# Evolution de la composition chimique des ruisseaux vosgiens : Analyse rétrospective et effet d'un amendement calco-magnésien

Nicolas Angeli

▶ **To cite this version:**

Nicolas Angeli. Evolution de la composition chimique des ruisseaux vosgiens : Analyse rétrospective et effet d'un amendement calco-magnésien. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10096 . tel-01754317

**HAL Id: tel-01754317**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754317**

Submitted on 30 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

UFR Sciences et Techniques de la matière et des procédés
Ecole Doctorale RP2E

**Thèse**

**Présentée pour l'obtention du titre de**

**Docteur en Géosciences de l'Université Henri Poincaré, Nancy I**

**par Nicolas ANGELI**

# Evolution de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. Analyse rétrospective et effet d'un amendement calco-magnésien.

**Soutenance publique prévue le 6 octobre 2006**

Composition du jury :

| | | |
|---|---|---|
| M. Olivier Atteia | Professeur, Institut EGID, Bordeaux | Rapporteur |
| M. Patrick Durand | Chargé de Recherche, INRA, Rennes | Rapporteur |
| M. Michel Jauzein | Professeur, UHP, Nancy | Examinateur |
| M. Christian France-Lanord | Directeur de Recherche, CNRS, Nancy | Examinateur |
| M. Etienne Dambrine | Directeur de Recherche, INRA, Nancy | Directeur de thèse |
| M. Jean-Pierre Boudot | Chargé de Recherche, CNRS, Nancy | Directeur de thèse |
| Mme. Claudine Richter | Ingénieur, ONF, Paris | Invitée |

INRA Institut National de la Recherche Agronomique — LIMOS — CNRS CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE — Office National des Forêts — lorraine conseil région

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

## RESUME

Ce travail repose sur une analyse historique et fonctionnelle des changements de composition des ruisseaux suite à l'évolution des polluants atmosphériques depuis cinquante ans et à un amendement expérimental total de bassin versant. L'analyse historique montre une acidification et une déminéralisation continue des eaux sur grès depuis 50 ans. Sur granites riches en minéraux altérables, l'acidité et la minéralisation des eaux ont diminué depuis 30 ans. Sur les granites à plagioclase qui fournissent une large proportion des eaux acides du massif, les eaux se sont déminéralisées depuis 20 ans, et les teneurs en Al ont baissé depuis dix ans, mais sans que le pH n'ait changé.

L'apport d'un mélange de dolomie/calcaire dolomitique, gypse et KCl a provoqué une augmentation brutale et durable des teneurs en Ca, Mg et du pH des eaux d'un bassin versant sur granite à plagioclase sodique. L'analyse de la dynamique du traceur chlorure montre que les eaux de sol alimentent rapidement les zones humides et le ruisseau, tandis qu'une faible fraction s'infiltre profondément dans l'arène.

Sur grès, mis à part un effet immédiat dans la crue suivant l'amendement, l'augmentation des concentrations en éléments issus de l'amendement est très faible. L'essentiel du chlorure apporté et du Ca et Mg solubilisés pénètre profondément dans les sols sableux perméables, sans atteindre le ruisseau. Un faisceau d'arguments isotopiques, hydrologiques et chimiques suggère que le temps de transfert de l'eau et des éléments minéraux de la surface des sols au ruisseau est de plusieurs décennies.

Ce travail permet de proposer une politique raisonnée de correction de l'acidité des eaux dans le massif vosgien.

Mots clés : acidification, restauration, hydrochimie, amendement, Vosges

## SUMMARY

Our work is based on (1) a functional analysis of a long term in the chemical composition of streams since fifty-years, (2) an experimental liming of catchments. The historical analysis showed an acidification and a continuous demineralization of water draining sandstone since fifty years. The acidity and the mineralization of streams draining granites rich on weatherable minerals have decreased since thirty years. In the area covered by granites rich in Na plagioclase, which is drained by many acid streams, mineralization has decreased since twenty years and Al concentration have decreased since ten years, without pH changes.
The experimental input of dolomite and dolomitic limestone, gypsum and KCl has caused a sudden and durable increase in Ca, Mg and pH in the stream of granitic catchment riche in sodium plagioclase. The dynamic of chloride showed a rapid contribution of soil waters to the humid area and stream, while a small fraction has infiltrated deeper into the soil.
On sandstone, except a direct effect during the flood following the liming, the increase of concentrations was very small. The majority of chloride, Ca and Mg are infiltrated deeper into the permeable sandy soils, without contributing directly to the stream flow. Hydrologic, isotopic, chemical arguments suggest that the mean residence time of water and mineral elements in catchment is of several decades
This work supports the scientific material for a reasoned politic of acidity correction of stream water in the Vosges mountains.

Key words: acidification, recovery, hydrochemistry, liming, Vosges mountains

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

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : Olivier Atteia et Patrick Durand, d'avoir manifesté leur intérêt pour mon travail en acceptant d'être rapporteur, Christian France-Lanord, pour m'avoir accueilli au CRPG et s'être rendu disponible pour quelques cogitations isotopiques, Michel Jauzein, pour avoir su trouver le temps pour des discussions hydrologiques passionnantes, et pour m'avoir mis le pied à l'étrier en maîtrise de géologie en me faisant découvrir la pédologie et l'interface pluridisciplinaire qui l'accompagne.

Un grand merci à Etienne. Pour avoir pris le risque de tenter cette aventure de 3 ans et des poussières avec moi, pour m'avoir écouté quand j'en avais besoin, pour m'avoir communiqué sa passion, son envie, et sa bonne humeur. Je me rends compte aujourd'hui à quel point j'ai grandi à ton contact, merci de m'avoir montré le chemin sans jamais m'y pousser de force. Je sais que ce n'est que la début et que le meilleur est à venir.

Merci à Jean-Pierre, parce qu'il m'a fait découvrir les Vosges par ces coins les plus magiques et les moins connus. Une bonne partie des 40000 km à travers les Vosges, je les ai fait avec toi, et quelle que soit la météo capricieuse. Je me rend compte que cette possibilité de m'aérer le cerveau régulièrement aura participé à mon équilibre durant ces quelques années.

Merci à Corinne Leyval et à Jacques Ranger de m'avoir accueilli chaleureusement dans leurs laboratoires et d'avoir su faire en sorte que je m'y sente toujours chez moi.

Merci à L'ONF, et plus particulièrement à Claudine Richter, à la Région Lorraine et à Philippe Honnert de la DRAF pour avoir soutenu ce projet de thèse d'un bout à l'autre.

Merci à Daniel Viville, pour le temps que tu m'as consacré ici, dans les Vosges, à Strasbourg, pour ta motivation toujours intacte et communicative, pour tes conseils toujours avisés, ton regard toujours enrichissant. C'est un véritable plaisir d'avoir pu travailler avec toi.

Merci également à François Guérold et Jean-Marc Baudoin, j'ai pris énormément de plaisir à travailler et échanger avec vous. Bien plus qu'une rencontre professionnelle, c'est un vrai plaisir humain que j'ai eu à discuter avec vous. Merci à tous les deux.

Merci à l'équipe ZZtope du CRPG pour m'avoir accueilli et facilité le travail lors de mes sessions strontium ou de mes urgences deutérium, particulièrement Laurie, Agnès, Catherine, Jean Carignan, Christiane, Nathalie et Caroline (merci de ta patience et de ton efficacité pleine de bonne humeur et de sourire, c'est un bonheur).

J'ai eu la chance de pouvoir voyager entre plusieurs « boutiques » durant cette thèse, de rencontrer plusieurs familles, de découvrir pleins d'êtres humains, avec leurs richesse et leur complexité. Un petit tour d'horizon.

**Les cycliens et les cycliennes :**

Ma Ziza, les milliers d'épines que tu m'as retiré m'ont évité de finir la thèse comme un sapin. Merci d'avoir toujours été attentive et de m'avoir protégé de bien des horreurs. Je te dois un bon paquet de chippos froides.

Stophe, tu auras fait tous les rôles : entraîneur, chauffeur, coursier, livreur et j'en oublie. J'ai jamais bien su si ça venait de nos racines, mais je me sens en famille avec toi. Et je sais qu'aujourd'hui, on voit l'avenir avec les mêmes yeux. Merci d'avoir été là.

Jj, on les a traînés nos marteaux toi et moi. Merci d'avoir été là et de ne jamais avoir envoyé boulé après ma quatorzième incursion de la journée. Une petite pensée émue pour les bonbecs disparus pour la Cosa Nostra, et promis quand je serais chef du monde, je glisserai un mot au FBI pour toi. En attendant, tu aimes les oranges ?

Marianne, parce que tu as toujours été là quand il fallait, au moment où j'avais besoin qu'on s'occupe de moi. Merci à toi. Même s'ils ne comprendront jamais pourquoi, ne lâche aucun de tes rêves.

Mon Gillou, parce que je suis aujourd'hui que c'est toi qui a inventé le rire. Et ça n'a pas de prix. Des chouilles, des chouffes, des chourires. Le super Gillette trois lames. Prends soin de toi.

Ma petite Carinette. Tu vas devoir me supporter maintenant. Pauvre de toi ! Heureusement que tu es là, quelques grammes de finesses dans ce monde de bûcheron. J'espère que tu t'habitueras à mon insupportabilité.

L'Ben, merci. De ton efficacité, de ta motivation, des tonnes de boulot que tu as abattu pour m'aider, des bornes faites ensemble, de ta disponibilité permanente pour les petites comme pour les grosses nécessitées. Bonne route à toi et une bise à Val et vos deux petits bouts.

Valérie, la petite brésilienne survitaminée, merci d'avoir été mon souffre douleur préféré et de ne jamais t'être rebellée de trop. Merci pour ce petit séjour parisien, et ces discussions d'avant-train. En espérant que la vie te simplifie enfin l'horizon.
La Dream Team, Loulou et Nono. Merci les gars, c'est bon parfois de pas ce prendre la tête. Et pour ça, y a pas de feignants ! Merci pour le gîte et le couvert, et maintenant c'est moi qui doit payer mon coup.
Théa, ma collègue de bureau, ma voisine de galère. Heureux d'avoir pu faire la route avec toi et d'avoir enrichi ton langage en horreurs argotiques françaises.

Merci à toute la famille, une petite liste cyclopéenne : la petite Marie (tes bruitages de Scratch d'entrée de bureau me manquent, « il est content là »), Serge (l'homme au millier de liqueurs), Nathalie (promis promis, je récupère tous les fantômes et je te rends tout tout), Jean-Marc (l'vosgien d'Mirecourt!), Bernd (merci pour tes remotivations et ta bonne humeur, et grâce à toi je suis pas sous les ponts de Paris), Manu (t'en passe quoi toi de la Constitution Européenne ?), Sitraka, Marie du fin fond de la Forêt, le gars Lamandé et sa guitare maison, Bruno, Carole, Marie-Pierre, Claude (un gros merci pour votre disponibilité permanente et vos relectures), Nicole (mon premier contact dans le labo, et un sourire tout de suite communicatif), Dodo (je t'aurais coûté un bas de caisse, tout ça pour un remake douteux de Manon des Sources), Pascal (pour toutes les petits et les gros coups de pouces, et ces heures passées à contempler le passeur pH), Séverine (la traaceuse folle du vendredi matin, « si si, 800 échantillons avant 17h, c'est jouable »), Jean-Pierre, Nadia, Laurent, Marie-Paule (merci pour le chocolat) Hassan, les deux terribles Jaja et Béa (surtout ne changez rien).

**Les limosiens et les limosiennes :**

Céline, ma massilienne, toi et moi ça commence à faire du chemin, et malgré toutes ces vagues, tu es encore là. Et je sais qu'on a encore beaucoup de chose à voir tous les deux.
Marie-Paule, tu m'as tellement écouté, et tu es encore si secrète. Mais je ne suis pas prêt de te lâcher comme ça, j'ai pas fini de t'embêter.
Zaz, tu sais à quel point je te respecte, et ta douceur aura été un régal pour moi pendant ces années souvent « under pressure ». On a encore quelques photos à faire en plus, non ?
Loic, heureux d'avoir pu échanger avec toi autour de ces nombreuses soirées et ballades, et de m'avoir enrichi en oiseaulogie (c'est comme ça qu'on dit je crois).

Mon copain Titi, j'aurais plutôt du te dessiner un sourire que t'écrire. Si tous les gens qui travaillent dans les labos avaient ta joie et ta force à relativiser, ce serait un bonheur complet. Surtout, change rien.
El Presidente del Gabon, Mister Moukoumi, ça commence à faire quelques kilomètres, je suis heureux de voir que toi aussi tu es arrivé au bout de ce premier chemin, toutes mes amitiés.
Ma petite sœur marocaine, ma Ouafae, je pense fort à toi, même si ça fait loin les USA, j'ai hâte de te revoir pour fêter joyeusement avec toi ton petit bout sur les pilouzes de la fac.
Gégé, parce que loin ou prêt tu as toujours été là pour m'écouter, et tous les moments passés avec toi ont toujours été pleins de bonheurs. Et je suis content parce qu'aujourd'hui, toi aussi tu nages dedans.
Babou, ça commence à faire un petit bout de route ensemble, et j'espère que la vie te promet pleins de moments magiques, bon vent à toi.
Ma Chanchan, ma Joe et Christine, mes trois mamans labos, merci les filles.
Les anciens, le Pierrot (je te promets que je vais leur mettre leur pâté à tes nains) et le Stéph (l'americano).

Merci à tous la team LiMos : Jeanne (félicitations pour ton mariage !!!), la petite Jeannette (tu es une vrai écorchée vive, comme on en trouve de moins en moins), Hervé (pleins de bisous à ta petite Eloise et à Nath', et merci pour les fous rires), Dom (merci pour les millions de services que tu m'as rendu, c plus une ardoise, c un roman fleuve....), Titanne (plus si tite que ça maintenant), Aurélie, Nadim, Stéphanie, Rami, Paul-Olivier, Manu, Estelle, Gilbert, Antoine, Ahmed et Kadria et leur petits minots, Roberto, Carole, Sylvie, Colette, Françoise et François. Un remerciement particulier à Christian et à Jacques, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir montré ce qu'était la passion de la recherche. Merci enfin à Denis, pour sa disponibilité, son efficacité et sa gentillesse.

**Les ensaiens et ensaiennes :**

Djé, mon vieux frère, le pote de toujours, celui qui fait la route avec moi. On a encore un peu de chemin, mais on fera de pauses pleines de Naruto, AOM, DSLZ. Si cette thèse se termine, c'est beaucoup grâce à toi.
Ma petite Marif, merci d'avoir été là tout le temps, tout le temps, tout le temps. Merci d'être toi sans retenue, avec toute la fragilité et la force qu'il y a dans ton dedans. Et dit à Bilou que Mani lui fait une bise.

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

Ma Ness, parce que 8 ans ça se fête. Pas ton âge, chtiote maline, mais le temps que tu me supportes. Je m'en rends compte à quel point tu as grandi plus vite que moi. Merci d'être toujours par là, pas loin, juste assez prêt. Et un petit becko à Valérie, Jérôme et Mika.
Petite Sandy, la palme du sourire qui désarme, sans aucun doute. J'ai pas encore tout, tout bien compris, mais je suis têtu, tu sais bien. Alors un jour tu m'expliqueras, hein, dit ? Merci de ta bonne humeur et de ta douceur.
Mister Olivier, el checkmaster of computer. Merci pour le squattage récurrent accepté, le hold-up de bière et de cahuètes. Et la note EDF. Je paye la Saint-Pierre !
Petite pensée pleine d'amitié pour Abdul et toute sa belle famille, les Sophiesssss, Geoffroy et Samira, pour les soirées passées ensemble.

Des remerciements pour ceux qui sont loin, mais qui sont toujours avec moi et qui participent à ce que je suis aujourd'hui : Séb, Réb, Romain, Charles, Gégé, Caroline, Ben, Hélène, Sabry, Audrey, Christelle, Tantely, Malika

Merci à Muse d'avoir soigné mes oreilles.

Et puis il y a ma famille. Celle de mon sang et de mes racines, celle qui fait en premier lieu ce que je suis aujourd'hui. Et le havre de paix qu'est et que sera toujours la maison familiale, terre d'asile toujours accueillante.
Je veux remercier mes parents, pour l'amour qu'ils me donnent, et l'éducation et les valeurs qu'ils m'ont transmis. Je pense également à ma petite sœur Clio et mon frère Yann, dont le soutien m'accompagne toujours. Je ne leur dis pas assez à tous, à quel point je les aime.

Enfin j'ai une pensée pour ceux qui sont partis : mes grand parents, Denis, M. Corti et M. Calvaruso.

Et puis parfois la magie s'empare de votre vie, et une petite Only One Lutine s'installe dans votre cœur pour ne plus en sortir. Merci ma Cyndie. D'être là, d'être toi, de voir loin avec moi.

# Plan de la thèse


**Remerciements** 3-8

**Plan** 9-11

**Introduction générale et objectifs**

**1. Evolution historique des eaux de source vosgiennes** 16-33

1.1 Bibliographie

1.1.1 Définitions et concepts

a) Acidité des écosystèmes 16-22

b) Acidification des écosystèmes 23-27

c) Conséquences environnementales 27-33

1.1.2 Premiers constats historiques et mesures politiques

a) Premières prises de consciences des effets de la pollution anthropique sur l'acidification des écosystèmes (1845-1971) 34-36

b) Protocoles et programmes internationaux 37-47

1.1.3 Evolution des polluants et dépôts atmosphériques

a) Contexte international 48-52

b) Contexte régional 53-54

1.1.4 Evolution hydrochimique des eaux de surfaces

a) Solutions de sols et sols 55

b) Sources, ruisseaux et lacs 56-62

1.2 Enjeux actuels et objectifs 63

1.3 Matériel et Méthodes

1.3.1 Contexte vosgien

a) Climat 64-66

b) Géologie 67-75

c) Sols 75-78

d) Forêts 79-81

e) Dépérissement et tempête 82-85

1.3.2 Comparaisons historiques ponctuelles

a) Choix et localisation 86-90

b) Caractéristiques environnementales 90-95

c) Méthodes analytiques 96-97

d) Méthodes statistiques 97-99

1.3.3 Séries temporelles

a) Choix des ruisseaux, localisations et périodes d'échantillonnages 100

b) Méthodes analytiques et harmonisation des données 101-130

c) Approches statistiques 131-132

1.4 Résultats de l'évolution historique des eaux vosgiennes

1.4.1 Comparaisons historiques ponctuelles 133-153

1.4.2 Séries chronologiques 153-155

1.4.3 Synthèse des résultats et discussion partielle 156-165

**ARTICLE 1** 166-196

**2. Essais de restauration forcée par amendement calcaire**

2.1 Amendements des écosystèmes 198-203

2.2 Objectifs et originalité de l'approche 204

2.3 Matériel et Méthodes

2.3.1 Critères de sélection des sites amendés 205-206

2.3.2 Choix et localisation des sites

a) Val de Senones : Vosges gréseuses 207-214

b) Cornimont : Vosges cristallines 215-221

2.3.3 Equipements et suivis de sites

a) Equipements 222

b) Prélèvements et analyses 222-227

2.3.4 Produits d'amendement 228-230

2.3.5 Méthodes statistiques 231

2.3.6 Méthodes calcul des flux 231

2.4 Réponses des eaux à l'amendement : Val de Senones

2.4.1 Précipitations et pluviolessivats 232-240

2.4.2 Sols et solutions de sols hors amendement 241

2.4.3 Solutions de sols après amendements 241-244

2.4.4 Ruisseaux 245-265

2.4.5 Flux et bilans de matière

a) Flux moyens annuels d'éléments dans les bassins pour 2004-2005 265-266

b) Bilans d'éléments exportés provenant de l'amendement 266-268

2.5 Réponses des eaux à l'amendement : Cornimont

2.5.1 Précipitations et pluviolessivats 269-271
2.5.2 Ruisseaux 272-283
2.5.3 Flux et bilans de matière
a) Flux moyens annuels d'éléments dans les bassins pour 2004-2005 284
b) Bilans d'éléments exportés provenant de l'amendement 285-286
2.6 Synthèse des résultats et discussion partielle 287-289

**3. Fonctionnement hydrologique des bassins versants**
3.1 Contribution d'une analyse hydrologique
3.1.1 Bilans hydrologiques 291
3.1.2 Réactivité comparée et analyses de crues 291-294
3.2 Contribution des traceurs chimiques 294-300
3.3 Contribution de traceurs isotopiques
3.3.1 Deutérium 300-305
3.3.2 Strontium
a) Caractéristiques générales 305-307
b) Méthodes analytiques et échantillonnage 307-310
c) Résultats 310-317
3.4 Synthèse partielle 317-319

Conclusions générales et Perspectives 321-326

Annexes
I Sites 328-333
II Cartes 334-367
III Données chimiques 368-383
IV Seuils 384-385
V Références bibliographiques 386-421
VI Articles de presse relative à l'opération d'amendement 422-437
VII Listes des figures et tableaux 438-454
VIII Posters 455-456
IX Deutérium 457-458

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis ces 30 dernières années, la communauté scientifique internationale a clairement démontré la surémission des polluants atmosphériques par l'ensemble des pays industrialisés de l'hémisphère nord, et les impacts néfastes des dépôts engendrés sur les écosystèmes terrestres et aquatiques à travers le monde entier. Ce constat effectué, de nombreuses décisions politiques ont été ratifiées et mises en ouvres afin de limiter fortement ces pollutions transfrontalières et les dégâts environnementaux qu'elles ont engendrés. Les questions scientifiques évoluent actuellement vers la compréhension des réactions des écosystèmes touchés par ces pollutions diffuses, et concernant notamment leur capacité à se restaurer naturellement et à éliminer les charges acides déposées et accumulées pendant plusieurs décades. Parallèlement à cela, de nombreux pays ont déjà opté pour une politique volontariste d'amendement afin de restaurer les sites les plus sévèrement touchés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Dans le massif des Vosges, de nombreuses études ponctuelles ou à long-terme réalisées dans les années 80 et 90 ont démontré la forte sensibilité des sols et des ruisseaux face à ces dépôts acides. Mais aucune étude historique ou spatiale intégrant la variabilité des sites naturels (géologie, pédologie, couverture forestière, précipitations) n'avait encore été réalisée à cette échelle. Des travaux récents se sont focalisés sur l'approche spatiale des facteurs de l'acidité et de la composition chimique des eaux. Compte tenu des travaux pionniers et abondants réalisés dans les Vosges, il convenait donc d'en faire le bilan et de hiérarchiser ces informations afin de valoriser le suivi des sites naturels vosgiens au sein des organismes nationaux et internationaux chargés de la qualité des eaux de surface. De plus, ces sites sensibles à l'acidité présentent une opportunité intéressante de tester l'effet d'amendements calcaires sur la qualité des sols et des eaux, et sur l'évolution des organismes vivants face à la restauration de leur habitat. Ces opérations, déjà courantes en Forêt Noire sur des stations similaires, sont encore inexistantes en France à l'échelle des bassins versants forestiers.

Le cadre défini par ce projet fédère différents partenaires scientifiques, politiques, techniques et financiers tels que l'ONF, la région Lorraine et le Conseil Général des Vosges, le centre INRA, l'Université Henri Poincaré, le CRPG-CNRS et l'ENGREF de Nancy, l'Université de Metz. Il s'intègre également dans un projet plus vaste de site atelier à travers la ZAM (Zone Atelier Moselle). Ce consortium scientifique vise à comprendre l'ensemble des paramètres

influençant la composition chimique des eaux de la Moselle afin de mieux gérer l'alimentation en eau potable des grandes agglomérations avales telles qu'Epinal, Nancy et Metz.

Le **premier objectif** de ce travail sera d'établir un bilan exhaustif de l'évolution de la qualité chimique des eaux amont dans les Vosges depuis les premières données disponibles (dès les années 50) jusqu'aux suivis continus mis en place ces dix dernières années. Dans le cadre d'approches spatiales déjà réalisées, la connaissance de l'évolution historique des eaux à l'échelle du massif vosgien, en intégrant l'ensemble des paramètres environnementaux disponibles, doit permettre de comprendre la réactivité des différents sites face aux bouleversements anthropiques et naturels des trente dernières années (dépôts acides, dépérissements, tempête).

Une fois ce cadre historique exploré, et en intégrant les facteurs naturels d'acidification définis lors des études précédentes, nous serons plus à même d'identifier les sites les plus touchés et/ou les moins propices à une restauration naturelle des eaux.

Ainsi, le **second objectif** sera de mesurer la réponse des eaux des sols et des ruisseaux, particulièrement touchés par l'acidification et peu susceptibles de se restaurer naturellement, à des opérations de remédiation par amendement calcaire effectués sur deux bassins versants.

Le choix des sites sera également réalisé en privilégiant des comportements hydrologiques contrastés, afin d'intégrer la dynamique de l'eau à la compréhension des mécanismes régissant la restauration naturelle ou forcée.

Le **troisième objectif** sera d'évaluer par un maximum d'approches indépendantes (chimique, isotopique, hydrologique, historique) les temps moyens de résidence de l'eau dans les bassins versants étudiés à travers leurs fonctionnements hydrologiques, ainsi qu'à cerner l'influence de ce facteur supposé primordial mais rarement connu, sur l'évolution de la qualité des eaux à moyen terme.

Ce travail de thèse se divisera donc en trois grands chapitres. Chacun des chapitres ayant pour but de répondre à un des objectifs définis ci-dessus. La succession des ces trois parties est représentative de la démarche scientifique adoptée au cours de cette étude. Elles peuvent être lues indépendamment, mais représentent chacune une étape de la démarche logique et graduelle adoptée lors de ce travail de thèse.

Le premier chapitre définit les concepts d'acidification des écosystèmes, et plus particulièrement des eaux de surface. Il se focalise ensuite sur les causes anthropiques de cette

acidification et concerne l'évolution historique des émissions et des dépôts atmosphériques ainsi que la chimie des eaux de surface. Il dresse ensuite un bilan de l'évolution de la qualité des eaux dans les Vosges depuis ces 50 dernières années, à partir de réechantillonnages de sites anciennement étudiés, et de suivis continus de certains ruisseaux depuis dix ans.

Le second chapitre traite de l'évolution de la qualité chimique et biologique de bassins versants amendés à travers la littérature, avant de se focaliser sur deux opérations d'amendements réalisées dans les Vosges en octobre 2003 sur deux bassins versants, un sur granite à Cornimont, l'autre sur grès vosgien dans le Val de Senones. La réponse des paramètres chimiques des eaux des sols et des ruisseaux avant, pendant et après ces opérations sera détaillée, ainsi que les différences de comportement des deux sites.

La troisième partie se focalisera sur la compréhension du fonctionnement hydrologique des bassins versants et sur le temps moyen de résidence des eaux et sur son influence sur les potentialités de restauration, naturelle ou forcée. Elle détaillera les différentes méthodes de mesures disponibles, puis les estimations obtenues sur les sites amendés, leurs implications et leur généralisation dans le cadre de l'étude des facteurs naturels aggravants de l'acidification.

Au premier chapitre sera annexé la publication réalisée et soumise à partir des résultats présentés.

La dernière partie de la thèse sera composée d'annexes où seront présentées les données non figurées dans les chapitres précédents (coordonnées des sites, données analytiques des eaux et es sols, articles de presse parus lors des opérations d'amendements…).

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

# Evolution historique des eaux de source vosgiennes

# 1. ANALYSE RETROSPECTIVE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEAUX VOSGIENS

## 1. 1 Bibliographie

### 1.1.1 Définition de l'acidité et concept d'acidification

Selon les compartiments de l'écosystème prospectés, plusieurs paramètres permettent de définir l'état d'acidité et la résistance du milieu face à l'acidification. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à la caractérisation de l'acidité des eaux (pluies, solutions libres des sols, ruisseaux) et des sols.

#### a) Acidité des écosystèmes

L'**acidité** *sensu stricto* d'un écosystème peut se définir comme étant sa concentration en protons de ses divers compartiments (eaux, sol...). Elle est mesurée par le pH ($-\log_{10}[H^+]$). Selon un sens plus large, les conséquences chimiques directes accompagnant un excès d'acidité, comme la pauvreté en cations alcalins et alcalino-terreux, ainsi que la présence en solution de certains métaux (Al, Fe, Mn...) peuvent être également mesurés pour estimer le degré d'acidité.

L'**acidité d'une eau** est définie par deux paramètres principaux :

- le **pH**. En solution, une eau est acide pour un pH < 7 et alcaline pour un pH > 7. La neutralité (pH = 7) est caractérisée par des concentrations en $H^+$ et $OH^-$ faibles et identiques de $10^{-7}$ mol.$L^{-1}$. Lorsque les concentrations en $H^+$ ou $OH^-$ augmentent, l'agressivité de l'eau devient plus forte (pH ≈ 1 pour les acides concentrés, et pH ≈14 pour la soude caustique). La diminution du pH résulte d'un apport d'acide dans une solution. Dans les eaux naturelles, le pH varie généralement entre 3 et 8.

- l'**alcalinité totale** ou **ANC** (Capacité à Neutraliser les Acides). Elle caractérise le pouvoir tampon d'une solution, c'est-à-dire la quantité maximale de protons neutralisable par la solution. D'un point de vue analytique, elle correspond à la quantité de protons ajoutés au

cours d'une titration par un acide fort jusqu'au point d'équivalence de l'acide présent dont le pKa est le plus bas ($-\log_{10}$ Ka, où Ka = constante d'acidité de l'acide). Lorsque tous les protons apportés ont été neutralisés, l'ANC devient nulle et le pouvoir tampon de la solution est minimum. L'ajout supplémentaire de protons provoquera alors une baisse directe et proportionnelle de pH.

Pour une eau de surface dont le pH est supérieur à 5,6 et en l'absence d'acides organiques, la composition chimique respecte l'égalité d'électroneutralité suivante, exprimée en équivalent :

$$NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + H^+ = OH^- + HCO_3^- + CO_3^{2-} + Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-} \quad (1)$$

$$(NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+) - (Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-}) = OH^- + HCO_3^- + CO_3^{2-} - H^+ \quad (2)$$

$$\text{Soit l'ANC totale} = OH^- + HCO_3^- + CO_3^{2-} - H^+ \quad (3)$$

L'alcalinité apparaît donc comme la différence entre la somme algébrique des équivalents des cations conjugués de bases fortes et des anions conjugués d'acides forts (Bourrié, 1978).
En l'absence de roche carbonatée, $H^+$, $HCO_3^-$ et $CO_3^{2-}$ proviennent principalement de la dissociation de l'acide carbonique $H_2CO_3$, lui-même alimenté par le CO2 dissous dans l'eau ($CO_{2\,(aq.)}$) : (4) et (5) (Stumm et Morgan, 1967)

$$H_2O + CO_{2\,(aq.)} \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]/HCO_3^- \; pK_A = 6{,}35 \text{ à } 25°C \quad (4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + H^+$$

$$HCO_3^-/CO_3^{2-} \; pK_A = 10{,}33 \text{ à } 25°C \quad (5)$$

$Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ et $Na^+$ proviennent de l'altération et de la dissolution des minéraux de sols et des roches, des processus d'échanges (adsorption/désorption), et des dépôts atmosphériques (marins, industries).
$Cl^-$ provient de la mer, mais aussi de certaines industries chimiques et alimentaires (potasse d'Alsace, mines de sel de Lorraine).
$NO_3^-$ et $SO_4^{2-}$ proviennent des dépôts atmosphériques d'origine marine ou continentale, de la minéralisation de la matière organique et de la dissolution de minéraux sulfatés lorsqu'ils en existent.

Pour une eau de surface dont le pH est inférieur à 5,6 et en présence d'acide organique, la composition chimique respecte l'égalité d'électroneutralité exprimée en équivalent :

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+} + NH_4^{+} + Al^{3+} + Al_n(OH)_m^{3n-m+} + H^{+} = HCO_3^{-} + RCOO^{-} + Cl^{-} + NO_3^{-} + SO_4^{2-} \quad (6)$$

$$(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+} + NH_4^{+} +) - (Cl^{-} + NO_3^{-} + SO_4^{2-}) = RCOO^{-} + HCO_3^{-} - Al^{3+} - Al_n(OH)_m^{3n-m+} - H^{+} \quad (7)$$

$$\text{Soit l'alcalinité} = RCOO^{-} + HCO_3^{-} - Al^{3+} - Al_n(OH)_m^{3n-m+} - H^{+} \quad (8)$$

Avec $RCOO^{-}$ (anion organique) + $H^{+}$ = RCOOH et $Al_n(OH)_m^{3n-m+}$ correspondant aux différents degrés d'hydroxylation de l'aluminium.

Le pH de l'eau est ici inférieur au pKa de l'équation (4) et la concentration en $HCO_3^{-}$ est donc négligeable (fonction de la $pCO_2$ de l'air). Les acides organiques présents couvrent une large gamme de pKa. Le pKa global de la solution intègre donc ces différents acides organiques. D'après Fillon-Guigues (1998) la densité moyenne des sites acides des acides organiques en solution varie en France de 5 à 10 $meq.g^{-1}$ de C, avec des pKa moyens proches de 4,5. Il convient donc dans ces cas là, d'ajouter aux mesures de pH et d'alcalinité des mesures d'anions organiques par l'intermédiaire du COD (Carbone Organique Dissous). Ce paramètre est d'autant plus important que des études nationales et internationales ont démontré son augmentation à l'échelle mondiale dans les eaux de surface avec les changements climatiques de ces 30 dernières années (Evans et al., 2005).

On peut mettre à profit les lois de l'électroneutralité pour obtenir l'ANC sans passer par une titration acide (Cantrell et al., 1990 ; Henriksen et al., 1992 ; Neal et al., 1999 ; Reuss et Johnson, 1986 ). Nous aborderons ces différents aspects et les questions liées au choix du mode de calcul et à sa fiabilité dans la partie 1.3.3.

La figure 1.1 suivante met en évidence la relation existant entre le pH et l'alcalinité titrée dans les eaux de Vosges à partir des données de plusieurs auteurs 2005 (données de Guérold, non publié ; Party, 1999 ; Probst et al. 1990 ; Tixier, 2005). Elle est mise en évidence dans les Vosges et les Ardennes depuis les travaux de Février et al., 1996 et Party et al., 1993. Tant que l'alcalinité est élevée, le pH diminue très lentement, les protons sont consommés par les accepteurs de protons (surtout $HCO_3^{-}$ à ce pH) (4) jusqu'à atteindre le pH de 6,35 ( pKa du couple $[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]//HCO_3^{-}$)où l'alcalinité est minimum. Au-delà, la baisse de pH est très

rapide puisque le pouvoir tampon de la solution est nul. L'alcalinité carbonatée n'incluse pas les concentrations en carbone alors que l'ANC incluse les accepteurs de protons de tous le système.

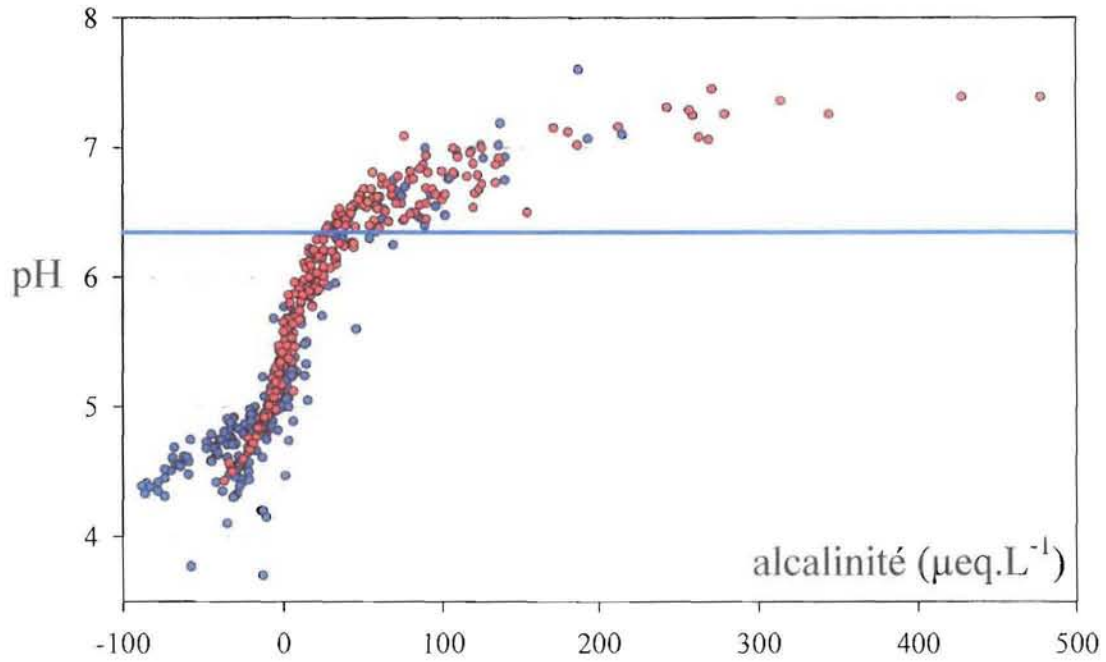



Figure 1.1 Relation entre le pH et l'alcalinité titrée dans plusieurs ruisseaux (n = 504) vosgiens sur granite entre 1988 et 2005 (cercles rouges : données Party, 1999 ; Probst et al., 1990 cercles bleus : Guérold, non publié ; Tixier, 2005).

L'**acidité d'un sol** est définie par trois paramètres principaux :

- le $\mathbf{pH_{eau}}$, soit, d'après Duchauffour (1995), la concentration en protons dans une suspension de sol dans l'eau (rapport pondéral 2,5 : 1), obtenue par dissociation partielle des groupes hydroxylés et protons échangeables des colloïdes organiques et minéraux. Les sols dont le $pH_{eau}$ est inférieur à 5,5 sont dits acides, ceux dont le $pH_{eau}$ est supérieur à 8 sont dits basiques ou alcalins, un $pH_{eau}$ entre 5,5 et 8 correspondant à un sol neutre. Pour tenir compte de l'ensemble des cations acides échangeables présents dans le sol (Al, Mn, Fe), on préférera le $\mathbf{pH_{KCl}}$ (ou $pH_{CaCl_2}$ à 0,01 M) à la place de l'eau. Tous les cations saturant le complexe d'échanges sont alors libérés en solution par échange avec $K^+$ (ou $Ca^{2+}$).

- afin de compléter cette caractérisation de l'acidité, on mesure la **capacité d'échanges totale (T ou CEC)** qui représente la quantité maximum de cations adsorbables par le sol. Elle respecte l'égalité suivante (Party, 1999) :

T = Charges permanentes [S + ($H^+$ + $Al^{3+}$)] + charges variables [fonction du pH] (9)

avec S = somme des cations alcalins et alcalino-terreux échangeables et charges variables = sites acides de surface.

On mesure également le **taux de saturation** ou **S/T** (en %). On peut donc relier les domaines d'acidité des sols cités plus loin avec le taux de saturation. Pour des $pH_{eau}$ compris entre 7 et 7,5, le complexe d'échange est saturé en cations alcalins et alcalino-terreux. Pour des $pH_{eau}$ compris entre 5 et 6, ces cations s'équilibrent avec les cations acides ($H^+$ et $Al^{3+}$). Enfin pour des $pH_{eau}$ compris entre 3,5 et 4, le complexe d'échange est fortement désaturé en bases et $H^+$ et $Al^{3+}$ sont les ions largement dominants. On pourra distinguer l'acidité organique forte issue des humus de type mor où les protons dominent et l'acidité minérale, plus faible, issue de l'altération des argiles où l'aluminium issu de l'altération des minéraux est l'ion dominant et où les pH restent supérieurs à 4. Deux sols de pH différents peuvent donc avoir des taux de saturations identiques. On retiendra ici le lien général entre pH et taux de saturation (Badeau et al., 1999 ; Duchaufour, 1983 ; Legros et al., 1987) pour un type d'horizon donné. Ceci est illustré par la figure 1.2.

Figure 1.2 Relation entre le pH et le taux de saturation en calcium du complexe d'échange (d'après Legros et al., 1997)

- l'**ANC** des sols ou **pouvoir tampon**, est une mesure théorique de la résistance de celui-ci à l'acidification. Elle provient essentiellement de la dissolution des minéraux riches en cations alcalins et alcalino-terreux. Les minéraux plus pauvres en ces cations ne neutralisent que partiellement l'acidité des sols et libèrent préférentiellement de l'aluminium.

ANC = S composant basiques – S composants d'acides forts (Party, 1999) (10)

ou d'après Van Breemen et al., 1984 :

$$ANC = 6[Al_2O_3] + 6[Fe_2O_3] + 2[FeO] + 4[MnO_2] + 2[CaO] + 2[MgO] + 2[Na_2O] + 2[K_2O] - 2[SO_3] - 2[P_2O_5] - [HCl] \quad (11)$$

Ce pouvoir tampon est donc soumis en permanence à l'apport de protons dans le sol, et définit donc en principe l'inertie du sol face à l'acidification. En pratique, ce concept fait abstraction des cinétiques de dissolution, ce qui affaiblit considérablement son utilité. Ulrich en 1983 a reporté les différents systèmes tampons majeurs présents dans les sols forestiers et susceptibles de limiter l'acidification selon l'état initial d'acidité du sol (Tableau 1.1). Différents pouvoirs tampons s'exercent donc successivement au fur et à mesure de la baisse du pH du sol.

| **pH** | **8.2 - 6.2** | **6.2 - 5.0** | **5.0 - 4.2** | **4.2 - 3.0** | **< 3.0** |
|---|---|---|---|---|---|
| systèmes tampon | dissolution des carbonates | mise en solution des ions alcalins et alcalino-terreux des silicates | échanges de cations et transformations des argiles | dissolution des composés de l'aluminium | mise en solution de fer |
| réactions | $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ | $CaAl_2Si_2O_8 + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | $n[AlOOH + 0.5\ H^+ + H_2O] \rightarrow [Al(OH)^{0.5+}_{2.5}]_n + 0.5nH_2O$ | $AlOOH + 3\ H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2H_2O$ | $FeOOH + 3\ H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$ |
| pouvoir tampon | 150 kmol $H^+$ par % de $CaCO_3$ $ha^{-1}.dm^{-1}$ | 25 kmol $H^+$ par % de silicate $ha^{-1}.dm^{-1}$ | 7 kmol $H^+$ par % d'argile $ha^{-1}.dm^{-1}$ | 150 kmol $H^+$ par % d'argile $ha^{-1}.dm^{-1}$ | |
| flux total admissible | > 2 kmol $H^+$ $ha^{-1}.an^{-1}$ | 0.2 - 2 kmol $H^+$ $ha^{-1}.an^{-1}$ | faible (2 kmol $H^+$ $ha^{-1}.an^{-1}$ ?) | important s'il y a $[Al(OH)^{0.5+}_{2.5}]_n$, sinon | > 2 kmol $H^+$ $ha^{-1}.an^{-1}$ |
| ions * dans la solution du sol | $Ca^{2+}$, $HCO_3^-$ | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $HCO_3^-$ en faible concentrations | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $[Al(OH)^{0.5+}_{2.5}]_n$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ | $Al^{3+}$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ | $Fe^{3+}$, $H^+$ |
| type d'humus | mull | mull et mull-moder | moder typique | moder-mor | mor |

Tableau 1.1 Systèmes tampons des sols forestiers d'après Ulrich, 1983. * = ions prédominants dans la solution du sol.

### b) Acidification des écosystèmes

L'évolution de l'acidité d'un milieu peut tendre soit vers une amélioration de cet état (alcalinisation) soit vers une aggravation, par augmentation de la concentration en protons et désaturation du complexe d'échange associé, à une mise en solution d'éléments nutritifs et/ou toxiques. On parlera alors d'**acidification**. Pour les eaux comme pour les sols, elle se définit par une baisse de l'ANC, une désaturation ou une déminéralisation, et une baisse du pH. Toute réaction susceptible de libérer des protons vers le sols ou les eaux constitue une acidification. Cette acidification sera d'autant plus rapide que ANC des sols ou de l'eau sera initialement faible.

Les équations ci-dessous résument les principales sources de protons pour les sols et les eaux de surface (Bonneau et Souchier, 1994). Elles intègrent les sources internes et externes à l'écosystème (Van Breemen et al., 1984).

**Nitrification** :

**- de $NO_X$** :

oxyde nitrique : $NO + O_3$ (ozone atmosphérique) $\rightarrow$ $NO_2 + O_2$ (12)

dioxyde d'azote : $NO_2 + ½\ H_2O + ¼O_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ (13)

oxydes d'azote : $NO_x + ¼\ (5\text{-}2x)O_2 + ½\ H_2O \rightarrow HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ (14)

**- de $NH_4$ :**

$NH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + NO_3^- + H_2O$ (15)

**- de $N_2$ :**

$N_2 + 5/2O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \rightarrow 2H^+ + 2NO_3^-$ (16)

**- de N organique :**

$R\text{-}NH_2 + 2O_2 \rightarrow R\text{-}OH + NO_3^- + H^+$ (17)

**Dissociation** :

**- du $CO_2$ :**

$H_2O + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + H^+$ $\quad CO_{2aq.} + H_2O/HCO_3^-\ pK_A=6,35$ (4)

$HCO_3^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + H^+$ $\quad HCO_3^-/CO_3^{2-}\ pK_A=10,3$ (5)

**- de $H_2O$ :**

$H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ (19)

**- d'acides organiques :**

acides organiques (ROOH) $\rightarrow R{=}O\text{-}O^- + H^+$ (20)

**- d'acides minéraux :**

acide chlorhydrique $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (21)

acide phosphorique $H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ (22)

acide sulfurique $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ (23)

dioxyde de soufre $SO_2 + H_2O$ (vapeur) $\rightarrow H_2SO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-$ (24)

acide nitrique $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ (25)

ammoniac $NH_3 + 2O_2 \rightarrow H^+ + NO_3^- + H_2O$ (26)

(même si l'ammoniac est une base, il reste un agent acidifiant une fois dans le sol)

**Oxydation :**

**-de $H_2S$ :**

$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (27)

**- de $SO_2$ :**

$SO_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (28)

**- de S organique :**

$R\text{-}SH + H_2O + 2O_2 \rightarrow R\text{-}OH + SO_4^{2-} + H^+$ (29)

**- de $Fe^{2+}$ :**

$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$ (30)

**- de FeS :**

$FeS + 9/4O_2 + 5/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+$ (31)

**Adsorption/désorption :**

**- adsorption de cations :**

$M^+$(M =cations) + $R{=}O\text{-}OH \rightarrow R{=}O\text{-}OM + H^+$ (32)

**- adsorption de $NH_4$ :**

$NH_4 + R\text{-}OH \rightarrow R\text{-}NH_2 + H_2O + H^+$ (33)

**- échanges cations/protons :**

$M^{n+}$ + nH-Ech (phase solide échangeuse) $\rightarrow$ M-Ech + $nH^+$ (34)

**- désorption de $SO_4^{2-}$ :**

Ech (phase solide échangeuse)- $SO_4^{2-} \rightarrow Ech - (OH)_2 + SO_4^{2-} + 2H^+$ (35)

**Autres :**

**- complexation d'ions métal :**

HL (L=ligand organique) + $M^+ \rightarrow ML + H^+$ (36)

**- minéralisation de P :**

$R\text{-}H_2PO_4 + H_2O \rightarrow R\text{-}OH + H_2PO_4^- + H^+$ (37)

**- néoformation :**

$M^{n+} + n / 2H_2O \rightarrow n / 2M_{2/n}O + nH^+$ (38)

En milieu drainé et aérobie, les principales **sources** de protons **internes à l'écosystème** dépendent des cycles de carbone et de l'azote :

- l'immobilisation des cations alcalins et alcalino-terreux dans la biomasse forestière est nécessaire à la nutrition végétale. Il en résulte une libération équivalente de protons dans les sols (32 et 33).
- le $CO_2$ produit par la respiration des organismes vivants du sol et de l'eau solubilise l'acide carbonique producteur principal de protons dans les sols neutres et alcalins (4).
- dans les sols acides à humus peu actifs (moder, mor), la production d'acides organiques par ces humus est la principale source de protons (20).
- lorsque les nitrates ne sont pas absorbés par la végétation mais drainés, la nitrification devient une source importante de protons (12 à 17)
- les phénomènes d'oxydation (27 à 31), d'adsorption/désorption (32 à 35), de complexation de métaux (36), de minéralisation (37) ou encore de néoformation de minéraux (38) peuvent également intervenir dans des conditions physico-chimiques particulières du milieu.

Les **sources externes à l'écosystème** sont principalement d'origine anthropique. Elles sont caractérisées pas la transformation photochimique des polluants atmosphériques relargués depuis le début de l'ère industrielle dans l'atmosphère en acides (21 à 26) à l'origine des « pluies acides ». Les principaux émetteurs de polluants sont actuellement les industries pétrolières, les centrales électriques thermiques, les industries chimiques, agro-alimentaires, métallurgiques, sidérurgiques et papetières mais aussi les transports fluviaux, routiers et aériens (diesels catalysés ou non), l'élevage, l'agriculture et la sylviculture, le chauffage domestique (Secten/CITEPA, 2005). Nous reviendrons dans la partie 1.1.3 sur l'évolution de ces polluants atmosphériques depuis le début du siècle.

Les acides ainsi générés se déposent alors sous plusieurs formes (dépôts humides comme la pluie et le neige, dépôts secs comme les gaz, les poussières et les aérosols, dépôts occultes comme le brouillard et la rosée) (Dambrine et al., 1994 ; Urich et al., 1993).

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

Plusieurs facteurs aggravants d'origine naturelle ou anthropique viennent amplifier les phénomènes d'acidification :

**(i) géologie :** la pauvreté en minéraux altérables de certaines roches (grès, gneiss, granites) favorise la formation de sols pauvres en cations alcalins et alcalino-terreux (ANC et S/T faibles), peu résistants à l'acidification. En France, ces zones géologiques sensibles sont situées dans les Ardennes, le nord, l'ouest et le centre des Vosges, le Bassin parisien, les Landes de Gascogne, l'est du Massif Central (Party, 1999).

**(ii) climat :** les fortes pluies favorisent le drainage des cations des sols vers les ruisseaux. Les faibles températures ralentissent la dégradation biologique de la matière organique et favorisent la production d'acides organiques. De plus, elle favorise la dégradation des racines et, en cascade, les difficultés de prélèvement pour l'arbre et le stress hydrique limite alors la photosynthèse, l'accroissement du feuillage, le développement de l'arbre, le sensibilisant ainsi aux parasites. Les fortes pluies d'orages comme les fontes brutales des manteaux neigeux accentuent le drainage des cations et la dispersion des polluants et provoquent des stress acides importants dans les sols et les cours d'eaux. Enfin, aux altitudes élevées se cumulent plusieurs facteurs (réserve utile en eau faible, sols parfois appauvris par érosion, températures bases, pluviométries élevées, dépôts atmosphériques élevés liés à l'exposition des crêtes et à la fréquence des brouillard acides persistants).

**(iii) essences et activités forestières :** En plus du fait que l'arbre consomme au cours de sa vie plus de cations que d'anions, les peuplements âgés favorisent l'acidification. Les résineux avec leur feuillage pérenne (plus grande interception des polluants atmosphériques) et leur litière acidifiante favorisent aussi ce processus. La dégradation seulement partielle des litières entraîne la production d'un humus plus riche en acides organiques. Enfin les champignons, bactéries, racines et autres êtres vivants produisent des acides organiques. La surexploitation des forêts entre le Moyen Age et la révolution industrielle et l'utilisation intensive des ressources végétales (bois de chauffage en taillis de courte révolution, bois d'oeuvre coupé souvent illégalement, litière utilisée pour l'élevage, strate herbacée pâturée, coupes à blanc) ont eu pour conséquences l'exportation de cations et l'appauvrissement des sols. Pour plusieurs espèces d'arbres l'immobilisation des éléments nutritifs est proportionnelle à la biomasse du tronc produite (Augusto et al., 2000). Ceci confirme l'impact des exportations

massives de bois. Si les éléments exportés sont supérieurs aux apports (altération minérale, apports atmosphériques) le taux de saturation décroît et le sol s'acidifie. Les plantations massives de résineux favorisent généralement l'acidification d'une part à cause de leur importante surface foliaire pérenne qui filtre la basse atmosphère et concentre les dépôts atmosphériques avant leur entraînement vers le sol et les ruisseaux, d'autre part parce que leur système racinaire et leur litière ont un effet acidifiant sur les eaux de surface. Enfin les coupes à blancs favorisent souvent une augmentation de la nitrification nette e un drainage des éléments présents à la surface du sol vers les ruisseaux (Didon-Lescot et al., 1998). C'est pourquoi l'ONF préconise depuis quelques années de nouvelles règles de sylviculture, limitant les coupes à blanc, et les rotations trop intenses, et préconisant les peuplements mixtes (Rameau, 1999).

**(iv) conditions stationnelles :** la proximité de grands centres urbains ou industriels favorisent les dépôts acides. De même que les altitudes importantes augmentent l'exposition aux vents, à la pluie et aux brouillards.

**(v) changements climatiques :** Ils sont à l'origine d'une aggravation de l'acidification des écosystèmes, mais aussi influencés par l'acidification plus globale à l'échelle de notre planète (voir paragraphe suivant). Ils favorisent la production forestière (Ichiaa et al., 2005 ; Kanga et al., 2006 ; Kellomäki et Kolström, 1994 ; Rathgeber et al., 2003) et la consommation d'éléments nutritifs et accroissent le taux de minéralisation et de nitrification dans les sols (Sulkava et Huhta, 2003), sources importantes de production de protons.

### c) Conséquences environnementales

#### (i) Impact sur le climat

Le dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre, est en partie relargué dans l'atmosphère par acidification du calcaire (marin, **terrestre, Orr et al., 2005),** participant ainsi au réchauffement climatique comme l'illustre l'équation (39) ci-dessous :

$$2H^+ + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (39)$$

#### (ii) Impacts sur les sols

Les processus pédogénétiques sont amplifiés (acidolyse, complexolyse, décarbonatation, podzolisation), avec un lessivage des nutriments des sols vers les eaux de surface, conduisant

à un appauvrissement progressif des sols, avec des conséquences directes sur la nutrition des végétaux et des organismes vivants du sol (Prietzel et al., 2004). De plus, la mise en solution de métaux toxiques (aluminium, nickel, cadmium) accentue encore la nocivité des sols pour les organismes vivants.

On note également un ralentissement de la dégradation de la matière organique dans les sols et les cours d'eaux : la nécromasse végétale apportée au réseau trophique, habituellement dégradée par une microflore bactério-fongique et des macroinvertébrés déchiqueteurs et détritivores, très sensibles aux stress acides n'est plus dégradée correctement.

**(iii) Impacts sur les forêts**

Les effets peuvent être directe par destruction des tissus végétaux lorsque les précipitations sont acides, ou par nécrose des tissus racinaires dans les sols acides. En effet l'aluminium en excès inhibe la croissance des racines, gêne l'absorption des cations et limite l'alimentation hydrique des arbres (Boudot et al., 1993 ; Huetterman et Ulrich, 1994), ralentissant la croissance des peuplements (figure 1.3 d'après Sverdrup et Warfvinge, 1993). De plus la structure des résineux accentue le contact des arbres avec les dépôts acides. Les protons déposés s'échangent au niveau du feuillage avec les cations alcalins et alcalino-terreux des feuilles. Bien que cette récretion ne provoque pas de dommages directs sur les feuilles, cette acidité est intégralement retransmise au sol qui s'acidifie d'autant plus que les dépôts acides sur le feuillage sont importants (Bonneau, 1993 ; Landmann, 1992).

Les causes les plus nombreuses sont toutefois indirectes : les stress nutritionnels liés aux carences en Ca et surtout Mg et les stress liés à la présence d'éléments toxiques rendent les arbres plus sensibles aux phénomènes naturels (vents et stress hydrique en période de sécheresse) comme illustré figure 1.4.

La conjonction des stress acides, climatiques et parasitaires est à l'origine du dépérissement forestier. C'est un phénomène inhabituel de perte de vitalité des arbres qui se traduit par un jaunissement et une perte anormale de feuillage des résineux (branches desséchées), une perte de vitalité et ralentissement de la croissance **(Landmann et al., 1995a, 1995b)**. voir paragraphe 1.3.1

Enfin les dépôts importants d'azote favorisent le développement de flores nitrophile et acidophile en défaveur des espèces acido-sensibles. On constate alors une érosion progressive de la biodiversité végétale.

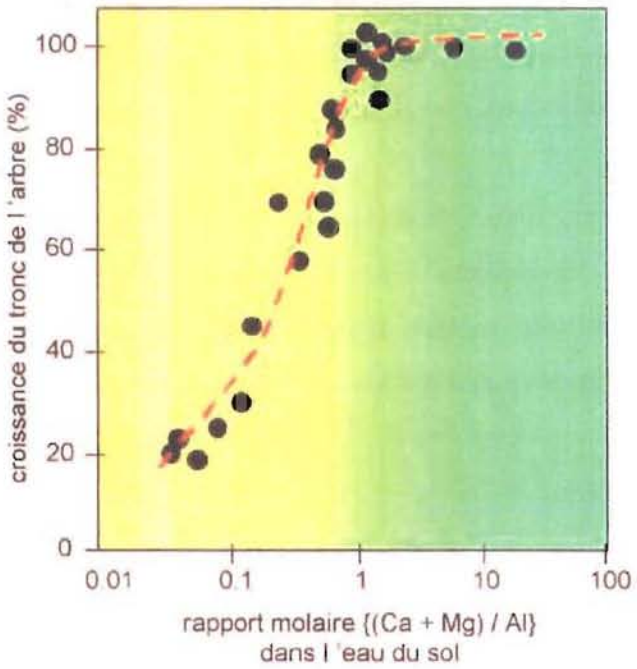



Figure 1.3 Réduction de la croissance des arbres avec les fortes teneurs en aluminium dans les sols (d'après Sverdrup et Warfvinge, 1993).

Figure 1.4 Différents stades de mortalité des arbres dans les forêts d'Europe Centrale. Ceci est la conséquence directe des dépôts d'acides sur les feuillages et des conséquences environnementales associées.

### (iv) Impacts sur les eaux de surface

L'impact de l'acidification sur les eaux de surface est au cœur des enjeux scientifiques et écologiques actuels.

Après avoir constaté l'acidification des eaux de surface dans les années 1970 (Driscoll et al., 1998 ; Likens et al., 1996 ; Odén, 1968), les efforts réalisés pour réduire les émissions et

dépôts polluants ont eu pour conséquence première une déminéralisation généralisée des eaux de surface et conjointe aux anions d'acides forts et aux cations alcalins et alcalino-terreux. Cette déminéralisation ne s'accompagne pas toujours d'une amélioration du pH et de l'ANC des eaux concernées L'évolution de la qualité des eaux de surface sera développée plus avant dans la partie 1.1.4

Même les océans, longtemps considérés comme trop vastes pour être affectés par l'acidification montrent une baisse de pH ces dernières années, remettant en cause leur capacité à tamponner les dépôts acides des siècles passés et surtout à venir. Cette acidification est surtout due à la forte augmentation du taux de $CO_2$ et son hydrolyse dans les eaux de mers qui favorise l'augmentation des concentrations en protons, et non aux dépôts acides directs sur les océans. De plus des variations de pH, même minimes, risquent d'avoir des conséquences désastreuses sur des écosystèmes stables, mais très sensibles aux variations de la qualité de l'eau (Orr et al., 2005).

Comme pour les sols, ceux sont les conséquences indirectes sur les organismes vivants qui sont les plus inquiétantes lors de l'acidification des eaux, même saisonnière.

**(v) Impacts sur les organismes vivants**

Les organismes vivants dépendent directement de la qualité des écosystèmes qui les hébergent. On connaît l'impact important de l'acidification sur les organismes vivants à travers différentes synthèses (Muinz, 1991 ; Ravera, 1987 ; Tixier, 2005)

Voici une liste non exhaustive des conséquences biologiques de l'acidification :

- réduction de l'activité et de la reproduction des algues photosynthétiques, base de la chaîne alimentaire des écosystèmes aquatiques ;
- effets délétères sur les microorganismes bactériens et fongiques du sol (Pennanen et al., 1998), les microorganismes phytoplanctoniques (Stokes, 1986) et zooplanctoniques (Brett, 1989) ;
- érosion de la biodiversité dès que les pH des eaux de surface chutent en dessous de 6,5 ; on constate une diminution brutale (espèces et densité des individus) jusqu'à 70% de certains macroinvertébrés aquatiques (mollusques, crustacés, éphéméroptères) ou progressive dans d'autres cas (plécoptères, trichoptères, diptères et coléoptères). Tous les groupes fonctionnels sont touchés (déchiqueteurs, collecteurs, filtreurs, prédateurs, racleurs de substrat…) (Dangles et al., 2004 ; Guérold et al., 1997).

Les macroinvertébrés terrestres sont également touchés (Carcamo et Parkinson, 2001).

- les carences en Ca se répercutent directement sur les populations de gastéropodes (coquilles fragilisées) et de certains oiseaux (pattes et œufs fragilisées).
- l'acidification des océans constatée récemment suite à l'augmentation des taux de $CO_2$ dans l'atmosphère pourrait avoir des conséquences dans le siècle à venir sur les nombreuses espèces à test calcaire vivant dans les eaux marines (Orr et al., 2005)
- l'aluminium présent en solution pour les pH inférieurs à 5,5 provoque, l'excès de protons et les carences en Ca, des dysfonctionnements de la régulation ionique des poissons avec un taux de mortalité très élevé. La sensibilité la plus forte est d'abord liée à l'aluminium avant les protons pour les poissons. Les protons et l'aluminium touche principalement les branchies, responsables de l'équilibre hydrique et salin du poisson en plus de l'alimentation en oxygène. Ils accélèrent le fonctionnement des pompes ioniques augmentant le fuite de Na et Cl de l'organisme sans compensation suffisante, provoquant des réactions physiologique en cascade. Dès que les concentrations en Na et Cl chutent sous 30% des concentrations normales dans le sang du poisson, il s'en suit une dilution ionique du plasma : les ions s'échappent plus rapidement du plasma que du sang et des cellules musculaires, une compensation osmotique de l'eau du plasma vers les cellules se met en place, avec une chute de 30% du volume du plasma. Les cellules sanguines enflent jusqu'à doubler la viscosité sanguine, le coeur n'arrive plus à faire circuler le sang correctement, le manque d'oxygénation s'accentue entraînant la mort par blocage circulatoire. (Bulger, 2001)

Ce seuil de toxicité aluminique chez les populations piscicoles est illustré par la figure 1.5 issues des travaux de Probst et al., 1990. Dans les Vosges, la truite fario disparaît pour des pH inférieurs à 5,5 et des concentrations en aluminium supérieures à 200 $\mu g.L^{-1}$.

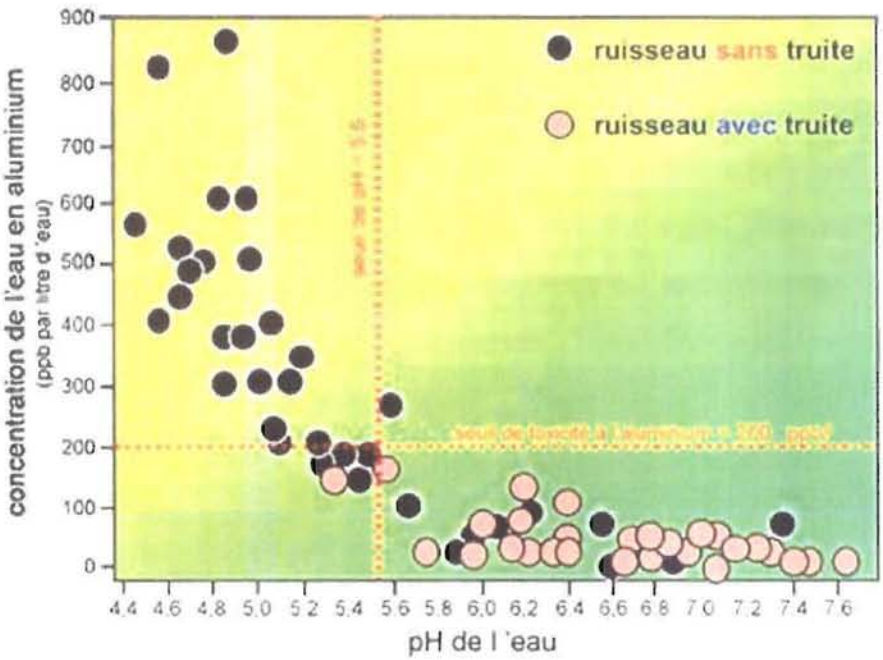



Figure 1.5 Relation entre pH/ aluminium total dissous et la présence des truites fario dans les eaux de ruisseaux des Vosges à 2 périodes de prélèvement (étiage et fonte des neiges, d'après Probst et al., 1990)

Chez l'homme il existe dans les cas extrêmes des risques directs sur la santé, liés aux problèmes des brouillards acides (smogs acides) pour les personnes les plus fragiles (enfants, personnes âgées et problèmes respiratoires). Ces phénomènes, très présents au milieu du siècle dernier dans les grandes villes sont maintenant moins répandus dans les pays développés de l'hémisphère nord. Il existe également des risques indirects liés à la toxicité chronique de certains métaux relargués lorsque les eaux potables du réseau de distribution sont trop acides. Il a été démontré que des éléments tels que l'aluminium (valeur seuil CEE potabilité < 200 $\mu g.L^{-1}$) et le plomb (valeur seuil CEE potabilité < 50 $\mu g.L^{-1}$) pouvaient être solubilisés par les eaux acides dans les vielles canalisations. Ainsi **Dambrine et al. (1999)** ont détecté dans les eaux de consommations de certaines régions des Vosges des concentrations en Pb de 5000 $\mu g.L^{-1}$, soit 100 fois le seuil de potabilité admis. La forte diminution du nombre de cas de saturnisme depuis les années 80 observée depuis le remplacement progressif des anciennes conduites en plomb atteste de ces phénomènes de contamination des eaux.

**( vi) Impact sur les constructions**

Les dépôts acides provoquent la dissolution des constructions calcaires (maisons, ponts, routes, sculptures) et la corrosion des surfaces métalliques. Une importante érosion chimique a par exemple été constatée au Parthénon et au Colisée (autours desquelles la circulation a été interdite), sur les décorations de la cathédrale de Strasbourg, ou encore sur le château de Herten en Allemagne (figure 1.6). Par ailleurs les corrosions des voies de chemins de fer tchèques du fait des dépôts acides a fait que les vitesses ont dû être limitées.

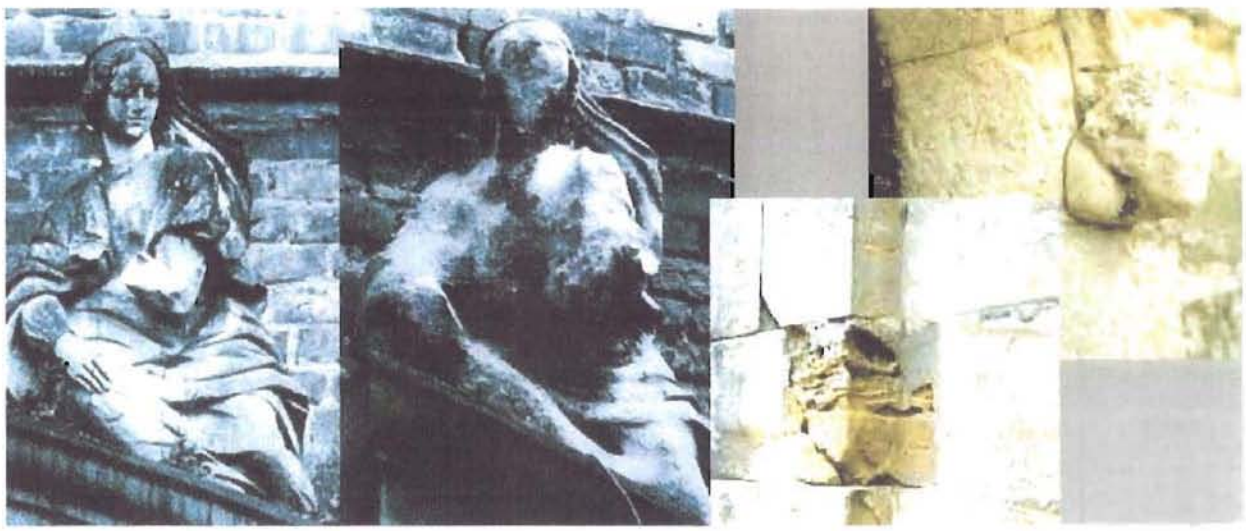


Figure 1.6 Effets des dépôts acides sur une des statues du château de Herten en Allemagne. La photo de gauche a été prise il y a 60 ans, celle au centre, il y a 5 ans.

### 1.1.2 Premiers constats historiques et mesures politiques

#### a) Premières prises de conscience des effets de la pollution anthropique sur l'acidification des écosystèmes (1845-1971)

En 1845, le pharmacien Ducros utilise pour la première fois le terme de « pluie acide » en étudiant la grêle acidifiée par l'acide nitrique formé naturellement par des décharges électriques lors d'un orage en France (Gorham, 1998 ; Menz et Seip, 2004).

En 1852, Barral présente les premières mesures de dépôts obtenues à Paris en France. Boussingault se focalise en 1858 sur les teneurs en nitrates des pluies, des brouillards et de la rosée dans les Vosges. Il faut attendre 1876 pour voir la mise en place des premiers suivis à long terme d'ammonium dans les dépôts humides par Albert-Levy de 1876 à 1907 (Ulrich et al., 1993).

Entre 1873 et 1955, plusieurs grands centres d'activité ou urbains d'Europe et d'Amérique du Nord (Londres, Glasgow, Los Angeles, New York, Vallée de la Meuse en Belgique) subissent des périodes de smog (smoke and fog : brouillard et fumée) durables et de fortes pollutions ($SO_2$ et particules) (Heidron, 1979 ; Menz et Seip, 2004). Cette pollution était directement imputable aux activités industrielles de ces grandes agglomérations. Le bilan humain s'élèvera à plusieurs milliers de morts, avec, pour mémoire, près de 4000 décès lors du dramatique « London Killer Smog » de 1952. Les premières législations nationales visant à combattre ces phénomènes verront alors le jour.

Figures 1.7 Smog à New York en 1963.

En 1949, Cauer décrit la formation de brouillards acides en montagne à proximité de zones fortement industrialisées en Allemagne. Des phénomènes similaires sont décrits par Houghton (1955) dans les montagnes de la Nouvelle-Angleterre. Parallèlement à ces dégradations locales de la qualité de l'air, Gorham (1955, 1958 a, b, 1998) et Mackereth (1957) constatent pour la première fois l'influence des dépôts acides sur le pH des lacs de l'English Lakes District et sur les plantes aquatiques (Gorham 1998). Danneving, en 1959, décrit les mêmes effets sur les poissons dans les eaux norvégiennes. Enfin la publication des travaux de Odén (1967, 1968) sur l'acidification des lacs en Suède donne une dimension internationale aux problèmes des dépôts acides. Il met en avant pour la première fois, l'influence des pollutions transfrontalières issues de l'Europe centrale et du Royaume-Uni sur les ruisseaux, les lacs, les sols et les organismes vivants. Ses travaux ont été particulièrement influant lors de la première conférence des Nations Unies sur l'Environnement à Stockholm en 1972.

Les années suivantes, de nombreux travaux démontrèrent que les polluants atmosphériques pouvaient endommager des lieux situés à des centaines de kilomètres de leur point d'émission.

Rétrospectivement, plusieurs études ont permis de mieux percevoir ces phénomènes de pollutions transfrontalières. Citons comme exemple les études réalisées au Groenland sur des carottages de neige (Neftel et al., 1985) et des noyaux de glace (Mayewski et al., 1986) qui ont mis en évidence une forte augmentation des dépôts de sulfates et de nitrates depuis 1870. Il faut ainsi noter que les concentrations annuelles ont triplé en un siècle (1870-1970) pour les sulfates et les nitrates (de 30 à 90 ng/g de glace), avec une légère baisse entre les deux guerres mondiales. (figure 1.8)

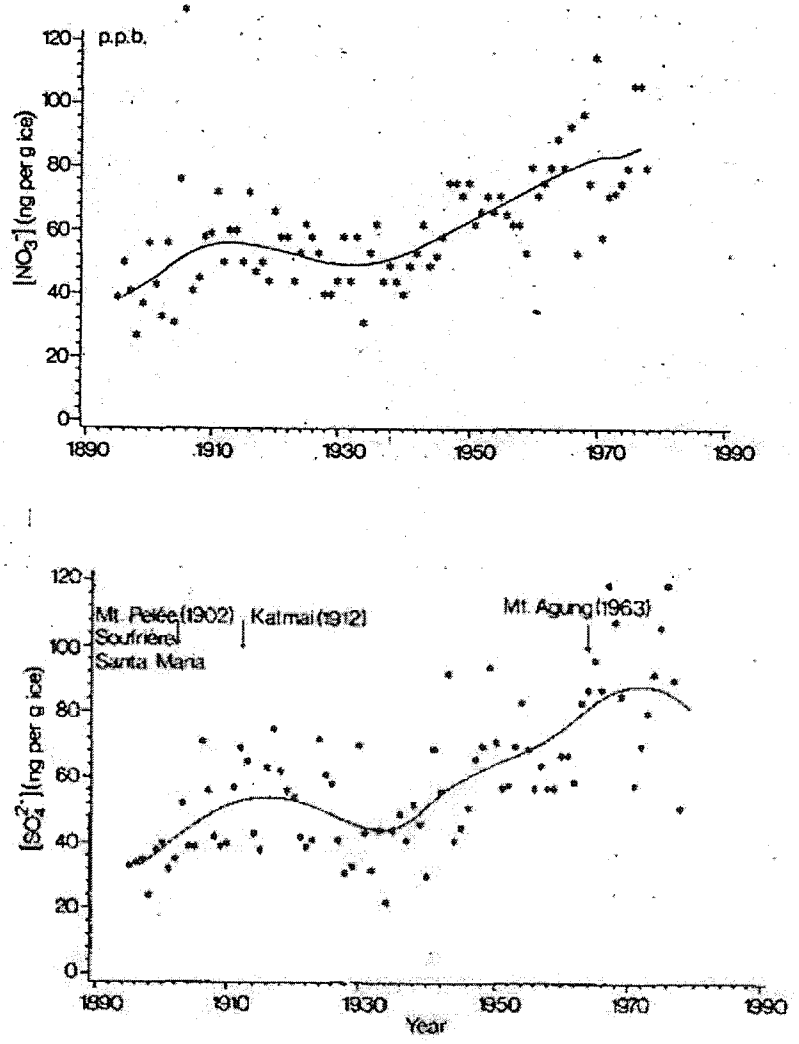



Figure 1.8 Evolution des concentrations en $NO_3$ et $SO_4$ dans les noyaux de glaces du sud du Groenland (Neftel et al., 1985). Les concentrations sont en ng/g de glace. Les grandes éruptions volcaniques sont indiquées par des flèches.

Une étude similaire réalisée en Suisse sur un glacier alpin (Döscher et al., 1995) aboutit à des conclusions proches avec des dépôts de sulfates multipliés par 4 sur la même échelle de temps, et des dépôts de chlorures globalement constant sur un siècle.

### b) Historique des textes fondamentaux de lutte contre la pollution atmosphérique et l'acidification

#### (i) Protocoles internationaux

**Stockholm 1972** : Conférence des Nations Unies sur l'Environnement (*United Nations Conference on the Human Environment* )

Cette déclaration est le premier ciment fédérant les échelles politiques et scientifiques en terme de protection environnementale. Ce texte est le précurseur de la plupart des lois sur la préservation de notre environnement ayant cours actuellement. Il met en avant le fait que « *la protection et l'amélioration de l'environnement est une question d'importance majeure* (...) *elle correspond au voeu ardent des peuples du monde entier, et constitue un devoir pour tous les gouvernements* ». Il reconnaît officiellement « *des niveaux dangereux de pollution de l'eau, de l'air, de la terre et des êtres vivants ; des perturbations profondes et regrettables de l'équilibre écologique de la biosphère* » et engage la responsabilité des autorités locales et des gouvernements dans le but de « *préserver et améliorer l'environnement, dans l'intérêt des peuples et des générations futures* ».
A travers 26 principes fondamentaux, cette déclaration encourage la gestion de tous les compartiments de l'écosystème, la limitation voir l'interruption des rejets de matières toxiques, ainsi qu'une véritable politique environnementale internationale coopérative, financée, avec un pouvoir décisionnel et répressif. Elle incite enfin à « *la recherche scientifique et aux activités de mise au point technique, dans le contexte des problèmes d'environnement* » ainsi qu'à « *faciliter la libre circulation des informations les plus récentes et le transfert des données d'expérience* ».

Cette première prise de conscience internationale sera confirmée par plusieurs études scientifiques en Europe et en Amérique du Nord qui aboutiront en 1979 à la Convention de Genève.

**Genève 1979** : Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution : CLRTAP* )

Cette convention fut signée en 1979, dans le cadre de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEE - NU). Elle est appliquée depuis 1983.

Elle définit la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance comme « *une pollution atmosphérique dont la source physique est comprise* (...) *dans une zone soumise à la juridiction nationale d'un Etat et qui exerce des effets dommageables dans une zone soumise à la juridiction d'un autre Etat à une distance telle qu'il n'est généralement pas possible de distinguer les apports des sources individuelles ou groupes de sources d'émissions* ».

Elle reprend les bases posées à Stockholm en établissant un vaste cadre d'action coopérative ayant trait à cette pollution atmosphérique ainsi qu'un processus pour la négociation de mesures de réduction de certains polluants atmosphériques dans le cadre de protocoles successifs.

Elle définit également les EMEP : Programme concertés de surveillance et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe repris par le protocole suivant en 1984. Ce programme regroupe encore actuellement l'ensemble des recherches sur les polluants, leur cartographie, leur évolution, leurs effets sur la santé et l'environnement.

Cette convention fédéraient déjà à l'époque 32 pays, dont la plupart des pays industrialisés (Etats-Unis, Canada, Russie, Pays de l'Est et la plupart des états européens). Elle compte, 26 ans après, 49 membres (nouvelles républiques issues de l'ex-Yougoslavie et de l'éclatement du bloc soviétique). La convention a été la première entente internationale à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux et de santé causés par le mouvement transfrontalier des polluants atmosphériques et le besoin de solutions à l'échelle des continents.

De plus elle a permis une coopération étroite entre scientifiques et décideurs, ainsi qu'une approche flexible des pollutions atmosphériques à travers le concept de « charge critique » : puisque les impacts des diverses émissions étaient différents, les contributions relatives des différents pays seraient adaptées et différentes.

Elle est à l'origine de nombreuses lois environnementales au niveau international et reste un support essentiel pour le contrôle et la réduction de la pollution transfrontalière de l'air ayant un impact sur la santé humaine et l'environnement.

Huit protocoles d'extension ont suivi cette première convention :

**Genève 1984** : Protocole sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif au financement à long terme du Programme concerté de surveillance continue et

d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe (EMEP) (*Protocol on Long-term Financing of the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP)*)

Ce protocole entra en action en 1988. Il définit principalement le cadre financier de l'EMEP afin d'en assurer la pérennité. L'EMEP a pour objectifs l'étude des émissions de $SO_2$, $NO_x$ et d'un certain nombre d'autres polluants atmosphériques, la mesure de la qualité de l'air et des précipitations et la modélisation de la dispersion atmosphérique des polluants. Il répartit la charge financière entre les différents cosignataires, principalement les pays européens.
Actuellement, il existe près d'une centaine de stations de surveillance à travers l'Europe, financées par ce programme.

**Helsinki 1985** : Protocole relatif à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif à la réduction des émissions de soufre ou de leurs flux transfrontaliers d'au moins 30% (*Protocol on the Reduction of Sulphur Emissions or their Transboundary Fluxes by at least 30 per cent* )

Ce protocole est en action depuis 1987. 21 pays ont signé cet accord visant à réduire « *leurs émissions annuelles nationales de soufre ou leurs flux transfrontaliers d'au moins 30 % aussitôt que possible et au plus tard d'ici 1993, en prenant les niveaux de 1980 comme base de calcul des réductions* ».
En effet, il était nettement acquis que ces émissions issues de la combustion des ressources fossiles en vue de produire de l'énergie étaient à l'origine de l'acidification des « *forêts, des sols et des eaux,* (...) *des matériaux* ». Ceci n'étant qu'un objectif minimum, 11 pays réduisirent ces émissions de 60 % pour la date butoir, si bien qu'un second protocole fut établit en 1994 à Oslo.

**Sofia 1988** : Protocole sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif à la lutte contre les émissions d'oxydes d'azote ou de leurs flux transfrontaliers (*Protocol concerning the Control of Emissions of Nitrogen Oxides or their Transboundary Fluxes*)

Ce protocole est en action depuis 1991. Son objectif principal est la prise de « *mesures efficaces pour maîtriser et/ou réduire les émissions annuelles nationales d'oxydes d'azote ou*

*de leurs flux transfrontaliers* » afin que celles-ci soient à la fin de l'année 1994 aux mêmes niveaux d'émissions en 1987. Même si ce protocole est moins exigeant que celui d'Helsinki vis-à-vis des émissions de soufre, il s'appuie tout de même sur une grande annexe technique donnant un certain nombre de guides pour réduire efficacement les émissions de NOx provenant de sources fixes (centrales électriques publiques, combustions commerciales, institutionnelles, résidentielles, industrielles, production d'acide nitrique, transformation des combustibles fossiles, incinération des déchets) ou mobiles (véhicules routiers, machines agricoles, industrielles et de construction, chemins de fer, bateaux, aéronefs...). On notera entre autre les recommandations visant à utiliser les carburants sans plomb et les pots catalytiques.
Enfin il faut également retenir la définition de la notion de « charge critique », vue comme une « *estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants au-dessous de laquelle, selon les connaissances actuelles, il ne se produit pas d'effets nocifs appréciables sur des éléments sensibles déterminés de l'environnement* ».

**Sofia 1991** : Protocole relatif à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontaliers (*Protocol concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) or their Transboundary Fluxes*)

Ce protocole est en action depuis 1997. Il comporte trois volets majeurs :
- la réduction de 30% des émissions de composés organiques volatiles ou COV (composés organiques artificiels, autre que le méthane, pouvant produire des oxydants photochimiques par réaction avec les oxydes d'azote en présence de lumière solaire) d'ici 1999 en utilisant comme référence une année entre 1984 et 1990 (variables selon les pays cosignataires).
- réaliser la même réduction dans les Zones de Gestion de l'Ozone Troposphérique (ZGOT) situées au Nord du Canada et de la Norvège d'ici 1999 avec comme année de référence 1988.
- stabilisation des émissions d'ici 1999 pour certains signataires (Bulgarie, Grèce, Hongrie).

**Oslo 1994** : Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif à une nouvelle réduction des émissions de soufre (*Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions*)

Ce protocole est en action depuis 1998. Toujours basé sur le concept de charge, il engage à nouveau les pays signataires à maîtriser et réduire leurs émissions de soufre selon un calendrier prévisionnel pour chacun des pays. Ce calendrier ce base pour la première fois sur les calculs des charges critiques. Cela correspond à une réduction globale des émissions de soufre de 74 % en 2000, 77 % en 2005 et 78 % en 2010 pour la France par rapport à 1980. L'un des principaux problème à ce stade étant de ne pas pénaliser économiquement les pays signataires face aux pays non signataires.

**Aahrus 1998** : Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif aux métaux lourds (*Protocol on Heavy Metals*)

Ce protocole est en action depuis 2003. Il vise à réduire les émissions de trois métaux lourds ciblés : cadmium, plomb et mercure, avec comme objectifs les niveaux de concentrations de l'année 1990, ou de toute autre année comprise entre 1985 et 1995 spécifiée par chacun des signataires. Les délais d'application varient de 2 ans pour les sources fixes nouvelles à 8 ans pour les sources déjà existantes. Celles-ci regroupent en particulier les industries du fer et de l'acier, les transports routiers, les incinérateurs.
Ce texte encourage également la surveillance de certaines sources spécifiques telles que les batteries, les composés électriques (thermostats), les appareils de mesures (thermomètres, manomètres, baromètres), les lampes à fluorescence, les pesticides et certaines peintures.

**Aahrus 1998** : Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif aux polluants organiques persistants (*Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs)* )

Ce protocole est en action depuis 2003. Il se concentre sur une liste de 16 polluants organiques persistants (POP) définis par leurs caractères toxique, persistant, leur susceptibilité à la bioaccumulation, leur facilité de transport via les courants atmosphériques, et leurs effets nocifs sur la santé et l'environnement.
Les états signataires doivent « *mettre fin à la production et à l'utilisation des substances* » qui comptent 11 pesticides et insecticides, 2 produits chimiques industriels et 3 contaminants. D'autres produits toxiques seront fortement contrôlés, verront leurs utilisations restreintes et seront éliminés progressivement.

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

Enfin, il engage les parties à réduire leurs émissions de HAP, de dioxines et de furannes aux niveaux de concentrations de l'année 1990, ou de toute autre année comprise entre 1985 et 1995 spécifiée par chacun des signataires. Pour atteindre ce dernier objectif, il impose des valeurs limites aux sorties des incinérateurs.

**Göteborg 1999** : Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique (*Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone* )

Ce protocole multi-polluants/multi-effets entrera en action en 2005. Il se place dans un cadre international où d'une part *« les charges critiques d'acidification, les charges critiques d'azote nutritif et les niveaux critiques d'ozones pour la santé et la végétation sont toujours dépassés dans de nombreuses parties de la région de la Communauté économique des Nations Unies pour l'Europe* » et où d'autre part les Etats-Unis et le Canada négocient une réduction bilatérale des émissions de soufre et d'azote et des composés organiques volatils.
L'objectif principal et renouvelé est de maîtriser les émissions de soufre, d'oxydes d'azote, d'ammoniaque et de composés organiques volatils afin de limiter l'acidification, l'eutrophisation et la formation d'ozone troposphérique. Pour cela, il fixe des seuils de réduction pour ces 4 polluants d'ici 2010, par rapports aux émissions de 1990. Le choix de ces seuils repose sur des travaux scientifiques, techniques et économiques complets (modélisation intégrée). Pour information, les objectifs pour la France sont, pour l'horizon 2010 : une diminution de 68 % des émissions de soufre par rapport à 1990 (ce qui fait une réduction de 88 % par rapport à 1980, soit 10 % de mieux que ce qui était prescrit pour 2010 dans le Protocole d'Oslo, 1994), de 54 % pour les oxydes d'azote par rapport à 1990, de 4% pour l'ammoniaque par rapport à 1990 et de 6 3% pour les COV par rapport à 1990.

**(ii) Protocoles nationaux**

Les Etats-Unis ont adopté des mesures environnementales propres à leur nation, à travers 4 législation successives : *Clean Air Acts* 1955, 1963, 1970 et 1990. Ces 4 textes successifs, assez similaires, ont pour objectif principal la réduction des polluants majeurs à l'échelle nationale. Mais la pression des gouvernements successifs sur ce projet, par différents amendements, a eu pour effet de retarder considérablement les dates de mises en application des différentes limites préconisées pour les sources d'émissions polluantes.

Le premier protocole de 1955 ratifié par le Congrès américain a pour objectif d'identifier les sources de pollutions et d'informer le ministère de la Santé Publique à travers des programmes de recherche. Il fut financé et reconduit jusqu'en 1962.

Le second protocole, définit en 1963, un cadre pour la réduction des émissions des sources polluantes stationnaires (les sources mobiles ne sont pas concernées), le développement de standards d'émission, de contrôles régionaux de la qualité de l'air, ainsi que de programmes de recherche sur les carburants à faible émissions. Il intègre également les dangers de la pollution transfrontalière, provenant principalement du Canada et du Mexique.

Le troisième protocole de 1970 n'est qu'une version réécrite du protocole originel de 1955. Il définit à nouveau les limites d'émissions pour les sources stationnaires et mobiles en créant le *National Ambient Air Quality Standards* (NAAQS). Le principal problème fut l'adoption en 1977 d'un amendement repoussant les délais d'application des standards d'émissions, principalement pour les véhicules motorisés. Il n'y eu alors plus aucune évolution des protocoles durant les années 80, le gouvernement Reagan plaçant en effet les objectifs économiques comme priorité absolue, s'opposant ainsi au congrès, plus enclin aux programmes environnementaux d'envergure. Il sera même envisagé de stopper les programmes de réduction des émissions de plomb.

En 1990, le quatrième protocole est nettement plus ambitieux et drastique que les précédents, encourage le développement des standards de qualité d'air, des motorisations à carburants alternatifs, du contrôle des polluants toxiques, des pluies acides et des changements de l'ozone stratosphérique. Il définit également un cadre rigoureux de baisse des émissions de $SO_2$ et des CFC. La phase I (1991-1995) se focalise sue la réduction des émissions de $SO_2$ et $NO_X$, puis la phase II intègre le contrôle de l'ensemble des émissions issues des productions d'électricité utilisant sur les carburants fossiles.

Enfin en 1991, après plusieurs échecs dans les années 80, les Etats-Unis et le Canada signent un **Accord bilatéral sur la qualité de l'air** pour réduire les émissions de $SO_2$ et $NO_x$. Tout en intégrant les objectifs fixés dans le dernier volet du *Clean Air Acts*, il se focalise plus particulièrement sur les filières de production d'électricité et les véhicules. Il encourage également la coordination des deux cosignataires dans la modélisation et la surveillance des pollutions transfrontalières. Cet accord a récemment été élargi aux pollutions à l'ozone et aux particules.

**(iii) Programmes de recherches fédérées issus des protocoles internationaux**

A la suite de la première convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance en 1979, les Nations Unies se dotèrent de 3 corps exécutifs de recherche complémentaires (figure 1.9) : L'EMEP, déjà cité précédemment, qui se focalise sur la surveillance, l'évaluation et la transmission des polluants atmosphérique, le WGSR (*Working Group on Strategies and Review*) et le WGE (*Working Group on Effects*) qui développe la recherche autour des effets des pollutions sur la santé et tous les compartiments de l'environnement.

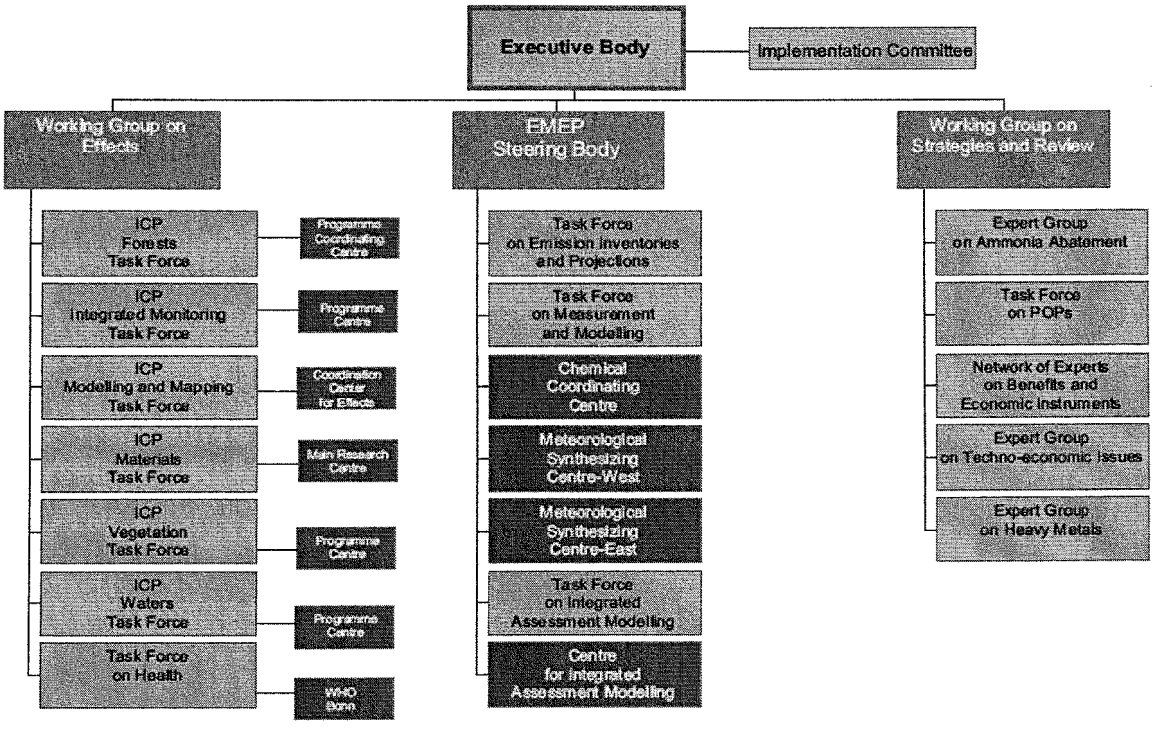



Figure 1.9 Organigramme de la structure intergouvernementale exécutive, des groupes de recherche et des centres scientifiques issus de Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance de 1979. (issu de WGH 2004)

C'est dans ce troisième groupe de recherche et à la suite du Protocole d'Helsinki en 1985, que 6 programmes de coopération internationale (ICP ou *International Cooperative Programme*) furent créer avec pour intitulés : Eau, Forêt, Matériaux et Héritage culturel, Récolte et Végétation Naturelle, Modélisation et Cartographie, Surveillance Intégrée (figure 1.10).

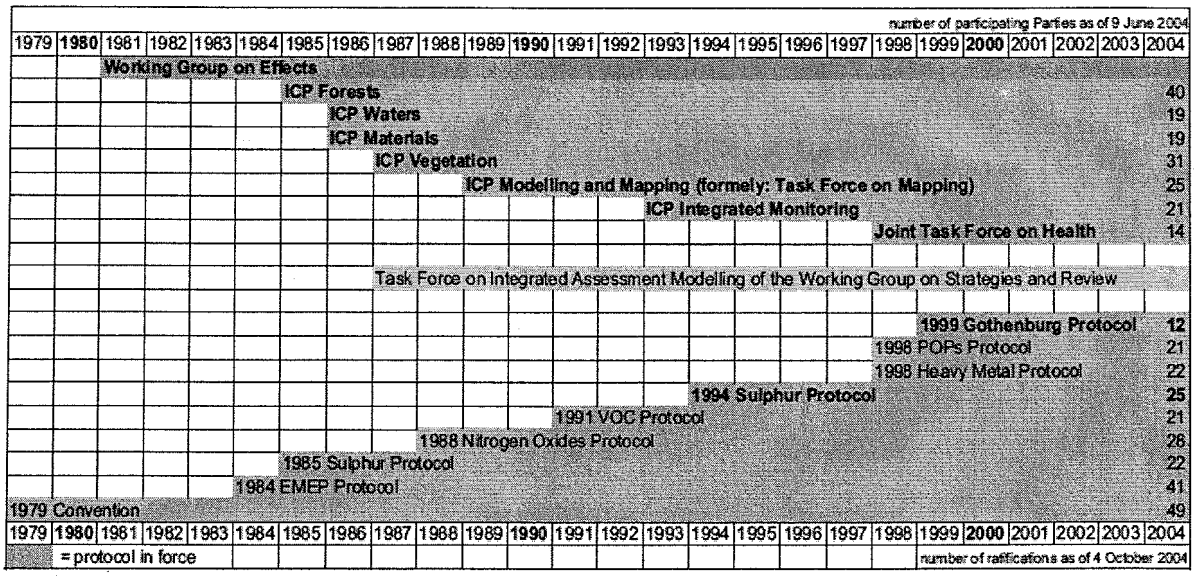



Figure 1.10 Synthèse des protocoles sur la pollution transfrontalière et des différents programmes de coopération internationale de recherche *ICP* dirigé par le Working Group on Effects, crée à la suite de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à longue distance de 1979 (Issu de WGH 2004)

L'objectif est d'étudier à l'échelle internationale, la répartition des différents polluants atmosphériques, leurs effets sur les écosystèmes et la santé humaine. Cette démarche s'inscrit dans un cadre de suivi long terme spatialisé et réactif des polluants atmosphériques et de l'acidification.

Le programme ICP Water (*The International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes*), actuellement coordonné par l'Institut Norvégien pour la Recherche sur l'eau (NIVA), se concentre sur l'évolution des eaux de surface face aux variations des polluants atmosphériques. Le but principal de ce programme est d'étudier, à l'échelle régionale, l'intensité et l'extension des phénomènes d'acidification des eaux à partir de paramètres chimiques (constituants chimiques majeurs dont le carbone organiques et les différentes formes de l'Al, contrôlés par intercalibrations en 1987 et 1998), physiques et biologiques (communautés d'invertébrés, diatomées et depuis 1992, les populations piscicoles). Ces suivis se fondent sur la mise au point de protocoles de prélèvement et d'analyses normalisés. Il regroupe 200 bassins versants sur 24 pays d'Europe et d'Amérique du Nord (figure 1.11). L'ensemble des données est compilé dans des rapports tous les 3 ans depuis 1987 (87-89, 90-92, 93-95, 96-98 et 99-01).

Les résultats obtenus seront discutés dans la partie 1.4 avec l'ensemble des travaux scientifiques réalisés sur ce sujet.

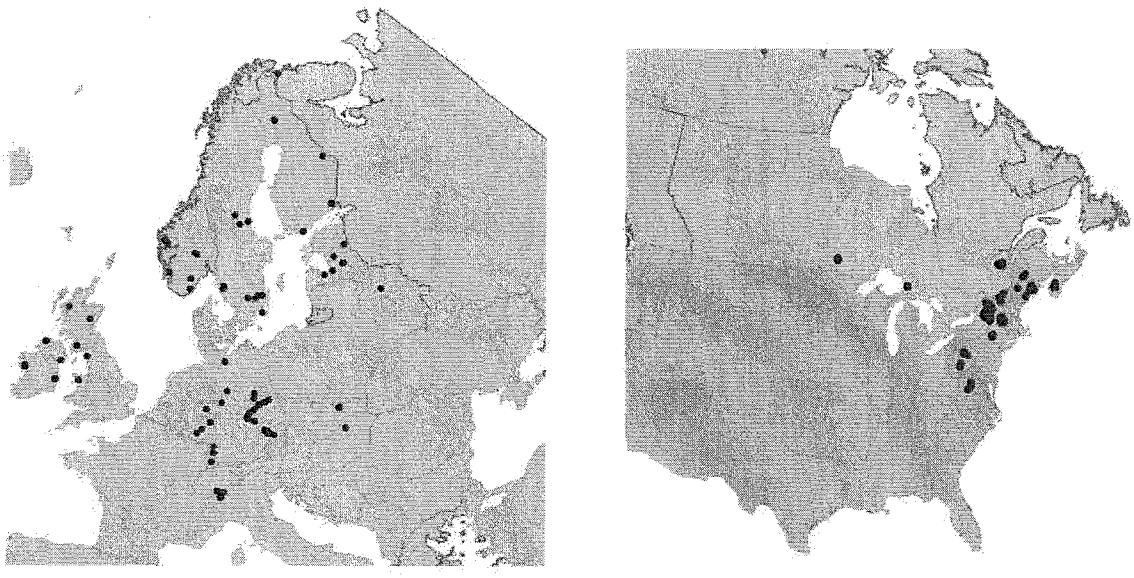


Figure 1.11 Localisation des sites ICP Waters étudiés en Europe et en Amérique du Nord.

Il est à regretter qu'aucun site français n'ait été intégré dans ce programme international et justifie donc l'enjeu d'une synthèse des données historiques des eaux de surface pour les sites sensibles à l'acidification en France.

Enfin, un congrès international AcidRain a lieu tous les 5 ans (figure 1.1.2) depuis 1975 et regroupe l'ensemble de la communauté scientifique travaillant sur les différents domaines autour des « pluies acides » comme : le contrôle des émissions, les transports et la modélisation des dépôts à longue distance, l'acidification des eaux, les effets sur les organismes aquatiques, l'acidification et les changements globaux. Le prochain congrès est prévu à Pékin en 2010. Il reflète bien l'extension géographique de la thématique et les enjeux futurs en terme de pollution comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

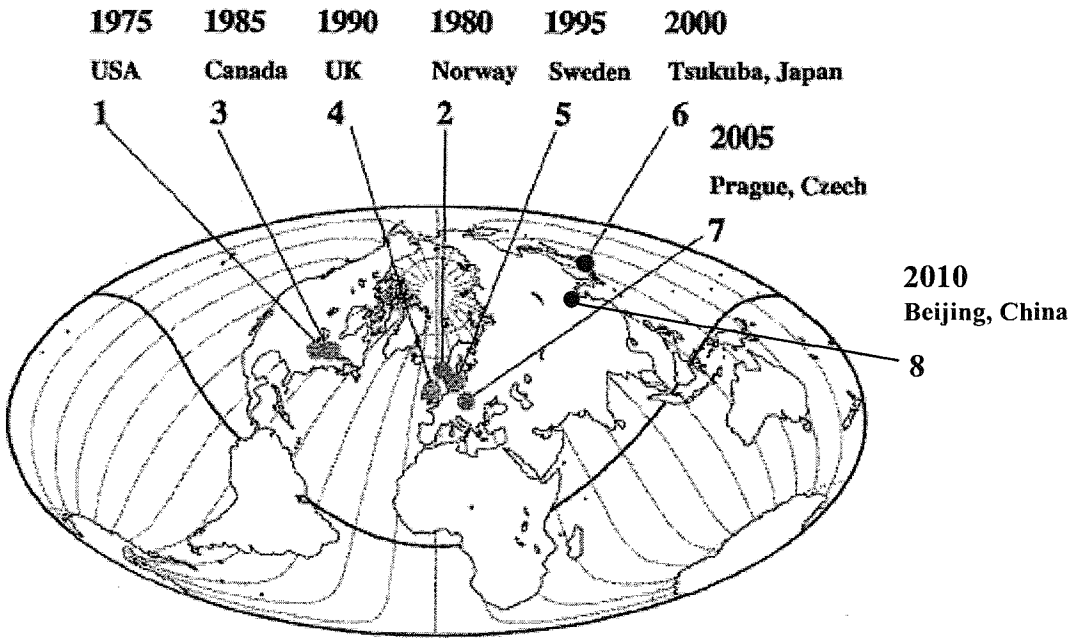



Figure 1.12 Localisation des congrès AcidRain, passés et futurs (d'après Satake et al., 2001)

### 1.1.3 Evolution des polluants et dépôts atmosphériques

#### a) contexte international

Comme nous l'avons détaillé dans la partie précédente, depuis la conférence des Nations Unies sur l'Environnement en 1972 et la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance à Genève en 1979, plusieurs protocoles se sont succédés pour fixer les objectifs de réduction des polluants et de surveillance des écosystème face à l'acidification et l'eutrophisation. De nombreux pays ont également adopté des mesures propres (Clean Air Acts) ou renforcé celles qui préexistaient afin de restaurer la qualité de l'air et des écosystèmes plus rapidement.

Les résultats actuels de ces efforts concertés sont encourageants : l'EMEP, chargée de surveiller l'évolution des polluants atmosphériques en Europe note actuellement une baisse moyenne de près de 70 % des émissions de $SO_2$ depuis les années 80. La baisse est de 25 % pour les émissions de $NO_X$ mais cette moyenne masque des disparités importantes entre les pays d'Europe de l'ouest (30 % de réduction) et les pays du sud de l'Europe (pas de changement, voir une augmentation). Enfin, les émissions de $NH_3$ ont également chuté de près de 20 % en 20 ans (Barret et al., 2000a ; Tarrason et al., 2004 ; WGE, 2004). En Amérique du Nord on note une baisse de 50% des émissions de $SO_2$ pour le Canada, et près de 40% pour les Etats-Unis sur la même période (McMurray et al., 2004 ; Shannon et al., 1999 ). Ces phénomènes ne sont pas universels, puisque entre 1985 et 1997, les émissions de $SO_2$ et de $NO_X$ ont progressé respectivement de 47 % et de 102 % en Asie (Fujita et al., 2001 ; Streets et al., 2001). Les principaux émetteurs sont la Chine et l'Inde, qui augmentent fortement leurs émissions parallèlement à leur développement économique. Les résultats récents sont plus positifs et montrent une stabilisation des émissions pour la Chine entre 1996 et 2000 (ESMAP, 2003). Ceci pourrait être lié aux récentes publications sur les stratégies envisageables pour réduire les polluants atmosphériques en Asie (Mohan et Kumar, 1998 ; Wang et al., 2000).

Les changements d'émissions des différents polluants s'explique par leur origine et leur prise en compte. En effet les sources d'émissions de dioxyde de soufre sont géographiquement fixes alors que les sources d'émissions d'azote sont mobiles (Fottova et al., 2003), plus difficiles à contrôler. La figure 1.13 illustre cette différence majeure. Les émissions de $SO_2$ de 1960 à nos jours sont constituées de 72 à 83 % par des sources d'émissions massives et fixes (transformation d'énergie, industries manufacturières), pour seulement 4 à 16 % de

sources mobiles disséminées (transports routiers et autres). Pour les émissions de $NO_x$, les sources fixes sont passées de 49 à 20 % en 40 ans, et de 30 à presque 60 % pour les sources mobiles. Il faut noter que les transports aériens et maritimes internationaux ne sont pas inclus dans ces sources mobiles. Cette différence de source a permis d'abaisser plus facilement les émissions de $SO_2$ à travers les différents protocoles successifs, alors que la mobilité des sources de $NO_x$ a rendu plus difficile les réductions des émissions. De plus, seuls les protocoles de Sofia en 1988 et de Göteborg en 1999 ont visé les émissions de $NO_x$, sans fixer d'objectif aussi précis que les nombreux protocoles concernant celles de $SO_2$. Ainsi, on note que depuis 1985, les émissions de $NO_x$ sont supérieures à celles de $SO_2$, ces dernières diminuant beaucoup plus rapidement. Les liens entre émissions et dépôts étant bien établis dans la littérature (Likens et al. 2001 ; Prechtel et al., 2001), on peut supposer que disparité des variations des émissions des différents polluants se reflètent dans les dépôts.

En effet, on constate tout, depuis le milieu des années 80, une baisse générale des dépôts de sulfate, en Amérique du Nord (Boucher et Pham, 2002 ; Lehmann et al., 2005 ; Linkens et al. 2001) et en Europe (Cooper, 2005 ; Harriman et al., 2001 ; Jenkins et al., 1998 ; Mylona, 1996 ; Prechtel et al., 2001 ; Vuorenmaa, 2004), ainsi qu'une évolution contrastée des dépôts de nitrate et d'ammonium : stables (Cooper, 2005) ou en baisse (Barret et al., 2000b ; Vuorenmaa, 2004) selon les régions. Sur de nombreux sites, ces tendances s'accompagnent d'une baisse des dépôts en Ca et Mg (Hedin et al., 1994 ; Hedin et Likens, 1996 ; Poszwa et al., 1998 ; Skjelkvale et al., 2001).

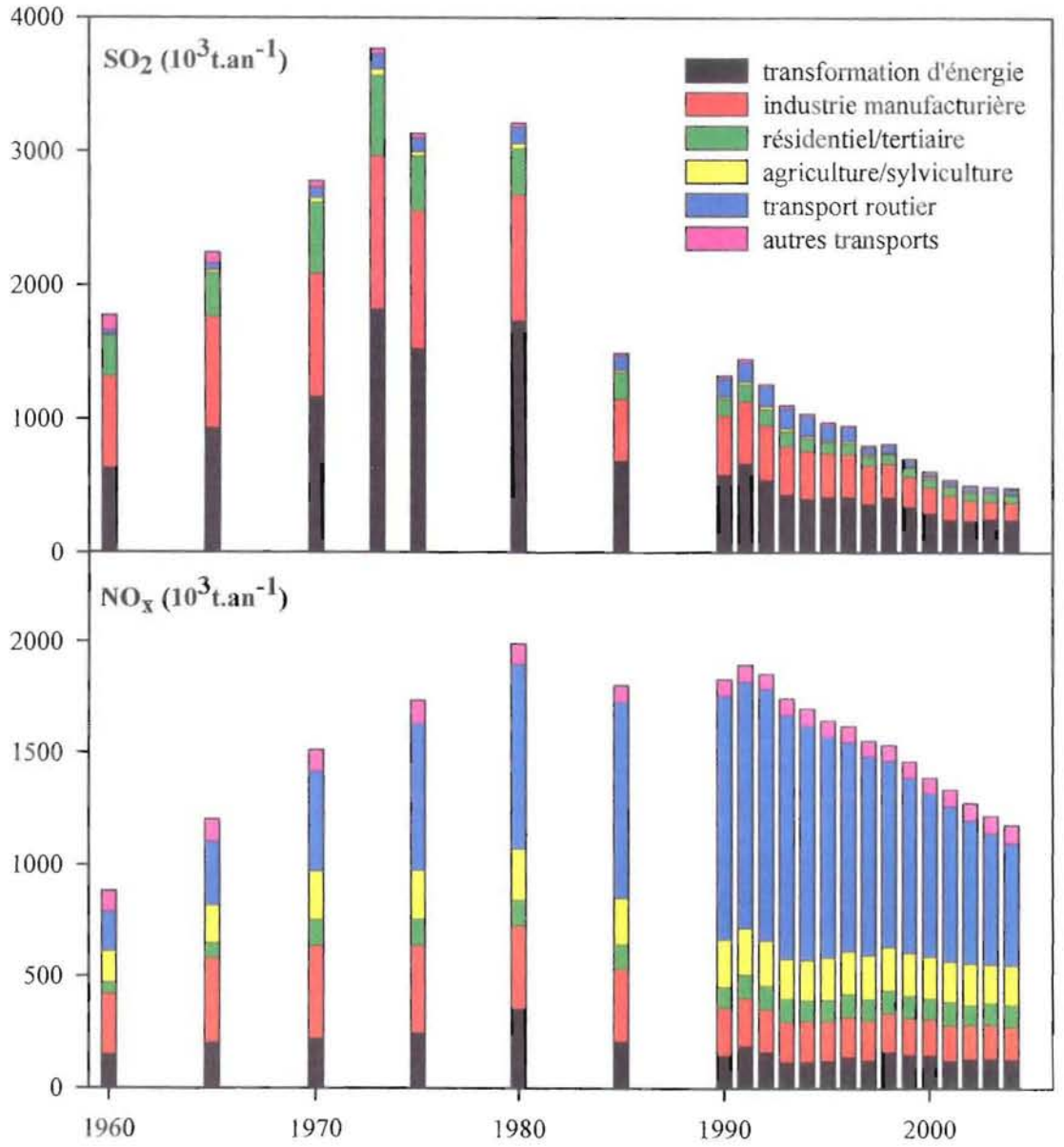



Figure 1.13 Variation des émissions annuelles de $SO_2$ et de $NO_x$ ($10^3$ t.an$^{-1}$) en France (CITEPA, 2005) par type de sources émettrices.

Le maximum de dépôt de sulfate et de nitrate semble se situer pendant les années 1970 dans la plupart des régions étudiées (figures 1.14 et 1.15), ce qui correspond également à la période de maximum d'émissions dans l'hémisphère nord (Boucher et Pham, 2002 ; Chen et Driscoll, 2003 ; Hovmand et Kemp, 1995 ; Hovmand et al., 1999 ; Kopáček et al., 2004, 2005 ; Laudon et Bishop, 2002 ; Linkens et al., 2001 ; Mylona, 1996 ; Vrba et al., 2003).

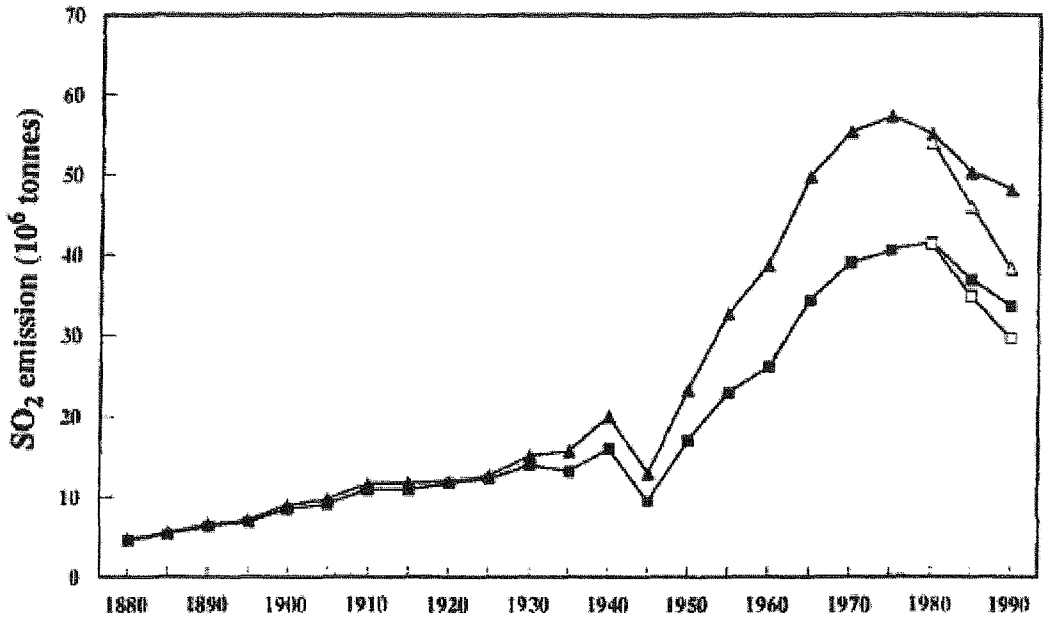



Figure 1.14 Estimations des émissions de $SO_2$ d'origine anthropique en Europe (UN-ECE/EMEP) d'après Mylona, 1996.

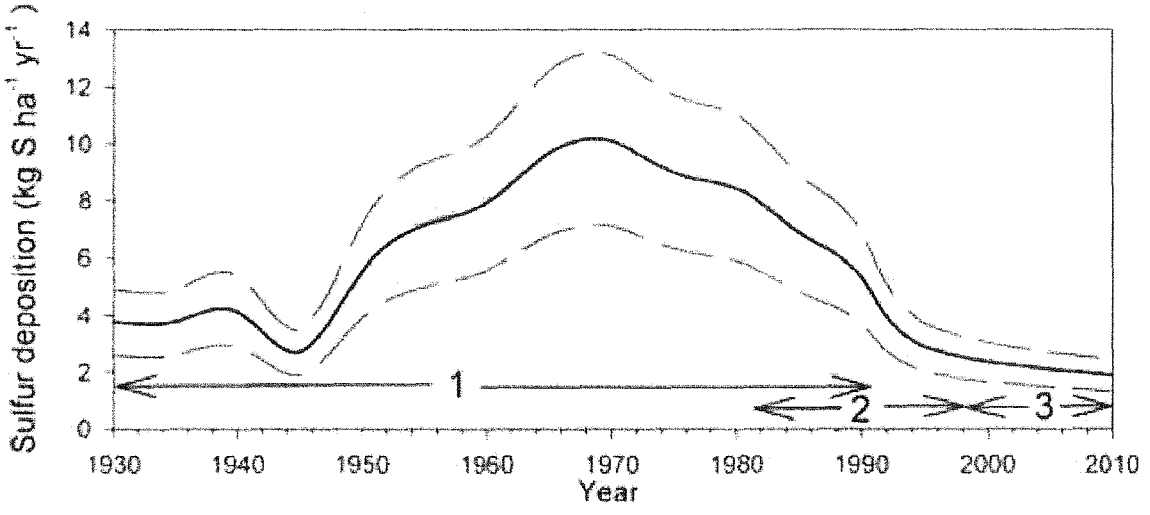



Figure 1.15 Dépôts totaux de $SO_2$ pour la Suède du nord : (1) estimation historique d'après Mylona, 1996, (2) estimation de l'EMEP (Warfvinge et Bertills, 2000) et (3) estimation de l'EMEP jusqu'à 2010 selon les directives du Protocole de Genève. Le trait continu représente les dépôts moyens, les traits discontinus représentent l'écart-type. D'après Laudon et Bishop, 2002.

Pour d'autres sites étudiés dans la littérature (Allemagne, Etats-Unis, République Tchèque, Finlande, Angleterre), le maximum de dépôts de sulfate se situe au milieu des années 80 (Alewell, 2001 ; Hruska et al., 2002 ; Vuorenmaa, 2004), voire pendant les années 90

(Cooper, 2005 ; Prechtel et al., 2001). Ceci reflète la forte hétérogénéité spatiale et temporelle de la réponse des dépôts suite à la baisse des émissions (Fottova et al., 2003). Même si cette baisse des dépôts de sulfate est généralisée, les délais et l'intensité de cette réponse diffèrent énormément d'un pays et d'une région à l'autre comme l'ont constaté Prechtel et al. (2001) sur 20 sites européens où une baisse générale et homogène des émissions a conduit à des baisses de dépôts en sulfate de 38 à 82 %. Les dépôts de nitrates varient encore beaucoup plus en terme de réponse, et les actions entreprises au niveau des émissions ne permettent pas une amélioration aussi marquée que pour les sulfates, comme l'illustre la figure 1.16 aux Etats-Unis. Les mesures prises dans le cadre du Clean Air Act Amendment en 1990 ne semblent pas suffisantes pour réduire les dépôts de nitrates autant que les dépôts de sulfates (Driscoll et al., 2003).

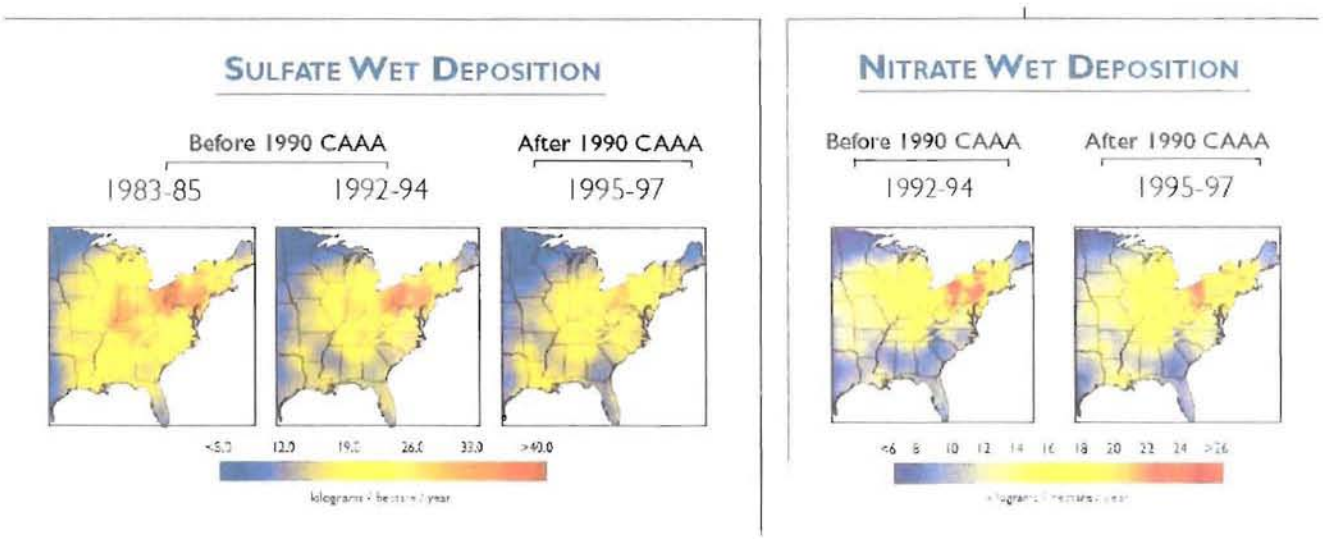



Figure 1.16 Diminution des dépôts secs de sulfates et de nitrates ($kg.ha^{-1}.an^{-1}$) dans l'est des Etats-Unis avant et après l'entrée en vigueur des directives du Clean Air Act Amendment de 1990 (Grimm et Lynch, 1997)

Les études sur l'évolution des dépôts s'orientent maintenant de plus en plus vers les pays d'Asie, en raison des fortes augmentations des émissions dans ces pays :

- au Japon, où les dépôts d'azote des dernières années participent à l'appauvrissement des sols et au déclin des pinèdes (Chiwa et al., 2003) ;
- en Malaisie, où les dépôts acides liés aux sulfates touchent fortement le pays (Ayerset al., 2002) ;

- en Inde où les niveaux de dépôts sont proches de ceux des pays scandinaves dans les années 50, et dont l'évolution à venir est une préoccupation majeure et al., 2001) ;
- en Chine, où les pluies acides touchent les grandes villes (Qin et Huang, 2001) et où la baisse des dépôts de cations alcalins risque d'aggraver les effets (Larssen et al., 2001).

**b) contexte régional**

En France, l'évolution des émissions polluantes suit la tendance générale européenne : on note une baisse de 88 % des émissions de $SO_2$ depuis le maximum de 1973, une baisse de 41 % des émissions de $NO_2$ depuis le maximum de 1980, et une baisse de 25 % des émissions de $NH_3$ depuis 1986 (figure 1.17a, Barret et al. 2000b et Secten/CITEPA 2005). Cette évolution des émissions se répercute sur les dépôts, comme l'illustrent les variations des dépôts dans le nord des Vosges figure 1.17b (Croise et al., 2002 ; Dambrine et al., 1995 ; Ulrich et al., 1993).

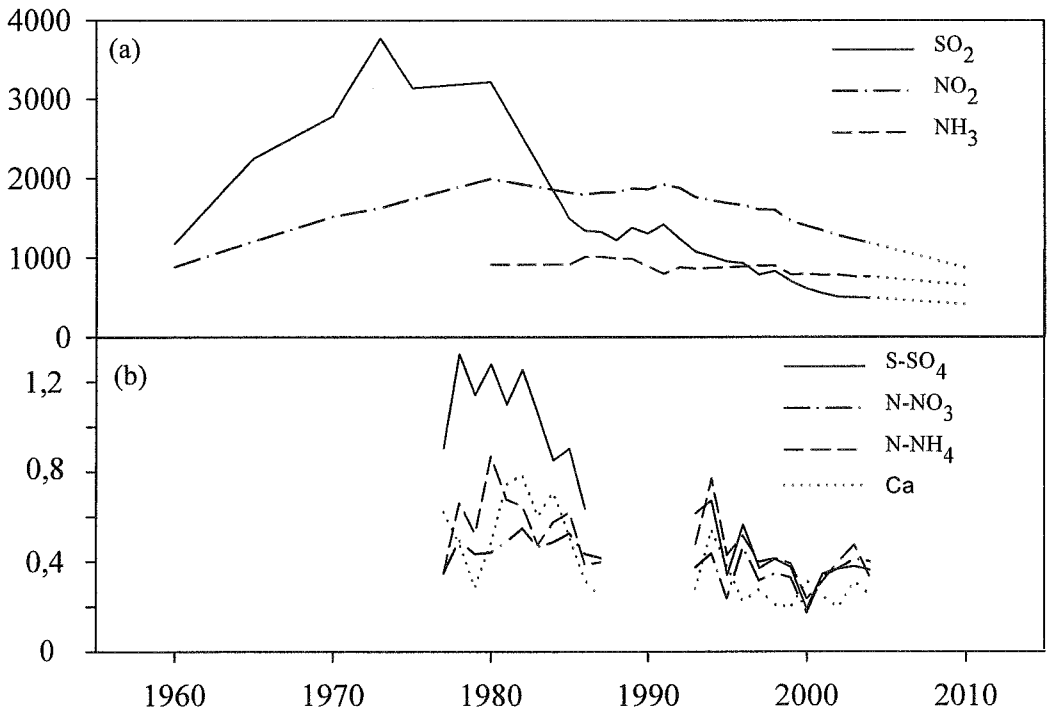



Figure 1.17 Changements à long terme : (a) des émissions annuelles de $SO_2$, $NO_2$ et $NH_3$ ($10^3$ t.an$^{-1}$) en France (Barret et al. 2000 ; Secten/CITEPA, 2005) et (b) des dépôts annuels totaux de S-$SO_4$, N-$NO_3$, N-$NH_4$ et Ca (mg.L$^{-1}$) dans le nord des Vosges moyennes (BAPMON/Cenac et Zephoris 1990 in Ulrich et al., 1993 ; Croise et al., 2002 ; Dambrine et al., 1995). Les données de dépôts sont issues des stations de Phalsbourg entre 1977 et 1987 (altitude 277 m) et d'Abreschviller (station SP57 du réseau RENECOFOR) entre 1993 et 2004 (altitude 400 m) située 15 km plus au sud de la première.

SCD UHP NANCY 1
des Sciences
mique - CS 20148
54501 VILLERS LES NANCY CEDEX

La baisse des dépôts de sulfate et de Ca est évidente depuis le milieu des années 80. Ceci semble cohérent avec les données des pays voisins (Alewell, 2001). Les dépôts d'azote varient irrégulièrement et dépassent les dépôts en sulfates depuis le début des années 90. Il existe une forte hétérogénéité des dépôts en zone montagneuse, du fait des trajectoires des masses d'air, des effets d'abris, de la pluviosité. Ceci se traduit également pas des dépôts interannuels parfois très variables. Ainsi l'étude de Aschan et al. (1991) indiquent que la position des stations de mesures par rapport aux sources d'émissions, la situation des sites par rapport aux circulations atmosphériques et la canalisation des vents dans les vallées influent fortement sur les valeurs mesurées zone montagneuse. Dans les Vosges, les auteurs indiquent que les pollutions en $SO_2$ et $NO_X$ proviennent surtout de l'est, tandis que les éléments déposés sous forme de sels sont apportés par des vents d'ouest. Le nord des Vosges moyennes subissent ainsi des dépôts importants comme ceux des Ardennes et de la Belgique, tandis que les Vosges méridionales subissent des apports modérés à forts.

### 1.1.4 Evolution hydrochimique des eaux de surfaces

#### a) sols et solutions des sols

Plusieurs études mettent en évidence une baisse des teneurs en calcium et magnésium échangeables des sols ces 20 dernières années : dans les horizons organiques de surface entre 1970 et 1986 (Lefèvre, 1997) entre 1986 et 1996 (Bonneau et al., 2000, 2005 ; Thimonier et al. 2000), entre 1987 et 1997 (Edwards et al., 2002) et sur tout l'épaisseur du sol entre 1987 et 1997 (Blaser et al., 1999) et entre 1984 et 1996 (Fölster et al., 2003a). Pour cette dernière étude, la baisse des teneurs en bases échangeables est liée à une forte diminution des concentrations en sulfates. On constate également des baisses de concentration en aluminium échangeable dans les horizons supérieurs des sols et un enrichissement en profondeur (Blaser et al., 1999), les dépôts acides ayant tendance à dissoudre l'aluminium amorphe des sols podzoliques. AU cours du drainage des eaux des sols vers les sources et les têtes de bassin, l'aluminium organique est en grande partie remplacé par l'aluminium inorganique monomérique (Boudot et al., 1996). Certaines études constatent en parallèle une baisse des bases échangeables de 50 %, une podzolisation accrue (par dissolution des minéraux avec Al et Fe, et accumulation dans les horizons B) et des problèmes de nutrition azotée des arbres liés à la réduction de la minéralisation de l'azote. Ces phénomènes sont liés à des dépôts de soufre intense et à l'accumulation de $S_{organique}$ à la surface des sols et de $S_{inorganique}$ dans les horizons minéraux (Prietzel et al., 2004). L'intensité de l'acidification des sols est également fonction des prélèvements d'éléments minéraux par les arbres (espèce, âge, densité et vitesse de rotation de peuplement), et donc des pratiques de sylviculture (Johnson et al., 1990)

#### b) sources, ruisseaux et lacs

L'influence des polluants atmosphériques transfrontaliers sur l'acidification des écosystèmes a été reconnue à l'échelle internationale à la fin des années 60 grâce aux travaux d'Odén (1968) sur l'acidification des lacs et des ruisseaux de Suède et ses conséquences négatives sur les organismes vivants. Entre la fin des années 70 et le début des années 90, de nombreux auteurs ont étudié l'impact des dépôts acides sur la qualité biologique et chimique des écosystèmes aquatiques (ruisseaux et lacs) à l'échelle locale ou régionale, afin, d'une part, de dresser un état des lieux de ces phénomènes jusque là méconnus et d'autre part d'appréhender

à moyen terme l'évolution des écosystèmes touchés (Bouchard, 1997 ; Christophersen et al., 1990 ; Clair et al., 2002 ; Driscoll et al., 1998 ; Fölster et al., 2003b ; Herlihy et al., 1993 ; Houle et al., 2004 ; Lees, 1995 ; Mallory et al., 1998 ; Soulsby et al., 1995 ; Webb et al., 1989 ; Wright et Hauhs, 1991). Certains sites précurseurs comme le Hubbard Brook Expermiental Forest dans le New Hampshire aux Etats-Unis ont été suivis dès le début des années 60, et ont permis, 30 ans plus tard, de mettre en évidence les baisses conjointes des concentrations en sulfates et en calcium dans les eaux de pluies et de surface, parallèlement à une augmentation rapide du pH dans les précipitations, plus lente dans les ruisseaux (Likens et al., 1996). Ces premiers signes de restauration lente et localisée ont incité à mettre en place des programmes d'études géographiquement plus étendus et fédérés.

Ainsi, depuis le début des années 90, les bases des données collectées à travers différents programmes internationaux comme l'ICP Water (Evans et al., 2001 ; Ferrier et al., 2001; Majer et al., 2005 ; Moldan et al., 2001 ; Prechtel et al., 2001 ; Skjelkvale et al., 2001, 2005 ; Stoddard et al., 1999 ; Wright et al., 2001) permettent d'avoir une vue d'ensemble dans les changements hydrochimiques ayant affecté les eaux de surface sur la période 1990-2001 dans l'hémisphère nord. L'ICP Water intègre les données chimiques de 189 sites et les données biologiques de 123 sites. Il est important de garder à l'esprit le fait que les sites choisis ne sont pas représentatifs de toutes les eaux de surface existantes, mais seulement des sites les plus acidifiés (ANC et charge critique basse).

Les **tendances principales** (test saisonnier de Kendall) se dégageant de ces études et de quelques autres sont :

- une réduction significative des concentrations en sulfates non-marins dans 85 % des sites (seuls 2 % des sites présentent une augmentation), débutant dans les années 80 (Stoddard et al. 1999) et s'amplifiant dans les années 90 (Davies et al., 2005).
- pas de variation générale des concentrations en nitrates (70 % des sites sont stables), malgré des tendances locales à la réduction (Amérique du Nord, Europe centrale, et Europe du nord).
- une baisse marquée des concentrations en cations alcalino-terreux (Ca, Mg) dans 62 % des sites étudiés, survenant au cours des années 90, souvent inférieure en unité de charge, à la réduction des sulfates en Europe, proche de celle des sulfates en Amérique du Nord et s'opposant l'augmentation de l'ANC attendue du fait de la baisse des sulfates.
- une augmentation du pH et/ou de l'ANC dans les années 90 pour les pays scandinaves et en Europe centrale. Par contre, aucune augmentation marquée de ces paramètres sur la période étudiée a été rarement observée au nord-est du continent américain, au Royaume-Uni, en Irlande et dans les Alpes.

- une nette augmentation du COD dans 38 % des sites (Evans et al., 2005).
- une réponse biologique positive de quelques sites scandinaves, d'Allemagne et du Royaume-Uni, mais négative sur les sites les plus acides d'Europe Centrale (McCartney et al., 2003 ; Raddum et al., 2001 ; Tipping et al., 2002 ; Vrba et al., 2003). Cette réponse est directement liée à la restauration de l'ANC et /ou des pH des sites.
- les sites analysant les métaux lourds dans les eaux de surface depuis assez longtemps sont trop peu nombreux pour définir des tendances statistiques régionales fiables. De plus, les méthodes analytiques ont évolué depuis les 10 ans de suivi, avec un abaissement des limites de détection.

Ces constats sont valables pour de nombreux sites, mais ces conclusions masquent des **vitesses de restauration différentes** d'une région à l'autre. Certains sites en Allemagne et en République Tchèque ne présentent aucun signe de restauration chimique (augmentation du pH et/ou de l'ANC, diminution des concentrations en sulfates) et biologique (recolonisation, augmentation du nombre d'espèces et d'individus) des eaux de surfaces, malgré une baisse des dépôts importante (Alewell et al., 2000). De plus, la restauration des eaux de surface est souvent plus atténuée que la diminution des dépôts, à l'exception de quelques sites dans les Alpes et en Irlande où la réponse des eaux à la baisse des dépôts a été rapide et directe (Skjelkvale et al., 2005). Les causes de ces différences de vitesses de restauration naturelles peuvent être expliquée par les conditions intrinsèques à chacun des sites (richesse des roches et des sols, épaisseurs des sols et des arènes, perméabilité, teneur en humus, qualité initiale des eaux et pouvoir tampon, capacité d'échange des sols, quantité de dépôts historiquement accumulés). C'est cet équilibre entre charge de polluants accumulée, désorption des sulfates et minéralisation de l'azote dans les sols qui représente pour de nombreux auteurs (Alewell et al., 2000, 2001 ; Kopacek et al., 2002 ; Skeffington et Brown, 1992 ; Skjelkvale, 2003 ; Veseley et al., 1998 ; Wright et Hauhs, 1991) la clé des délais de la restauration naturelle. C'est cet effet mémoire des sols qui détermine principalement les délais de restauration des eaux. Les sites où la baisse des concentrations dans les eaux suit rapidement la baisse des dépôts indiquent un stockage en sulfates assez peu important dans les sols (dépôts ou adsorption plus faibles), et une vidange qui n'est pas déphasée dans le temps. Au contraire, les sites où la baisse des concentrations en sulfates, dans les eaux est différée ou plus lente que celles des dépôts indiquent un stockage des sulfates important dans les sols et/ou un temps de résidence des eaux long.

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

Plusieurs études ont démontré que les stocks de sulfates inorganiques des sols étaient suffisants pour prévoir une désorption progressive s'étendant sur plusieurs décades dans certains bassins versants, comme en Allemagne à Villingen (Armbruster, 1998 ; Alewell et al., 2001), Lange Bramke (Lükewille et al., 1995 ; Malessa, 1995), Lehstenbach (Alewell, 1995 ; Manderscheid et al., 2000) et Gårdsjön (Moldan, 1999). Manderscheid et al., (2000) a évalué la rétention de sulfate dans une altérite (0,5 – 10 m) du bassin versant du Lehstenbach à 90 kmol $ha^{-1}$ de $SO_4$ extrait par $Na_2HPO_4$. Ce sulfate est fortement mobile et pourrait être régulièrement relargué durant près de 75 ans. Dans certains cas, on note une augmentation des concentrations en sulfate dans le ruisseau du Lange Bramke malgré une diminution des dépôts. Les modélisations réalisées à partir du pool de sulfate présent et de la baisse des dépôts indiquent que cette augmentation pourrait se poursuivre jusqu'en 2020 (Lükewille et al., 1995) et serait due à la désorption des sulfates présents dans les couches profondes arènes (au-delà de -2,4 m).

Les stocks de sulfates organiques et inorganiques accumulés dans les sols ont été étudiés sur des sites canadiens par Prietzel et al, (2004). Plus le niveau de dépôt était important, plus les sulfates se sont accumulés profondément dans les sols. Pour les niveaux de dépôts les plus faibles, les sulfates restent hydrosolubles et ne provoquent qu'un faible drainage des cations. Pour les niveaux de dépôts les plus forts, on constate en plus de l'accumulation de S organique en surface, une accentuation des phénomènes de podzolisation par dissolution des minéraux riches en Al et Fe (Löfgren et al., 2001), et drainage important de sulfates et des cations vers les horizons profonds. Les sulfates s'adsorbent de plus en plus profondément dans les sols, imposant alors des délais de restauration plus long de par leur plus faible solubilité. Les compartiments où les sulfates sont hydrosolubles sont déplacés vers la profondeur et l'arène.

A Schluchsee (Allemagne) et Risdalsheia (Norvège), la comparaison des flux de S et des pools mobilisables ont montré que le S inorganique était trop peu importants pour expliquer les taux de désorption de sulfates des dernières années (Alewell, 2001a ; Armbruster, 1998 ; Prietzel, 1998 ; Wright et al., 1988). La minéralisation du S organique des sols doit donc contribuer à alimenter les eaux de drainage en sulfates. Les facteurs régulant cette minéralisation excessive sont encore mal connus. Alewell et al. 2000 suggère une influence de conditions hydrologiques exceptionnelles telles que des étés particulièrement chauds et secs. Des investigations isotopiques ont démontré une contribution du S organique minéralisé dans différents bassins versants : Lehstenbach (Alewell et Gehre, 1999), Gårdsjön (Torssander et

Mörth, 1998), Villingen et Schluchsee (Mayer et al., 1995) et deux bassins de République Tchèque (Novak et al., 1995).

La réduction des sulfates est un autre mécanisme par lequel du S peut être stocké dans les sols hydromorphes. L'oxydation ultérieure des sulfures peut provoquer un drainage de sulfates vers les eaux de ruisseau. Cette réduction semble significative pour les sites de Lehstenbach (Alewell et Gehre, 1999) et Schluchsee (Feger et al., 1999). L'oxydation du S réduit intervient lorsque le niveau des eaux baisse et que des eaux saturées en oxygène infiltrent des zones jusque là en anaérobie. Selon Dillon et LaZerte (1992) l'oxydation du S réduit peut être une source de sulfate à long-terme et contribuer à différer la réponse des bassins versants à la diminution des dépôts. Ces cycles ont peu d'influence tant que les conditions climatiques (température du sol et régime hydrique) restent stables.

Enfin, l'altération de minéraux sulfurés peut être pour certains sites une source importante de sulfates (Mitchell et al., 2001) et cela semble être le cas pour certains sites italiens (Boggero et al., 1996). Il est important d'estimer correctement ces différents contributeurs, afin de mieux estimer les flux de sulfates dans le temps.

La réduction des émissions de soufre a également été accompagnée d'une réduction des dépôts en cations alcalins et alcalino-terreux (filtre sur les cheminées des industries guère sélectifs). Ces poussières alcalines étaient une source de cations très importantes pour les écosystèmes à faibles intrants, et leur diminution peut s'opposer à la restauration attendue des bassins versants du fait de la réduction des émissions acidifiantes (Hedin et Likens, 1996 ; Likens et al., 1996 ; Lynch et al., 1995)

Enfin la réduction des concentrations en azote dans les eaux de surface est plus complexe. Les dépôts de $NO_X$ ont longtemps été sous-estimés dans les dynamiques d'acidification, mais leur rôle acidifiant est maintenant prépondérant et prend une autre dimension depuis que les émissions de $NO_X$ supplantent celles de $SO_2$ (Fottova et al ., 2003 ; Sullivan et al., 1997 ; Wright et Hauhs, 1991 ; Wright et al., 2001). Les flux d'azote font intervenir des facteurs multiples et parfois opposés tels les dépôts atmosphériques d'azote toujours élevés actuellement qui augmentent la saturation des sols en N, malgré la baisse récente des 15 dernières années de ces dépôts. Les coupes à blancs et l'abattage des arbres lors de tempêtes, accélèrent la minéralisation de l'azote organique et peuvent également provoquer des augmentations brutales de nitrates dans les eaux pendant plusieurs années (Didon-Lescot et al., 1998). De plus, les changements climatiques accentuent encore les difficultés de

compréhension de ces processus, avec une augmentation à la fois de la croissance forestière et probablement des taux de minéralisation et de nitrification dans les sols. Les délais de restauration pourraient prendre plusieurs décades (Wright et al., 2001).

On voit ici que de nombreux facteurs internes et externes au milieu influencent la restauration des eaux. La figure 1.18 (Galloway, 2001) résume ici les différentes échelles théoriques des mécanismes d'acidification et de restauration. Les augmentations et les baisses d'émissions sont des phénomènes rapides. Ce qui explique à la fois les baisses rapides constatées à la suite des différents protocoles, mais justifie aussi l'importance de la surveillance des sites asiatiques dans les années à venir. La détérioration de la qualité de l'air en Asie pourrait avoir des conséquences environnementales rapides et à beaucoup plus grande échelle. Les dépôts, l'évolution des dépôts, l'acidification et la restauration des eaux sont des phénomènes plus lents, souvent étalés sur plusieurs décades. L' effet mémoire des sols évoqué plus haut est à l'origine des déphasages entre restauration des eaux et baisse des émissions et des dépôts polluants. Il faut noter enfin que ci les effets néfastes de l'acidification provoquent rapidement des mortalités importantes chez les organismes aquatiques, leur recolonisation est nécessairement très lente car elle dépend de l'amélioration de la qualité des eaux.

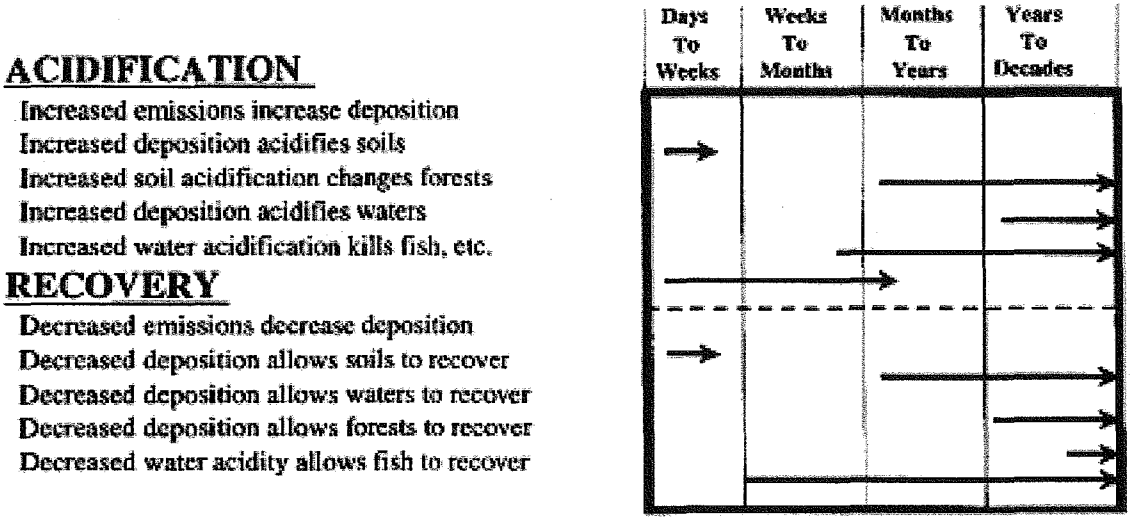



Figure 1.18 Echelles de temps d'acidification et de restauration (d'après Galloway, 2001).

Les écosystèmes les plus sensibles à l'acidification en France sont souvent situés en zone montagneuse , là où les substrats sont pauvres en minéraux altérables (granites, grès), les

conditions climatiques défavorables (froid, pluie, humidité), la sylviculture intensive et les dépôts acides élevés. Ces sites sont regroupés dans le Massif Central, les Ardennes, les Landes et les Vosges, dans lesquelles cette étude se situe.

Dans les Vosges, les travaux pionniers de Nisbet attribuent dès 1955 l'acidité d'un ruisseau sur grès vosgien à la pauvreté du substrat, et à la présence de tourbières acides (Nisbet, 1958). L'acidité et la pauvreté minérale des eaux, sont, déjà à l'époque, évoquées comme causes principales de l'absence de poisson dans ce ruisseau.

Entre 1973 et 1974, Bourrié réalise les premiers travaux à l'échelle du massif vosgien et décrit des sources acides sur la partie granitique des Vosges moyennes. Il définit la composition des eaux comme une fonction complexe de facteurs écologiques : écoulement, type de sol, nature de la roche, acidité des pluies (Bourrié, 1978).

A partir des années 80, l'influence des dépôts acides sur le dépérissement des résineux (Bonneau, 1985 ; Dambrine et al., 1995 ; Landmann, 1989), l'acidification des eaux de surface (Fritz, 1982 ; Kreiser et al., 1995 ; Massabuau et al., 1987 ; Probst et al., 1987, 1990, 1995a) et les populations aquatiques (poissons et macrofaune benthique) (Guérold, 1992 ; Massabuau et al., 1987 ; Probst et al., 1990) sont étudiés. Certains auteurs estimaient déjà que la disparition des truites remontait à la fin des années 60 (Massabuau et al., 1987)

Dans le cadre des projets internationaux sur les charges critiques, plusieurs travaux spatialisés à l'échelle de la région ont été entrepris au cours des années 90, à la fois pour comprendre les mécanismes à l'origine de l'acidité des eaux, mais aussi pour établir une cartographie des surfaces les plus sensibles (Dambrine et al. 1995 ; Probst et al. 1995b ; Thomas et al. 1999). Ainsi, les travaux de Party (1999) ont démontré que 12 % des ruisseaux du massif vosgien étaient acides en étiage. La carte de pH des eaux en 1992 établit par Party et al. (1997) est présentée figure 1.18bis. Cette proportion s'élève à 40 % sur les roches acides du seul département des vosges. De plus, 78 % des ruisseaux vosgiens sont susceptibles d'être atteints pas des stress acides en période de crue. En plus de ces stress acides, on note que 40 % des ruisseaux sont carencés en Ca et que 30 % présentent une toxicité aluminique évidente pour les populations piscicoles (Guérold et al., 1997). L'érosion de la biodiversité est avérée et touche l'ensemble des groupes faunistiques aquatiques étudiés. En effet dès que le pH devient inférieur à 6.4, 75 % de la richesse taxonomique diminue rapidement.

Enfin, des travaux plus récents basés sur une analyse spatiale de la composition des ruisseaux de l'étude réalisée par Guérold et al. (1997) sur 395 cours d'eau ont permis de mettre en évidence l'influence majeure du drainage annuel des précipitations sur la composition chimique des ruisseaux sur grès et granites, ainsi que l'importance de la richesse des roches

mères en Ca, Mg et K et de la taille des bassins versants (et donc probablement du au temps de résidence des eaux) sur la composition chimique des ruisseaux sur granite (Nedeltcheva, 2005 ; Nedeltcheva et al., 2006a et b).

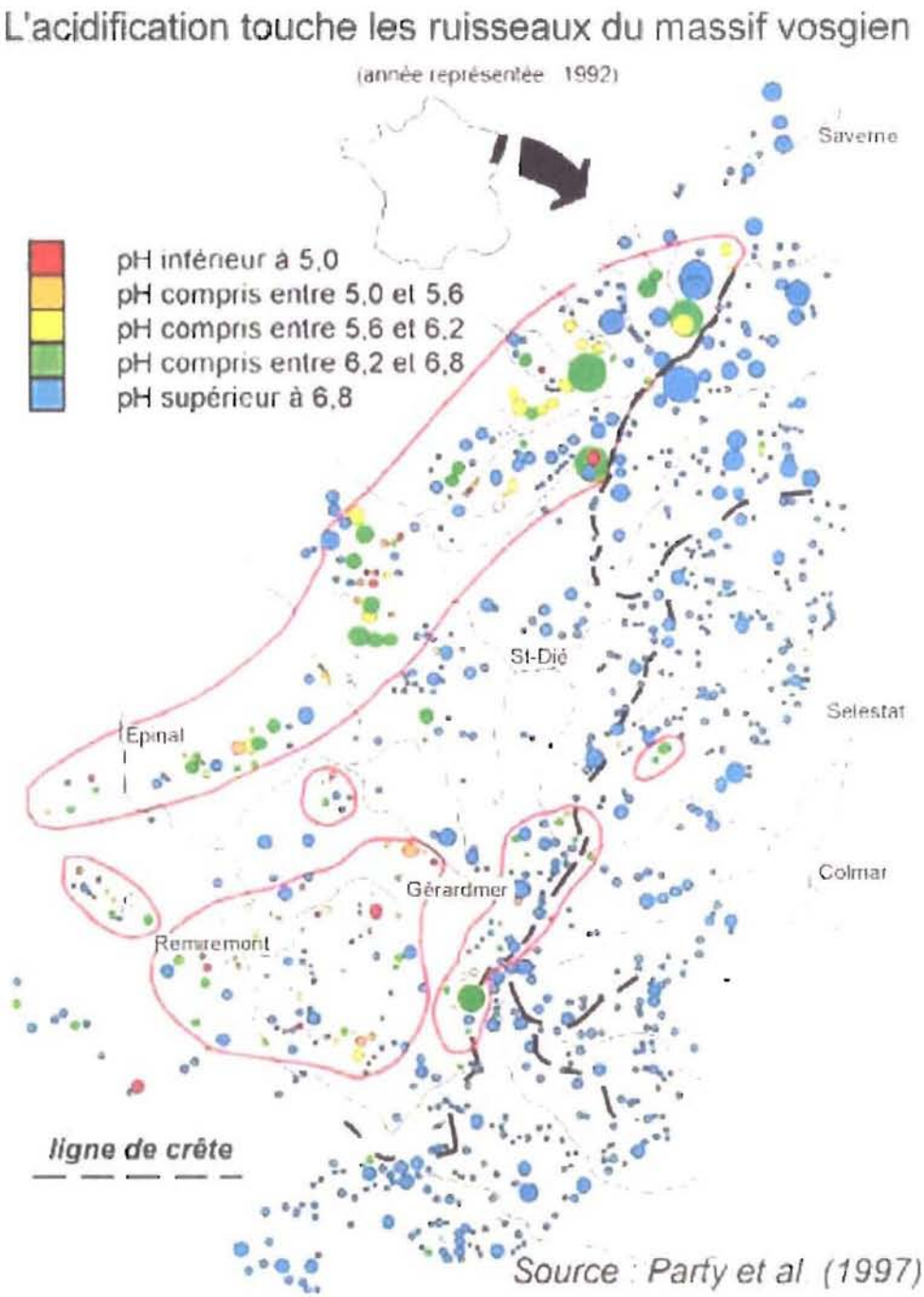



Figure 1.18bis Carte du des ruisseaux vosgiens en 1992 établie par Party et al. (1997). Les lignes en rose délimitent les zones les plus acides du massif.

## 1.2 Enjeux actuels et objectifs

En dépit du fait que notre pays ait signé et ratifié la Convention de Genève sur les Pollutions Transfrontalière à Longue Distance, le ministère français de la Recherche a jusqu'à aujourd'hui financé les programmes de recherches ponctuels sur l'acidification, mais rarement dans le cadre de projets sur le long-terme permettant l'étude et la compréhension de l'évolution à venir des eaux de surfaces. Ceci malgré la présence de nombres sites sensibles reconnus en France (Massifs vosgiens et Central, Ardennes, Landes). Les grands programmes internationaux initiés à la suite des protocoles sur l'étude des pollutions transfrontalières et de leurs conséquences (ICP Water) n'intègrent pas les données disponibles et les suivis de la qualité des eaux initiées par les équipes de recherche française. D'autre part, malgré l'existence de nombreux travaux scientifiques sur la qualité des eaux depuis 50 ans, les données et suivis continus sont rares et les données ponctuelles souvent peu intégrées à l'échelle régionale. Ceci reflète le manque de soutiens financiers des programmes de recherches dans le temps, pourtant indispensables pour fournir des résultats complets et exhaustifs aux décideurs. Au-delà de la reconnaissance des travaux effectués sur la qualité de l'eau en France, et plus particulièrement dans les Vosges, il est nécessaire à la compréhension historique et spatiale de l'acidification de pouvoir comparer les résultats obtenus à l'échelle régionale avec des données internationales. La problématique des émissions et des dépôts étant ancienne et transfrontalière, la réponse des écosystèmes nécessite également une intégration temporelle et géographique vaste. De plus, l'évolution des émissions de polluants et des dépôts associés étant bien connue en France à l'échelle nationale et régionale, il apparaît nécessaire de poursuivre ces études de l'acidification à travers les conséquences qu'elle engendre en terme d'évolution de la qualité chimique et biologique des eaux de surfaces en France. Les baisses d'émissions et de dépôts acquises se traduisent-elle pas une restauration immédiate, différée, homogène des eaux ?

Afin de répondre à cette question, il existe quelques initiatives financées par des instances locales telles que le projet d'Observatoire de l'Acidification des eaux appuyé par le Conseil Général des Vosges et les équipes de recherche de l'Université de Metz, de Nancy et le centre INRA et le CNRS de Nancy. Les données acquises et présentées dans le cadre de ce travail de thèse s'intègre à ce projet.

## 1. 1 Sites, matériel et méthodes

### 1.3.1 Contexte vosgien

#### a) climat

Le massif des Vosges culmine à 1424 m. Le climat est océanique avec une influence continentale, humide et froid. La figure 1.20 présente les précipitations moyennes annuelles spatialisées et les altitudes associées. On note des variations allant de 900 à 2300 mm/an en fonction de l'altitude et de la latitude pour la zone montagneuse des Vosges. Les hauteurs d'eaux maximales sont atteintes au sud des Vosges au niveau des reliefs culminants. La figure 1.21 illustre cette différence entre les moyennes annuelles de précipitations pour Gérardmer (1750 mm) et Saint-Dié-des-Vosges (1120 mm) entre 1971 et 2000. Ces deux sites sont représentatifs vallées des Hautes-Vosges. Le contraste altitudinal se reflète dans les quantités de pluies annuelles, et dans la plus forte saisonnalité des précipitations du site de Gérardmer. Le climat vosgien est également froid (température moyenne annuelle comprise entre 8 °C à 600 m et 5 °C à 1200 m). Au dessus de 800 m d'altitude, le sol est fréquemment couvert de neige entre novembre et avril (figure 1.19). La figure 1.21 présente également le nombre mensuel moyen de jours de neige et de gel de 1971 à 2000. On note que la différence d'altitude semble peu influer sur le nombre de jour de gel, mais beaucoup plus sur le nombre de jour de neige et leur répartition dans l'année.

Figure 1.19 Photo prise sur le bassin versant GS dans les Vosges gréseuses du Nord à 900 m fin avril 2006. On note que les résineux présentent une forme caractéristique avec des trouées à mi-hauteur, trace de la pression imposée par les populations de cervidés.

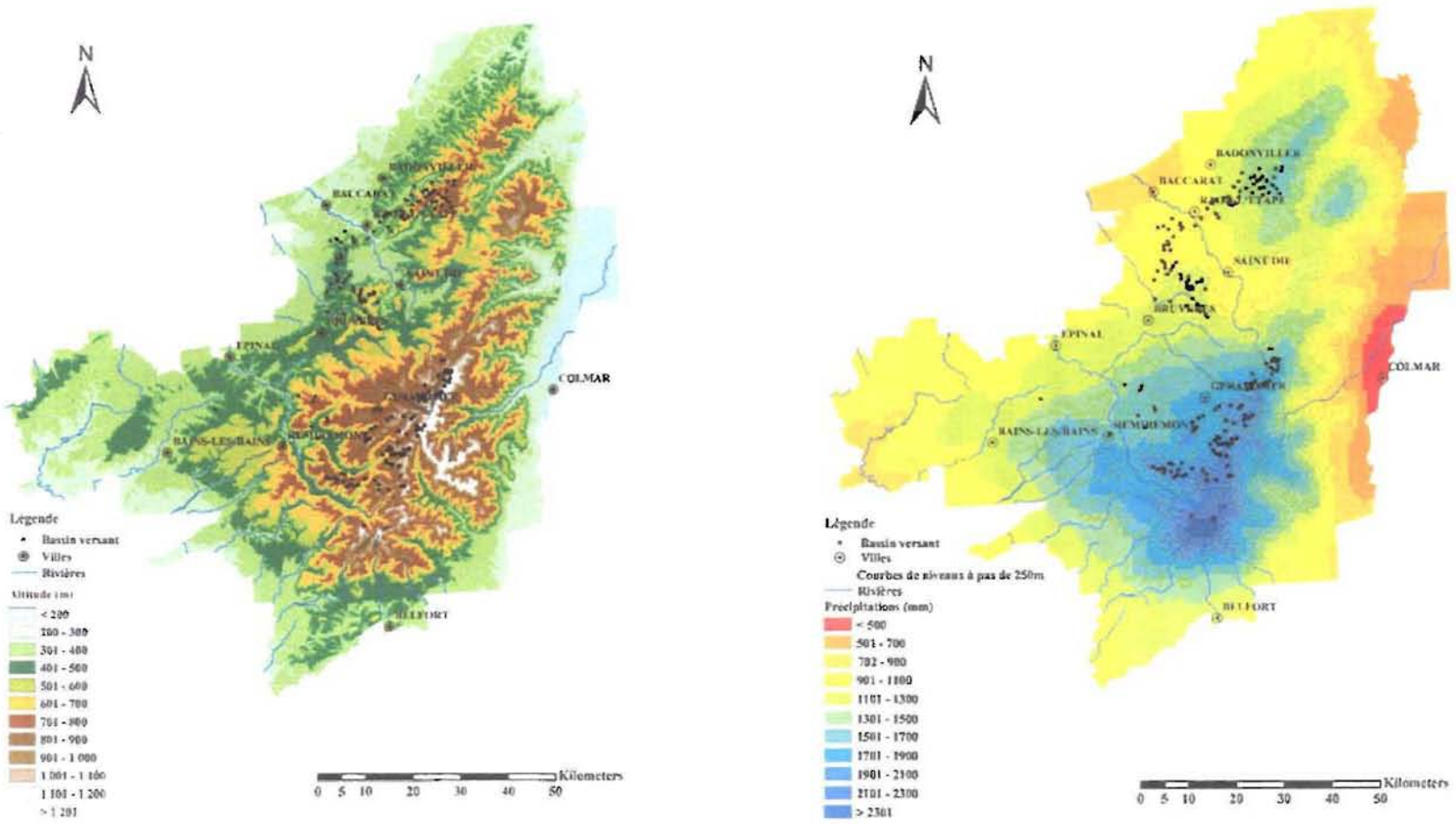



Figure 1.20 Altitudes du massif vosgien déterminés à l'aide d'un MNT au pas de 50 m (données IGN ; carte de Nedeltcheva, 2005) à gauche ; précipitations moyennes annuelles dans le massif vosgien issus du modèle AURHELY de Météo France au pas de 1 km² (données de Bénichou et Le Breton, 1987 ; carte de Nedeltcheva, 2005) à droite.

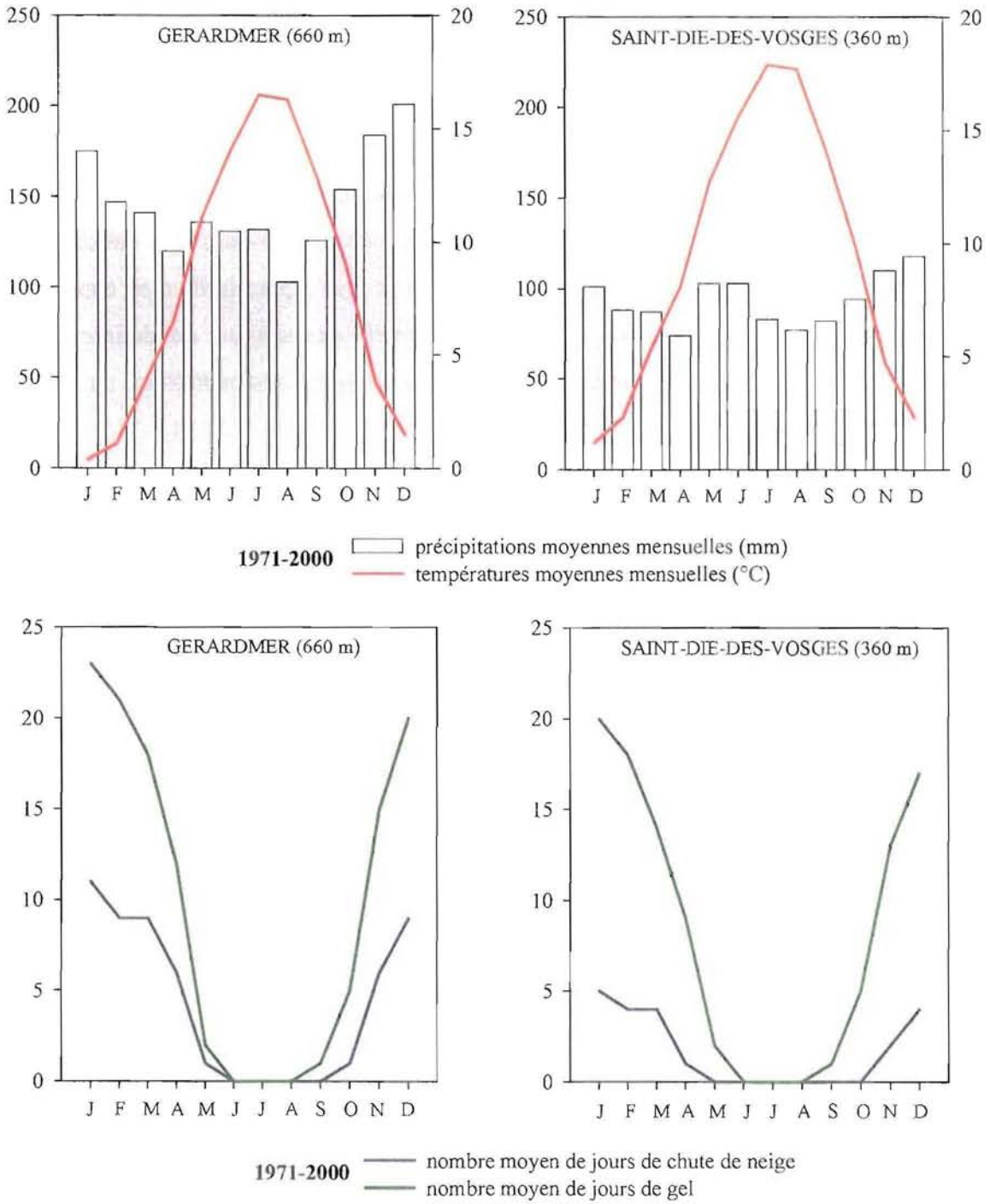



Figure 1.21 Précipitations, températures, nombre de jours de chute de neige et de gel moyens annuels entre 1971 et 2000 pour les sites de Gérardmer et Saint-Dié-des-Vosges (Données Météo France)

### b) géologie

Le massif des Vosges est caractérisé par un contraste géologique marqué entre les substrats géologiques présents au nord et au sud. Issus de l'orogenèse du massif hercynien durant l'ère primaire, les terrains ont été érodés à la fin du Permien et recouvert au cours du Mésozoïque par des dépôts sédimentaires gréseux, correspondant à la stratigraphie du Trias Germanique. Lors du Cénozoïque, le socle cristallin a été mis à jour par le soulèvement des Vosges méridionales et centrales, avec un rajeunissement et une fracturation des substrats. La compensation tectonique de ce soulèvement lié à l'orogenèse alpine tardive se conclut par l'effondrement du fossé Rhénan. La morphologie actuelle des terrains est définie par les Vosges gréseuses au nord et à l'ouest du massif, et les Vosges dites cristallines au sud et à l'est.

#### Les témoins de la période anté-hercynienne

Les seules marques connues de l'évolution géologique ancienne sont les effets de deux métamorphismes qui ont engendré et affecté les gneiss, bien représentés dans les Vosges moyennes. Le métamorphisme ancien, caractérisé par la genèse de grenat (catazone) correspond à la phase avallonienne (- 510 millions d'années) et le métamorphisme récent, caractérisé par la présence de cordiérite correspond à l'orogenèse calédonienne (- 395 M.A). Au Dévonien, l'aire vosgienne était en domaine marin, au large, au sud du « continent du vieux grès rouge »

#### Le Carbonifère et les plissements hercyniens

Le **Tournaisien** est absent et cette lacune est généralement interprétée comme un effet d'une phase avant-coureur (la phase bretonne) de l'orogenèse hercynienne. Les dépôts viséens peu représentés dans les Vosges moyennes occupent les deux tiers de la surface des Vosges du sud. Leur étude a permis de reconstituer partiellement l'évolution de cette région au cours de l'orogenèse hercynienne. Au **Viséen inférieur** la partie centrale des Vosges du sud formait un bassin marin où s'accumulaient des sédiments détritiques auxquels était associé un Volcanisme sous-marin. Plus au Nord se déposait la série détritique du Markstein.

**A la limite Viséen inférieur et du Viséen supérieur**, se formèrent les premiers plis de l'orogenèse hercynienne (**phase sudète 1**). Les effets de ce plissement sont une tectonique souple à plis d'axes Est-ouest, accompagnée d'un métamorphisme anchizonal à illite et

chlorite. La mise en place du granite intrusif des Ballons est plus ou moins contemporaine de cette phase (**Coulon, 1973**)

Au **Viséen supérieur,** les Vosges du sud sont encore occupées par un bassin marin à un caractère littoral accumulant des dépôts. Un volcanisme, essentiellement aérien, leur est associé. Dans ce volcanisme se sont différenciées une lignée latitique (labradorites, porphyrites andésitiques) et une lignée à silice excédentaire (latites quartzifères, rhyolites calco-alcalines).

A la **fin du Viséen**, intervient une seconde phase tectonique (**phase sudète 2**) les déformations les plus importantes dues à cette phase sont des plis d'axes NE-SW et une tectonique cassante avec basculement de blocs. La grande dislocation de Retournemer Saintes-Maries-aux-Mines s'est formée à ce moment et l'intrusion du **granite des Crêtes** s'est faite le long de cet accident. Le caractère magmatique du **granite de Bramont** est admis par la plupart des auteurs. Son âge précis est mal connu. Il apparaît lié à l'une des phases sudètes et **Gagny (1968)** considère son contact avec les séries primaires du Viséen inférieur comme intrusif.

Au **Westphalien**, les Vosges moyennes et la majeure partie des Vosges du sud sont occupées par une chaîne de montagne. La mise en place **du granite du Valtin** est plus ou moins contemporaine de la **phase asturienne**. Des manifestations de tectonique cassante lui sont associées.

Le **Permien** est peu représenté dans les Vosges moyennes et les effets de la phase saalienne sont difficiles à apprécier. Cette période est marquée par une intense érosion, la transformation en **pénéplaine** de la chaîne hercynienne et la formation d'altérites violacées.

**L'effacement des Vosges entre l'orogenèse hercynienne et l'orogenèse alpine.**

Au **Trias** les sables fluviatiles (grès vosgien), recouvrent la quasi-totalité des Vosges. Ensuite le massif est recouvert par les dépôts fluviatiles puis deltaïques du Buntsandstein moyen. Au **Muschelkalk** on assiste au retour de la mer. Ensuite jusqu'à l'**Eocène**, les Vosges ont joué un rôle complètement effacé dans l'évolution géologique régionale. Aucun dépôt postérieur au Muschelkalk n'est conservé dans les Vosges.

**Individualisation du massif vosgien actuel**

C'est en contrecoup de la phase alpine sannoisienne que s'individualise le massif vosgien actuel avec la formation antithétique du fossé rhénan. Le soulèvement du horst

vosgien a atteint son amplitude maximale dans la région de Guebwiller. A la fin de l'Oligocène, la mise à nu du socle est très largement effectuée et durant le Néogène celui-ci subit une intense altération. A cette altération s'ajoute au Pliocène une incision du massif en larges vallées.

Au Quaternaire, le massif vosgien a été marqué par les glaciations. Les glaces ont occupé des surfaces étendues dans la partie sud ouest du massif depuis les hautes Vosges (Grand Ballon, lac Blanc) jusqu'au plateau de Haute-Saône (Lure). Elles ont en grande partie modelé les hautes vallées et y ont abandonné des dépôts caractéristiques.

**(i) Vosges cristallines**

Elles sont caractérisées par une diversité de roches acides (plus de15 types de granites, gneiss) à basiques (grauwacke) divisées en une multitude de faciès présentant différents degrés de cristallisation et de richesse minéralogique.
Les trois types de granites définis par Nedeltcheva (2005 ; 2006a) se différencient par leur richesse minéral et chimique (tableau 1.2). L'auteur résume les groupes comme suit :

- **Type I** : comprend les granites les plus riches en $SiO_2$ (72,3 %) et $K_2O$ (5,4 %) et particulièrement pauvres en CaO (0,8 %) et MgO (0,6 %). Ces substrats sont riches en feldspaths potassiques et muscovite et comprennent les granites du Valtin/Brézouard, de Thiéfosse/Gérardmer et de Remiremont.

- **Type II** : ces granites intermédiaires sont plus enrichis en CaO (1,2 %) et MgO (0,9 %) et $Na_2O$ (3, 7%) par rapport au précédent, au détriment de $SiO_2$ (70,6 %) et $K_2O$ (4,8 %). Ils sont surtout riche en plagioclase, biotite et parfois cordiérite et regroupent les granites du Bramont et du Ventron.

- **Type III** : ces granites sont les plus riches en CaO (2,7 %) et MgO (3,5 %) et $K_2O$ (5,9 %) et les plus pauvres en SiO2 (63,6 %). Ils sont riches en minéraux de type biotite et hornblende et regroupent les granites d'Oderen, de la Schucht, du Lac Vert, du Lac Blanc, des Crêtes et des Ballons.

Ces 3 types seront utilisés par la suite pour différencier la richesse des substrats rencontrés à travers les différentes comparaisons historiques.

| | **Type I** (n = 25) | | | | **Type II** (n = 33) | | | | **Type III** (n = 37) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | moy | e.t | min | max | moy | e.t | min | max | moy | e.t | min | max |
| $SiO_2$ | **72,3** | 1,4 | 70,1 | 75,8 | **70,6** | 1,4 | 67,8 | 73,1 | **63,6** | 4,0 | 55,4 | 70,9 |
| $Al_2O_3$ | 14,4 | 0,6 | 12,8 | 15,1 | 14,9 | 0,3 | 14,2 | 15,6 | 14,7 | 1,6 | 11,6 | 18,0 |
| $Fe_2O_3$ | 1,7 | 0,3 | 1,2 | 2,4 | 2,0 | 0,5 | 0,2 | 2,6 | 4,4 | 1,2 | 1,7 | 6,7 |
| MnO | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,2 |
| MgO | **0,6** | 0,3 | 0,1 | 1,0 | **0,9** | 0,3 | 0,1 | 1,5 | **3,5** | 1,5 | 1,0 | 7,3 |
| CaO | **0,8** | 0,2 | 0,3 | 1,6 | **1,2** | 0,3 | 0,6 | 2,3 | **2,7** | 0,9 | 0,2 | 4,9 |
| $Na_2O$ | 3,4 | 0,2 | 2,7 | 3,8 | 3,7 | 0,3 | 3,0 | 4,0 | 2,9 | 0,7 | 1,9 | 4,0 |
| $K_2O$ | 5,4 | 0,5 | 4,4 | 6,1 | 4,8 | 0,4 | 4,2 | 6,0 | 5,9 | 1,0 | 0,0 | 8,1 |
| $TiO_2$ | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,7 | 0,2 | 0,0 | 1,2 |
| $P_2O_5$ | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,0 | 1,2 |
| 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 |
| Othose | 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** | 1,6 | 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 |
| Ilménite | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 1,1 |
| Hématite | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 1,0 | 0,3 | 0,6 | 0,0 | 2,1 |

Tableau 1.2 Composition chimique et minéralogique (%) des différents types de granites (d'après Stussi, 1995). La composition minéralogique est déduite de l'analyse modale ou chimique par calcul de la mésonorme cationique. moy = moyenne, e.t. = écart-type, min = minimum, max = maximum.

### (ii) Vosges gréseuses

L'altitude maximale des Vosges gréseuses est inférieure à celles des Vosges cristallines (Donon = 1008 m). Les paysages sont homogènes et surtout façonnés par les résistances différentes des différentes couches sédimentaires à l'érosion (Bonneau et al., 1978 ; von Eller, 1984). La figure 1.22 illustre cette séquence stratigraphique des Vosges gréseuses.

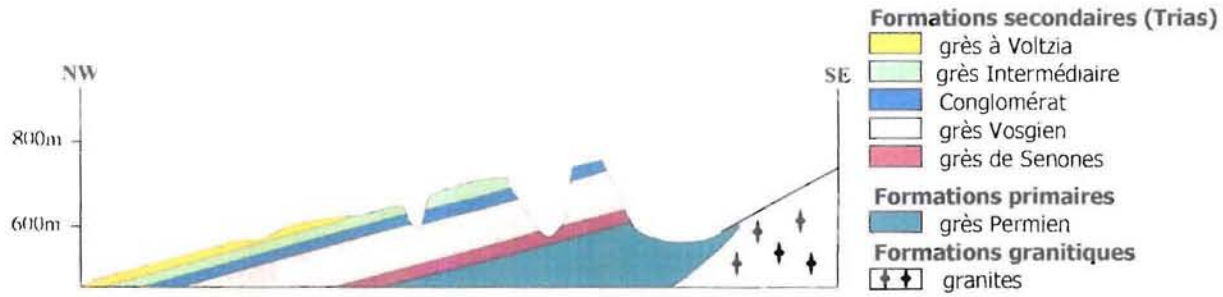



Figure 1.22 Coupe géologique schématique des Vosges gréseuses (Bonneau et al., 1978)

Le **grès vosgien** et le **conglomérat principal** forment les reliefs dans la plupart des Vosges gréseuses. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces deux roches sont très proches (Tableau 1.3). Elles sont très riches en silice et pauvres en potassium, en sodium et en calcium (absence de plagioclase). Les oxydes de fer, bien qu'en faible quantité, donnent à ces deux roches des colorations brun-rosées. La transition sédimentaire entre grès est conglomérat est bien illustrée ici par l'augmentation de la quantité de galets de la base du grès vosgien vers le conglomérat principal. Les galets sont de trois types : quartzite rose, quartz blanc et lydienne (plus rares) et mesurent entre 25 et 35 mm de diamètres en moyenne. Les bassins versants les plus élevés sont souvent caractérisés par de fortes pentes et l'on note parfois la présence de cirques glaciaires.

Le **grès intermédiaire** et le **grès à Voltzia**, légèrement plus riches en minéraux altérables, sont au sommet de la séquence sédimentaire. Le grès intermédiaire est riche en galets, alors que le grès à Voltzia en est presque dépourvu. Ils sont tous les deux plus riches en orthose (teneurs en $K_2O$ plus élevées). La richesse du grès à Voltzia en magnésium (MgO = 0,90 %) traduit la présence de micas sous forme de muscovite. Ils affleurent dans la partie l'ouest et nord de la zone gréseuse, leur présence à l'est est limitée alors qu'ils ont été érodés au fur et à mesure du soulèvement des Vosges plus à l'est sous l'effet de l'enfoncement du bassin de Paris. Les reliefs qu'ils forment sont plus arrondis que sur grès vosgien, et les pentes plus douces.

Les **grès ou « couches » de Senones** et les **grès Permien** sont les roches les plus riches en minéraux altérables dans cette séquence. Ils sont marqués par des alternances de bancs sableux et de lits argileux, où l'on note la présence de nodules dolomitiques. Ils sont plus argileux et présents aux pieds des bassins versants, en bas des pentes.

| | grès vosgien | conglomérat | grès intermédiaire | grès de Senones | grès à Voltzia |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 92,70 | 91,90 | 88,31 | 81,46 | 78,61 |
| $Al_2O_3$ | 3,18 | 3,75 | 5,38 | 8,45 | 10,77 |
| $Fe_2O_3$ | 0,46 | 0,69 | 0,97 | 1,46 | 1,27 |
| FeO | 0,36 | 0,53 | 0,31 | 0,11 | 0,73 |
| MnO | 0,00 | 0,02 | 0,11 | 0,06 | 0,01 |
| MgO | 0,00 | 0,66 | 0,32 | 0,33 | 0,90 |
| CaO | 0,37 | 0,00 | 0,19 | 0,47 | tr. |
| $Na_2O$ | 0,10 | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,20 |
| $K_2O$ | 1,55 | 1,30 | 2,85 | 5,30 | 4,80 |
| Quartz | 89,0 | 88,0 | 78,0 | 71,5 | 73,0 |
| Feldspaths | 10,5 | 12,0 | 21,0 | 26,0 | 25,0 |
| Micas | 0,5 | 0,0 | 1,0 | 2,5 | 2,0 |

Tableau 1.3 Composition chimique et minéralogique (%) des différents types de grès (Perriaux, 1961), tr. = trace.

Nedeltcheva et al. (2005) ont découpé les bassins versants gréseux selon trois types, en fonction des roches présentes, des positions qu'elles occupent (Thomas et al., 1999) et de leurs compositions chimiques (Perriaux, 1961) :

- **Type 1** : bassins versants uniquement sur grès vosgien et conglomérat

- **Type 2** : bassins versants avec du grès intermédiaire sur la partie amont et du grès vosgien et conglomérat sur la partie aval.

- **Type 3** : bassins versants avec du grès vosgien et/ou du conglomérat principal en amont, et des grès de Senones affleurant sur la partie avale.

**(iii) Formations glaciaires**

Durant l'ère quaternaire, les Vosges ont subi plusieurs périodes de glaciations intenses (classiquement, Günz, Mindel, Würm, Riss). La présence des glaciers a favorisé l'érosion du massif et le dépôt de formations morainiques importantes, souvent constituées de différentes

roches mélangées. Les phénomènes de gélifluxtion et d'abrasion physique on laissé à travers les Vosges de nombreuses empreintes d'érosions et d'accumulations (tourbières, « crassins », moraines) (Bonneau et al., 1978 ; Gras et al., 1990). Les résidus de cette activité glaciaires se retrouvent sur la plupart des bassins versants vosgiens, sous forme de couches superficielles plus ou moins continues, riches en galets et fragments lithiques recouverts d'une matrice sableuse. On trouve également dans certains sites des horizons de frangipans ou « crassin » (Gras et al., 1990). Ce sont des couches limono-sableuse très compactes, indurées au-delà des 40 à 60 premiers centimètres du sols. Lorsque ces formations s'enrichissent en argiles, la compaction devient tellement importante que les écoulements verticaux s'en trouvent fortement limités et un ruissellement sur le toit de se crassin se crée provoquant des écoulements horizontaux des eaux météoriques récemment infiltrées. Ces transferts sont également caractérisés par des accumulations des matières organiques, oxy-hydroxydes de fer, aluminium et manganèse à la surface de ces couches imperméables. Ces formations sont connues dans les secteurs granitiques, bien qu'aucune cartographie précise n'existe. L'analyse de diagrammes RX n'a pas permis de différencier minéralogiquement ces horizons des horizons profonds des sols. Leur formation résulterait des alternances de croissance de lentilles de glace lors du gel des sols puis de leur fonte au dégel favorisant le tassement des grains fins en coiffes autour des éléments grossiers (Van Vliet, 1988). La figure 1.23 ci-dessous présente quelques traces de l'époque glaciaires dans les paysages vosgiens.

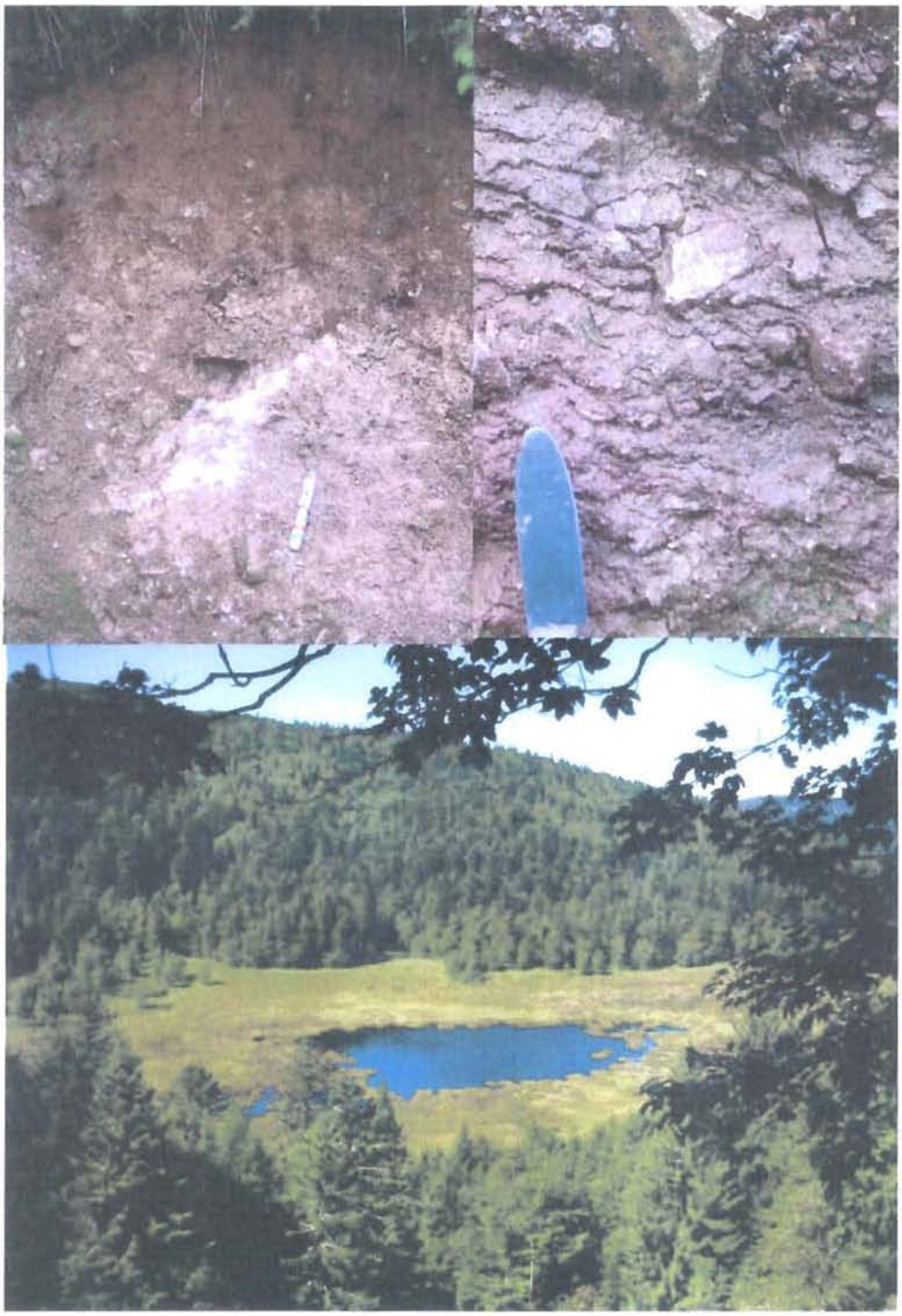


Figure 1.23 En haut, Podzosol dans la zone de Cornimont avec présence d'un « crassin » En bas, tourbière et étang glaciaire protégée de Machais (N 48°00'21'' E 006°57'47'') installés au fond d'un ancien cirque glaciaire.

La figure 1.24 ci-dessous résume la répartition géographique des différents substrats décrits précédemment. Les regroupements effectués ici s'éloignent de la nomenclature classique et

parfois confuse des granites, pour se focaliser d'avantage sur la composition minéralogique et chimique des roches.

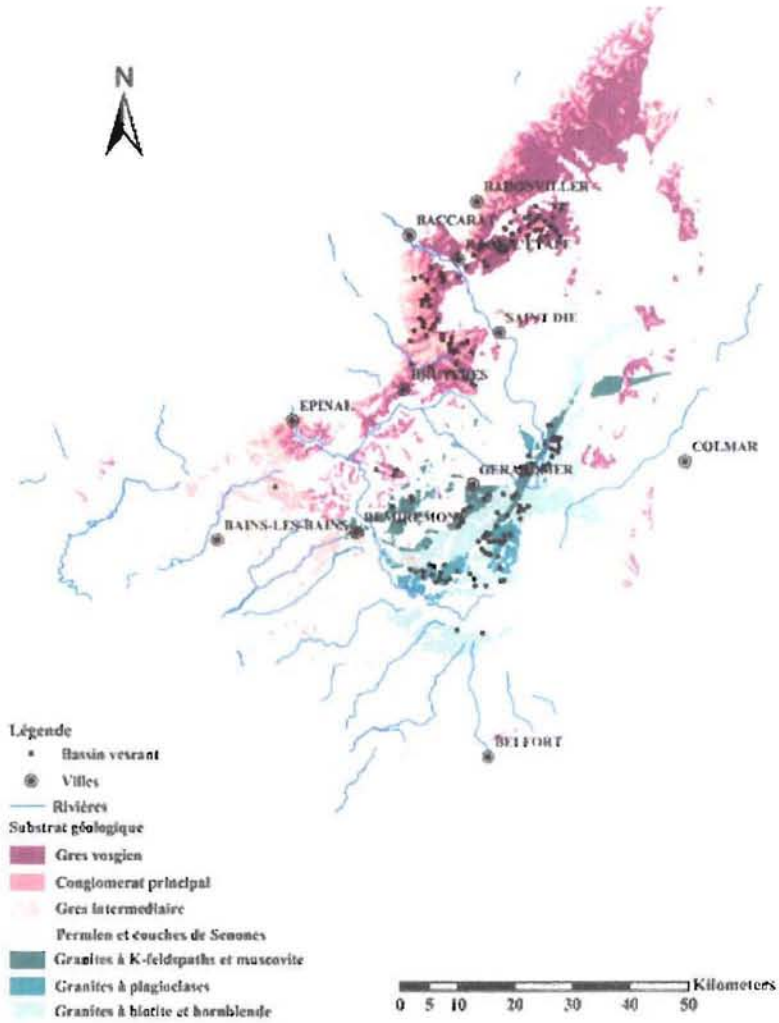



Figure 1.24 Carte géologique simplifiée du massif vosgien issue du regroupement des substrats effectués par Nedeltcheva et al. 2006a, b d'après les cartes géologiques disponibles au 1/50000$^{ème}$ (Nedeltcheva, 2005).

### c) sols

Plusieurs études pédologiques ont été réalisées dans les Vosges depuis 40 ans afin de définir au mieux les sols présents à travers le massif. La partie gréseuse a été étudiée par plusieurs auteurs (Bonneau et al., 1978 ; Guillet et al., 1972 ; Le Tacon 1966) jusqu'à aboutir à la réalisation d'une carte des sols au 1/100000$^{ème}$ (Bonneau et al., 1978) autour de la région de Saint-Dié-dès-Vosges. Pour la partie cristalline des Vosges, aucune carte des sols n'existe

malgré les nombreux travaux réalisés (Fichter et al., 1998 ; Lelong et Souchier, 1970 ; Mansuy, 1992 ; Meilhac, 1970 ; Souchier, 1971). Les principaux types de sols rencontrés sont les Brunisols, les Alocrisols, les Podzosols (figure 1.25) selon la nomenclature du RPF (Baize et Girard, 1995). Les conditions stationnelles et climatiques imposent les variations intermédiaires pédologiques rencontrées entre ces 3 pôles.

Figure 1.25 Alocrisol (à gauche) et Podzosol (à droite) des Vosges. Le sol de gauche prélevé sur les site d'études de Cornimont présente un horizon Ah en surface (0-3 cm), un horizon d'éluviation E (3-15 cm) puis des horizons d'accumulation BPs (15-40 cm) d'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et BPsh (40-80) où s'accumule également la matière organique. Le sol à droite prélevé sur les sites du Val de Senones présente un horizon OH en surface (10 cm) où la matière organique se dégrade lentement, un horizon organo-minéral AH épais (10-40 cm), aucun horizon d'éluviation visible (masqué par AH), puis la même succession BPs (40- 70 cm) puis BPh (70-110 cm). Le profil est beaucoup plus riche en blocs pluricentimétriques. Le ruban indique 1m du sommet à la base des profils.

Les processus pédogénétiques principalement mis en jeu dans les sols vosgiens sont :

- la **brunification**. Elle s'observe sur les matériaux les plus riches en minéraux ferro-magnésiens qui s'altèrent rapidement en donnant des argiles et des oxydes de fer libres. La combinaison entre les argiles et les composés organiques provenant de la litière donne des complexes argilo-humiques agrégés et stables dans le sol.

- l'**aluminosiallitisation**. L'aluminium fortement présent tamponne le pH (< à 5) et assure les liaisons organo-minérales à la place du fer. Les argiles peuvent également présenter des signes d'**aluminisation** aboutissant à la formation de vermiculite alumineuse.

- la **podzolisation**. Les humus de type mor ou moder, produisent des acides organiques solubles qui migrent en profondeur et provoquent l'altération par complexolyse des minéraux argileux. Des complexes organo-métalliques ou chélates mobiles de fer et d'aluminium sont libérés en solution (chéluviation). Lorsque ces processus sont intenses, un horizon E d'éluviation décoloré apparaît tandis que les complexes entraînés précipitent dans les horizons Bh lorsque la matière organique s'insolubilise et Bs lorsque ces sont les oxyhydroxydes qui s'insolubilisent. L'aluminium est plus soluble et migre souvent plus profondément que le fer.

Pour la partie granitique des Vosges, les travaux de Lelong et Souchier (1970) permettent de différencier 3 grands types de sols en fonction de leur degré de podzolisation :

- les sols fortement podzolisés se rencontrent à haute altitude (podzols et sols podzoliques ou Podzosols) sur les granites potassiques les plus pauvres en minéraux altérables (type I)
- les sols à podzolisation faible et modérée (sols cryptopodzoliques et ocres podzoliques ou Alocrisols) sont fréquents sur granite à plagioclase à haute et moyenne altitude (type II)
- les sols non podzolisés, brunifiés (sols bruns et bruns acides ou Brunisols) sont généralement sur les granites riches en minéraux altérables (type III) et à basse altitude sur tous les types de substrats.

On note des pertes en calcium quasiment totales dans les sols des deux premiers types, alors que les Brunisols ne présent qu'une perte en Ca de 50 %, alors que le magnésium et le potassium, issus des minéraux altérables ferromagnésiens, ne diminuent que faiblement le long du profil. La vermiculite et la smectite sont les phyllosilicates dominants pour les sols des granites de types I et II, tandis que la kaolinite domine dans les sols sur granite de type III.

Les sols sur grès présentent un très faible taux de saturation (S/T < 20 %) du fait de l'extrême pauvreté des substrats gréseux en minéraux altérables. Les sols sont en général sableux et très perméables, l'appauvrissement des sols et les pédogenèse de podzolisation avec l'apparition fréquente d'horizon d'éluviation E et d'accumulation d'oxyhydroydes (Bh et Bs). La figure 1.25 illustre cette podzolisation marquée. Les Podzosols présents sur grès vosgien et conglomérat principal sont remplacés par des Brunisols sur les couches de Senones, le grès intermédiaire et à Voltzia (Thomas et al., 1999).

La figure 1.26 ci-dessous présente le pH des sols en surface déduit des valeurs indicatrices des relevés floristiques (Gégout et Piedallu, 2002). On retrouve les pH les plus bas au niveau des substrats les plus pauvres en minéraux altérables, les plus froids et pluvieux et les zones où les résineux dominent largement la couverture forestière, c'est-à-dire au nord et à l'ouest sur la partie gréseuse, et, au centre, au niveau des granites les plus pauvres.

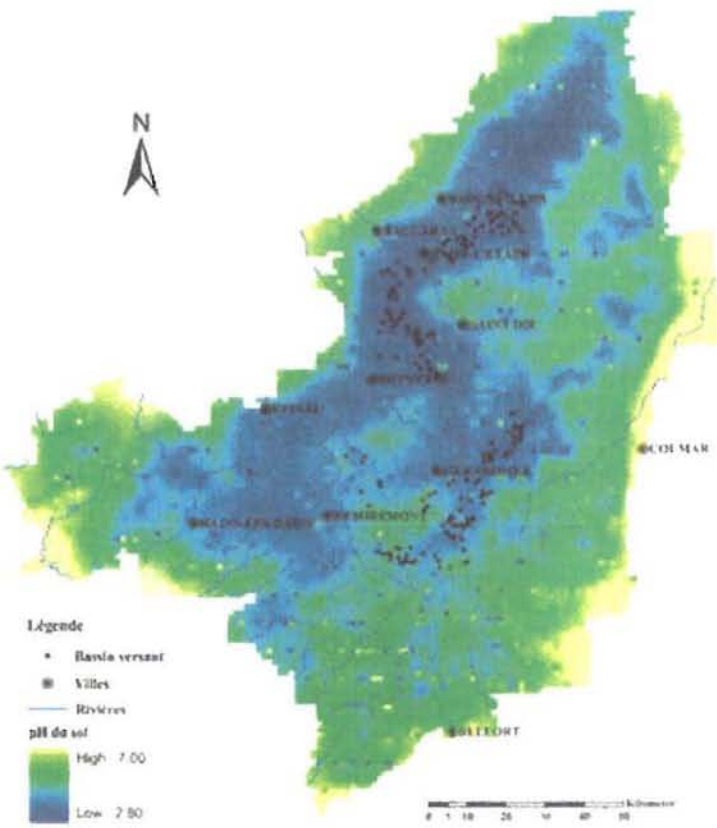



Figure 1.26 pH des sols au pas de 1 km², déduits de la valeur indicatrices des relevés floristiques par les techniques du krigeage (données de Gégout et Piedallu, 2002 ; Nedeltcheva, 2005)

### d) étages phytoclimatiques

En 1992, l'IFN estime la forêt vosgienne à près de 281320 ha (troisième département français), soit un taux de boisement avant tempête de 47,7 %. La moitié de cette forêt est communale et 20 % est domaniale, les 30 % restants étant privés.

La couverture forestière est formée principalement de sapinières- hêtraies (*Abies alba* Mill., *Fagus sylvatica* L.) et de pessières (*Picea abies* L.). Cette forêt mixte est couronnée par une hêtraie à érable à l'approche des sommets. Seuls les plus hauts sommets des Hautes-Vosges centrales et méridionales étaient naturellement dépourvus de forêt et occupés par des chaumes primaires Ces espaces pâturés par le bétail étaient régulièrement brûlés pour améliorer la qualité du fourrage et supprimer les ligneux (*Calluna vulgaris* L. et *Vaccinium myrtillus* L.). Au XIX$^{ème}$ siècle ces espaces ont été drainés et replantés par des peuplements d'épicéa produisant un bois de grande qualité technologique. La figure 1.27 résume les grands types de couvertures forestières présents dans les Vosges. La majeure partie du massif est actuellement dominée par les résineux, les feuillus restent le mieux représentés au sud et à l'est du massif.

On peut distinguer 5 étages phytoclimatiques sur le versant occidental des Vosges en fonction du climat et des peuplements associés :

**L'étage montagnard inférieur ou étage collinéen (de 350 à 500 m)**

Le chêne (*Quercus* sp.), sensible aux basses températures, n'occupe que des tranches altitudinales limitées. Ainsi on trouvera uniquement à ces altitudes des chênaies-hêtraies (*Quercus* sp., *Fagus sylvatica* L.) ou des chênaies-pineraies (*Quercus* sp., *Pinus sylvestris* L.) très généralement introduites par l'homme.

**L'étage montagnard moyen (de 500 à 1000 m)**

Les conditions climatiques régulièrement fraîches et humides sont optimales pour le développement des pessières naturelles ou plantées et de hêtraies-sapinières. On peut distinguer deux grands types principaux associations principales de hêtraies-sapinières :

- hêtraies-sapinières à *Festuca sylvatica* sur sols les moins acides : Brunisols acides.
- hêtraies-sapinières à myrtille (*Vaccinium myrtillus* L.), canche flexueuse (*Deschampsia flexuosa* L.), luzules (*Luzula maxima* D.C., *Luzula albida* Hoffm.), et mousses (*Hypnum laurem, Hypnum splendens*) sur sols plus acides (Alocrisols à Podzosols ocriques).

L'épicéa et à un moindre degré le pin sylvestre a été massivement introduit pour reboiser les anciennes terres agricoles et augmenter la productivité forestière (Bonneau et al., 1978).

**L'étage montagnard supérieur (plus de 1000 m)**

Au-dessus de 900-1000 m, le hêtre tend à supplanter le sapin grâce à sa meilleure résistance aux conditions climatiques rigoureuses : vents violents, brouillards fréquents, grande quantité de neige. Il est accompagné de l'érable sycomore (*Acer pseudoplatanus* L.), du sorbier des oiseleurs (*Sorbus* L .), l'épicéa a pu y être substitué. Les résineux étaient généralement considérés comme subordonnés aux feuillus dans la forêt climax. Mais cette tendance a été souvent entièrement renversée par les traitements sylvicoles qui ont, dans certaines zones, éliminé de manière systématique l'élément feuillu (forêt de Hospices de Nancy) : la forêt montagnarde supérieure se présente dans ces stations sous forme d'une sapinière plus ou moins artificielle à épicéas et feuillus subordonnés. A mesure que l'on s'élève en altitude, la taille des arbres décroît et vers sa limite supérieure, la hêtraie n'est plus qu'un taillis buissonnant, haut de 2 à 4 mètres.

Quatre types de stations peuvent être distinguées :

- la hêtraie à myrtilles, canche flexueuse (*Deschampsia flexuosa* L.), et luzules (*Luzula maxima* D.C., *Luzula albida* Hoffm.), avec des sols de type Alocrisol à Podzosol humodurique (sols bruns cryptopozoliques et sols bruns ocreux).
- la hêtraie à hautes herbes (*Chaerophyllum hirsutum* L., *Mulgedium alpinum* L., *Rumex arifolius* All., *Spirea aruncus* L., *Ranunculus aconitifolius* L., *Ranunculus platanifolius* L., *Adenostyles alliariae* Gouan, *Polygonum bistorta* L.) avec Alocrisol à Brunisol oligo-saturé (sols bruns acides les plus humides).
- la hêtraie à millet (*Milium offisum* L.) sur les Brunisols les mieux drainés
- la hêtraie à pâturin de Chaix (*Poa chaixi* Villars) sur les Brunisols mésotrophes, très localisés.

Les différentes sous-associations redistribuent en mosaïques et l'interaction sol-végétation est ici, assez sensible, une faible variation du tapis végétal se traduisant par un changement des caractéristiques du sol.

**L'étage subalpin**

Au dessus de la hêtraie d'altitude s'étendent des chaumes naturelles ou Hautes-Chaumes primaires dont l'existence et l'extension ont pu être déterminées par des arguments pédologiques.

Les groupements végétaux des landes ou pelouse d'altitude sont dominés par la présence de la myrtille (*Vaccinium myrtillus* L.), du nard (*Nardus stricta* L.), de fétuque (*Festuca rubra* L.) et de bruyère (*Calluna vulgaris* L.), auxquels se joignent quelques espèces alpines ou subalpines : Gentiane (*Gentiana lutea* L.), Arnica sauvage (*Arnica montana* L.), Liondent (*Leontodon pyrenaicus* Gouan), Fenouil des Alpes (*Meum athamanticum* Jacq.), et Anémone alpine *(Anemone alpina* L.).

La double origine des chaumes actuels est confirmée par l'étude des sols : Podzosol humique à Alocrisol humique des chaumes secondaires témoignent par leur horizon B de l'existence d'une phase forestière antérieure.

Sur le versant alsacien, l'ensoleillement beaucoup plus élevé et la pluviométrie moindre provoque une remontée des étages phytoclimatiques et l'apparition et le développement d'espèces plus thermophiles telles le Chêne pubescent ((*Quercus* sp.) et parfois même le châtaigner (*Castanea sativa* Mill.).

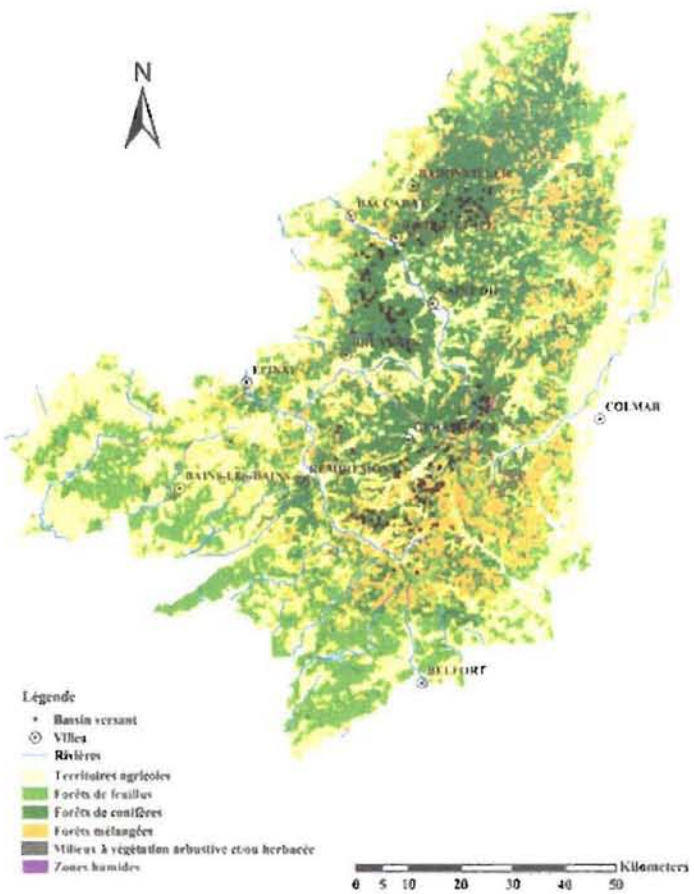



Figure 1.27 Principaux types de végétation dans le massif vosgien évalués au niveau de la parcelle forestière (Corine Land Cover, IFN 2000).

### e) dépérissement et tempêtes

Au début des années 1980, les peuplements forestiers des Vosges et de bien d'autres régions en Europe, particulièrement les résineux (sapins et épiceas), ont montré des signes de dépérissements avec un jaunissement et une défoliation liés à des carences magnésiennes (Landmann et al., 1993). La figure 1.28 présente les photos de ces symptômes caractéristiques. Les travaux scientifiques réalisés dans le cadre du programme DEFORPA ont mis en évidence les causes de ce dépérissement. Elles sont l'association de sécheresses extrêmes (1976, 1981, 1983), des conditions stationnelles (relief, sol, peuplements âgés et denses) et de problèmes nutritionnels conditionnés par des sols extrêmement acides et acidifiés par les dépôts atmosphériques ( Becker, 1989 ; Becker et al., 1995 ; Bonneau et al., 1992 ; Huettl et Zoettl, 1993 ; Landmann et Bouhot-Leduc, 1995 ; Landmann, 1989 ; Landmann et al., 1995b ; Lebourgeois et al., 1993 ; Nys, 1981 ; Thomas et al., 1998). Les mêmes symptômes ont été identifiés dans plusieurs sites montagneux en Europe Centrale. Ce dépérissement a été suivi par de fortes attaques de Bostryches (*Ips typographus* L.) qui ont notablement aggravé la situation sanitaire des forêts (Warzée et Grégoire, 2003). La régénération forestière sur ces espaces est très faible et n'est possible qu'à l'intérieur d'enclos car la densité de cervidés est très élevée. La figure 1.29 présente la synthèse de l'état de dépérissement effectué par l'ONF en 1992 selon 3 classes de dommages :

- faibles (- de 25 % du feuillage touché)
- moyens (de 25 à 60 % du feuillage touché)
- forts (plus de 60 % du feuillage touché)

Les zones géologiques granitiques et gréseuses sensibles à l'acidification sont fortement touchées par le dépérissement, traduisant l'influence aggravante des stress hydriques et nutritionnels. Enfin, le massif vosgien a subi une importante tempête du 25 au 26 décembre 1999 (figure 1.30). 15 à 30 % de chablis en plus ont été relevés particulièrement dans les forêts du nord-est et du nord-ouest du département des Vosges (Colin, 2003). 30000 ha de forêts ont ainsi subi des dégâts sévères durant ces 2 jours de tempête où les vents ont parfois dépassé les 200 $km.h^{-1}$. Les relevés de dégâts effectués par l'IFN en 2000 sont présentés figure 1.30 et montrent également que le nord-ouest du département a également été touché. Ces phénomènes peuvent influencer l'hydrochimie des ruisseaux pendant plusieurs années (Didon-Lescot et al., 1998).

Figure 1.28 Photos de résineux des Vosges présentant les symptômes classiques du dépérissement : (de gauche à droite) défoliation , jaunissement des aiguilles (photos Boudot et Angéli, 2005-2006).

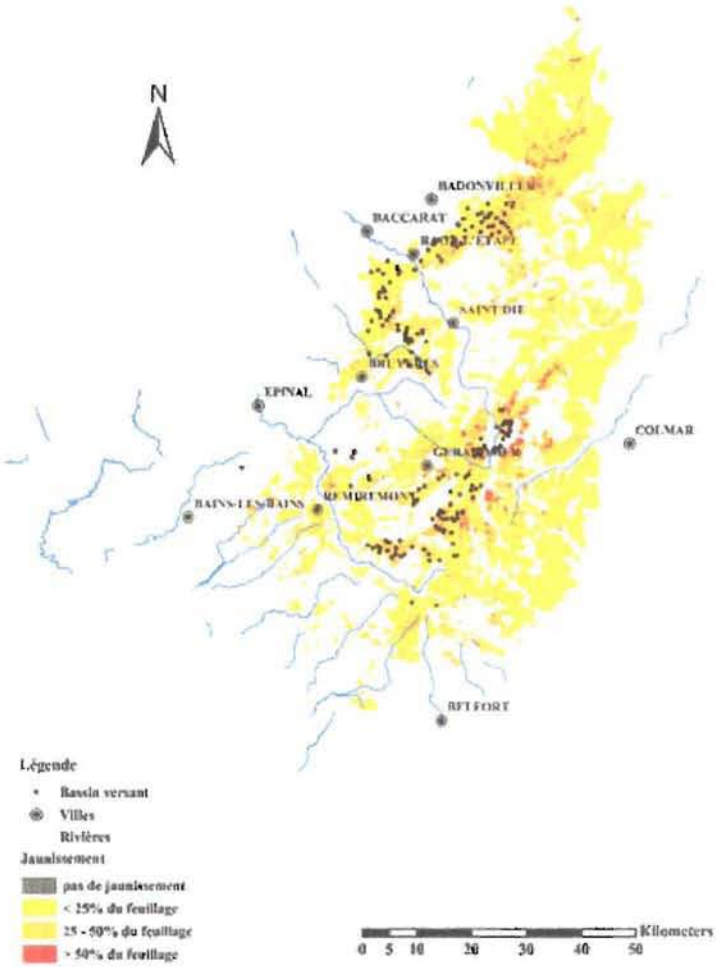



Figure 1.29 Symptômes de jaunissement des résineux notés en 1992 dans les forêts du massif vosgien sur chaque parcelle forestière (données ONF, 1992, Nedeltcheva, 2005)

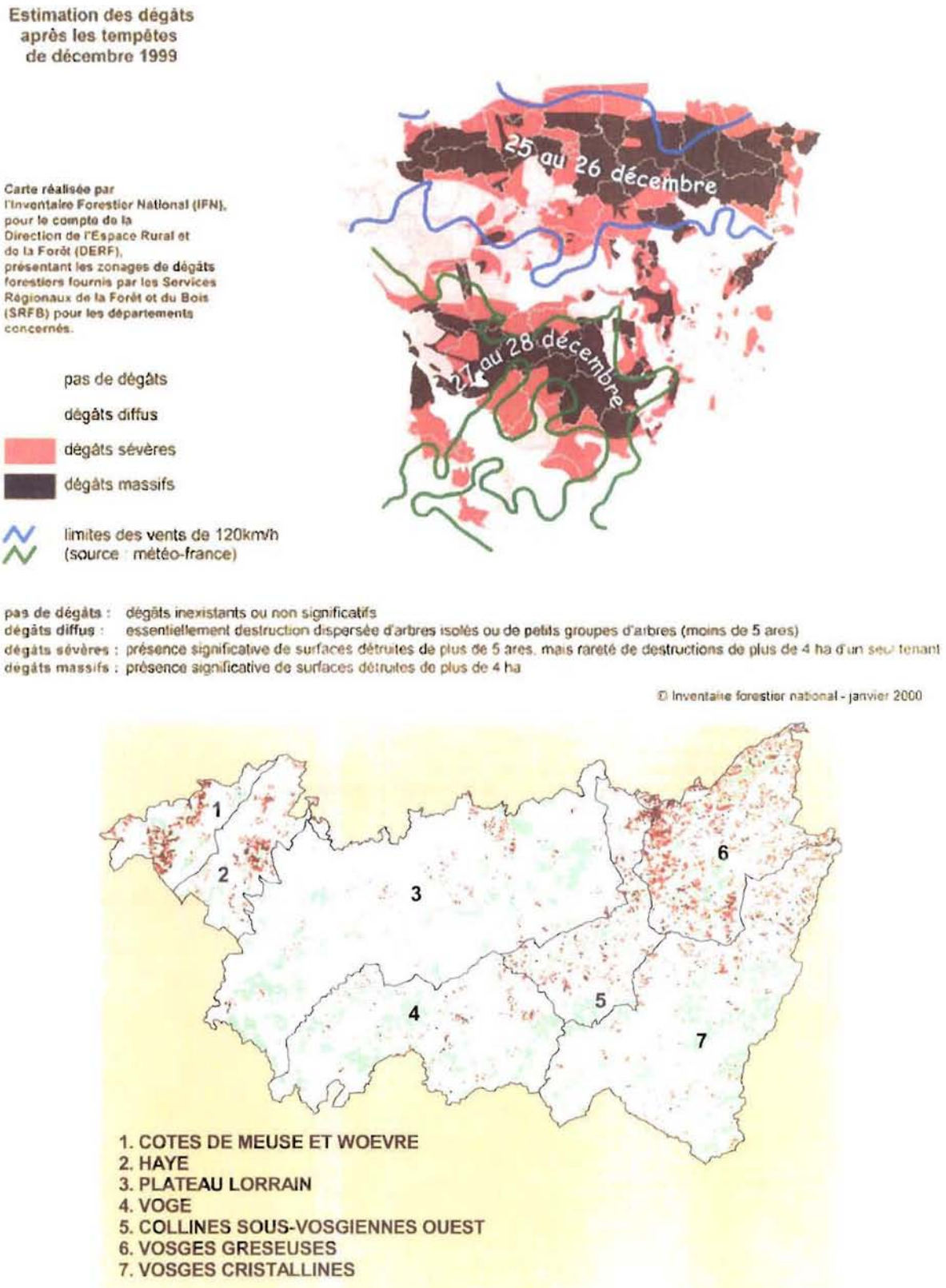



Figure 1.30 Estimation des zones forestières les plus touchées en France par les tempêtes de décembre 1999 (en haut) et cartes des dégâts dans le département des Vosges (en bas) réalisées par l'IFN en 2000. En rouge les zones où les dégâts sont les plus importants.

### 1.3.2 Comparaisons historiques ponctuelles

Afin d'étudier les changements hydrochimiques affectant les eaux de sources vosgiennes sur le long terme, nous avons recherché les études anciennes réalisées depuis les 50 dernières années, en vue d'un rééchantillonnage.

Les études retenus sont :

- 2 ruisseaux dans les Vosges gréseuses centrales étudiés par Nisbet (1958)
- 50 sources sur la partie granitique moyenne du massif étudiées par Bourrié (1978)
- 38 ruisseaux répartis sur l'ensemble du massif, versants lorrains et alsaciens, étudiés par Probst et al. (1990).
- 395 ruisseaux sur l'ensemble du versant lorrain du département des Vosges étudiés par Guérold et al. (1997)

#### a) Choix des ruisseaux, localisation et périodes d'échantillonnages

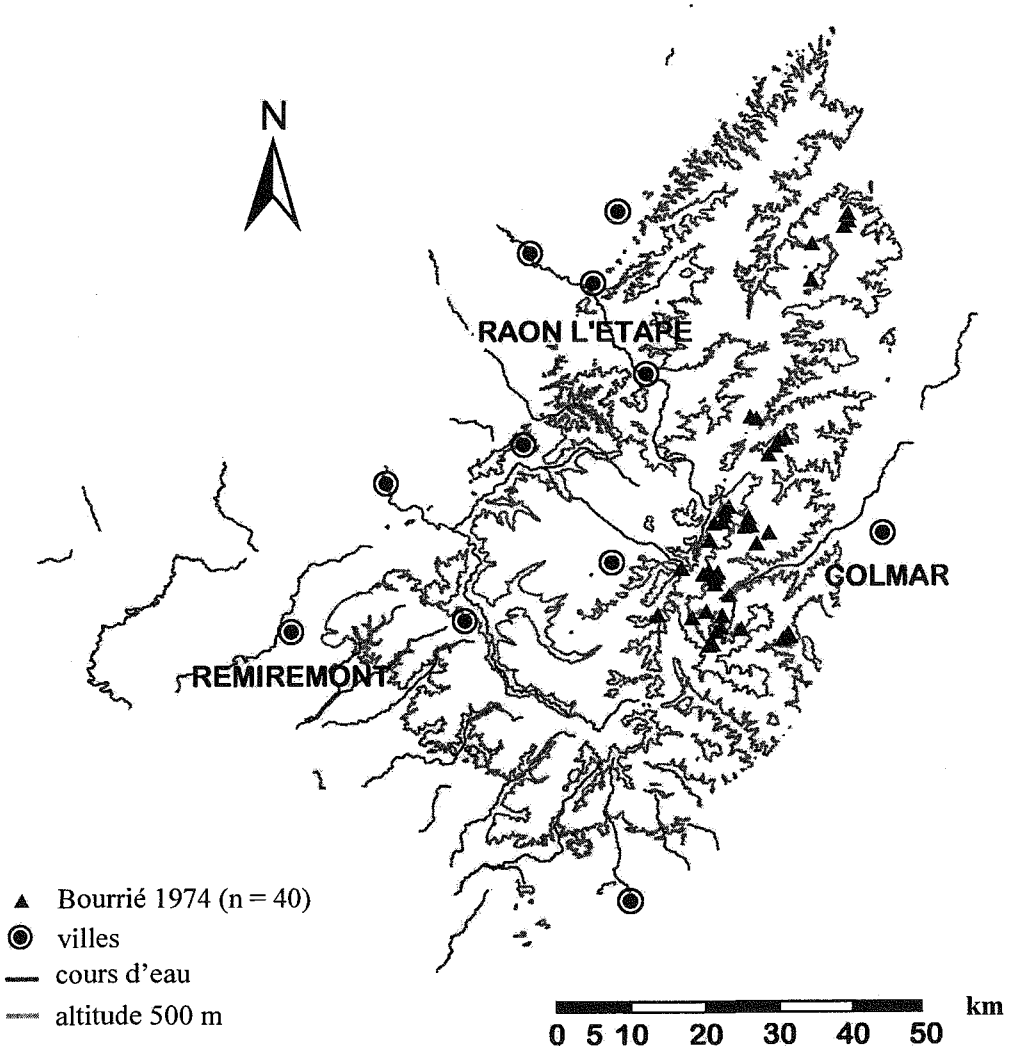
Ces localités concernent au total les départements des Vosges (88), du Bas-Rhin (67) et du Haut-Rhin (68), de la Meurthe-et-Moselle (54) et de la Moselle (57). La surface totale prospectée s'étend sur 5000 km².

La position exacte des ruisseaux et sources échantillonnés a été identifiée à l'aide des documents cartographiques originaux au 1/25000$^{ème}$ des auteurs. Nous avons ensuite restreint l'échantillonnage aux sites non influencés par les activités humaines (rejets domestiques, cultures et épandages, activités industrielles, salage des routes). Pour l'étude très exhaustive de Guérold et al. (1997) nous avons concentré notre réechantillonnage sur les bassins versants granitiques, monolithographiques représentatifs des 3 types minéralogiques identifiés par Nedeltcheva (2005, 2006a).

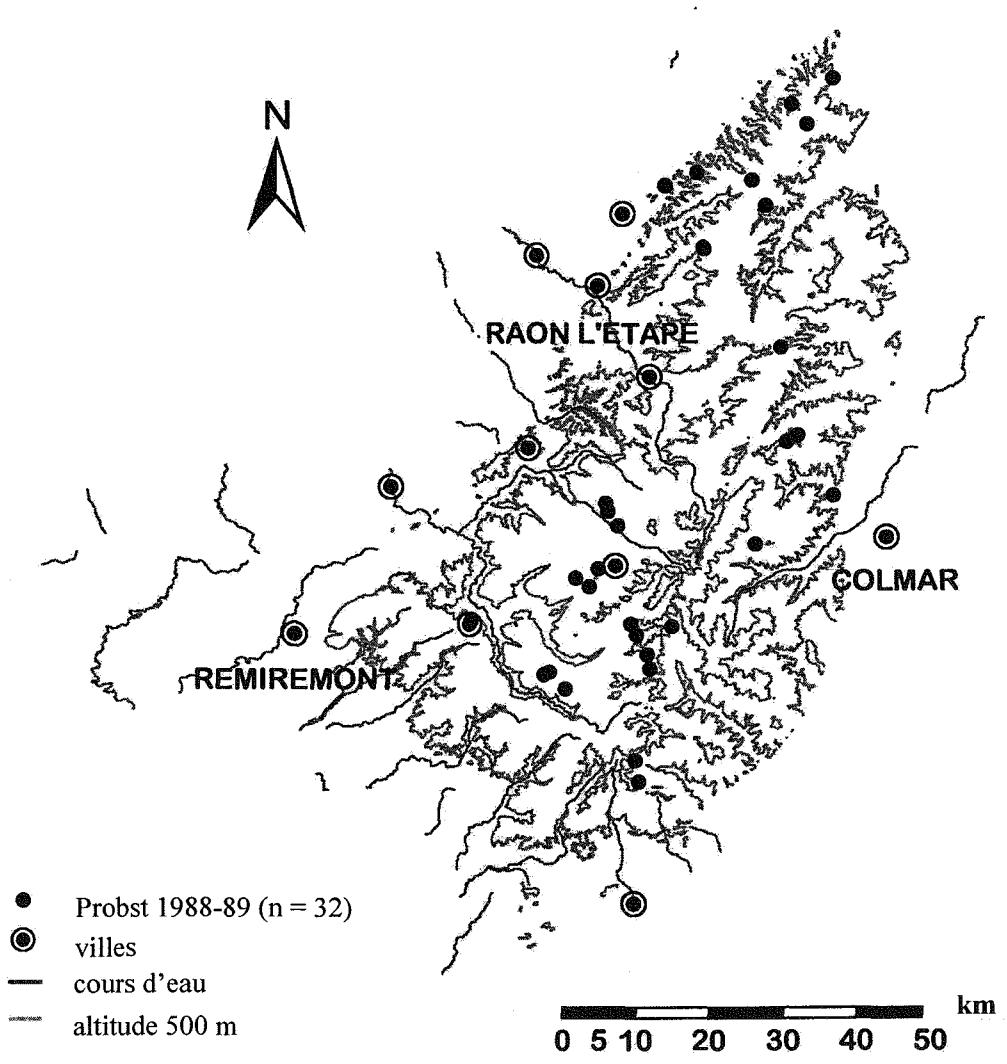
Les sites finalement retenus sont :

- 2 ruisseaux sur grès (Nisbet, 1958)
- 40 sources sur granite et grauwackes (Bourrié 1978)
- 32 ruisseaux sur grès et granites (Probst et al. 1990)
- 62 ruisseaux sur granite (Guérold et al., 1995).

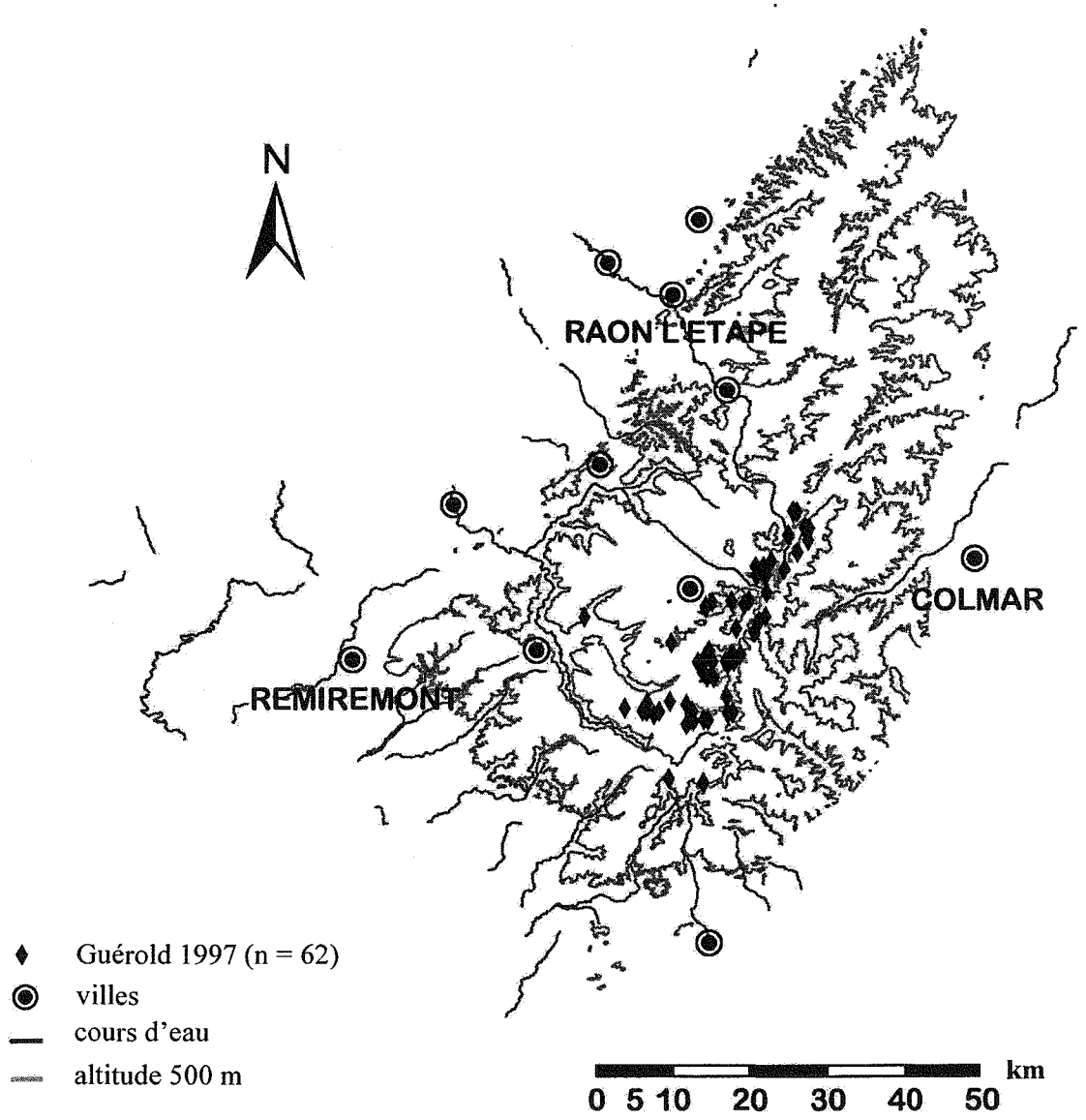
Les figures 1.31., 1.32 et 1.33 présentent la localisation des sites à travers le massif vosgien. Les coordonnées des points de prélèvements en système international géodésique WGS84 (h ddd°mm'ss.s"), les altitudes minimales, moyennes et maximales, les surfaces et la géologie sont indiquées dans l'annexe I. L'annexe II regroupe l'ensemble des cartes au 1/25000$^{ème}$ des zones prospectées.




Figures 1.31 Répartition des 40 sources sur granite et grauwackes prélevées par Bourrié en 1974 et sélectionnées pour cette étude.




Figures 1.32 Répartition des 32 ruisseaux sur granite et grès prélevés par Probst et al. en 1988-89 et sélectionnés pour cette étude.




Figures 1.33 Répartition des 62 ruisseaux sur granite prélevés par Guérold et al. en 1997 et sélectionnés pour cette étude.

Le tableau 1.4 ci-dessous résume les périodes d'échantillonnage historiques et plus récentes des eaux de surface suivies dans le cadre de cette comparaison à long-terme.

Le premier jeu de données concerne deux ruisseaux étudiés par Nisbet (1958) entre mai 1955 et mars 1957 et rééchantillonnés entre octobre 1995 et 1996 puis entre mars 2002 et octobre 2003. Les sources et ruisseaux de trois autres études de Bourrié (1978), Probst et al., (1990) et Guérold et al. (1997), ont respectivement été prélevées en juin 1974, de septembre à novembre 1988 puis en mars 1989, entre octobre et novembre 1995. Ils ont été échantillonnés à nouveau en automne 2003, au printemps 2004 et en automne 2004. Les périodes de prélèvements ont été sélectionnées pour être proches des dates historiques d'échantillonnage et des conditions hydrologiques associées (voir paragraphe suivant).

| auteurs | Nisbet (1958) | Bourrié (1978) | Probst et al. (1990) | | Guérold et al. (1997) | cette étude |
|---|---|---|---|---|---|---|
| échantillonnage initial | **1955-57** | **1974** | **1988-89** | | **1995** | **1998-2005** |
| | mai 1955 de mar. 1957 | juin-74 | sep.- nov. 1988 | mar. 1989 | oct. 1995 de nov. 1995 | jan. 1998 de nov. 2005 |
| réchantillonnage récent | **1995-2003** | **2004** | **2003-04** | | **2004** | - |
| | nov. 1995 de nov. 1996 jan. 2001 de oct. 2003 | mai-04 | oct. 2003 | mai-04 | déc. 2004 | - |
| bassins versants | 2 | 40 | 30-32 | | 62 | 5 |
| granites | - | 33 | 22 | 22 | 62 | 5 |
| grès | 2 | - | 10 | 8 | - | - |
| grauwackes | - | 7 | - | - | - | - |
| altitude moyenne | 776 m | 1042 m | 780 m | | 996 m | 929 m |

Tableau 1.4 Etudes historiques retenues et périodes d'échantillonnage, nombre de bassins versants, substrats dominants et altitude moyenne.

### b. Caractéristiques environnementales

1) Les deux ruisseaux prélevés par Nisbet entre 1955 et 1957 sont situés dans les Vosges gréseuse au centre du massif. Ils ont été prélevés à nouveau en 1995-1996 et en 2002-2003. L'absence d'informations sur les conditions hydrologiques initiales pourra donc être minimisée par la présence de séries chronologiques discontinues. L'altitude moyenne est de

776 m. Les bassins versants sont pour la Basse des Escaliers (BE) uniquement sur grès vosgien et pour le Gentil Sapin aval (GS aval) sur grès vosgien et sur les Couches de Senones plus riches. Les surfaces respectives de BE et GS aval sont de 122 et 446 ha.
Ces données chimiques sont les plus anciennes disponibles dans les Vosges. Elles peuvent nous permettre de suivre l'évolution de quelques paramètres chimiques sur une cinquantaine d'années et d'avoir des informations sur l'état chimique des ruisseaux avant les pics d'émissions de polluants des années 70.

2) Bourrié (1978) détaille un panel de 40 sources vosgiennes (versant lorrain et alsacien) au printemps 1974. Nous avons rééchantillonnés ces sources durant le printemps 2004.
L'altitude moyenne des bassins versants retenus est de 1042 m, pour une surfaces moyenne des bassins versants de 27 ha. En effet l'auteur a surtout travaillé sur des sources situées aux sommets. La plupart de ces sites sont monolithologiques, avec 33 sites sur granites, majoritairement du type 3 (n = 26), le plus riche d'après la classification de Nedeltcheva et al. (2005). Les autres bassins versants se développent sur granite de type 1 (n = 7) ou grauwackes (n = 7). Pour ce dernier type, on trouve les bassins les plus petits (< 20 ha) et les plus hauts en altitude (> 1100 m).
Cette première comparaison ponctuelle permet d'approcher les changements ayant affecté les eaux de source durant les trente dernières années. Ce sont les données anciennes les plus nombreuses et complètes disponibles pour les Vosges. La richesse de la majorité des roches sous-jacentes définit ces sites comme étant *a priori* assez peu sensibles à l'acidification et plus aptes à la restauration naturelle.

3) le travail de Party et Probst (1990) s'appuie sur un suivi de 32 ruisseaux pendant les années 1988-1989 et que nous avons rééchantillonnés en 2003-2004.
L'altitude moyenne des bassins versants étudiés est de 780 m, pour une surface moyenne de 282 ha. Ces sites sont donc plus en aval et plus grands que ceux de Bourrié et présentent une lithologie plus complexe : 8 bassins versants dont un très grand (1105 ha), sur substrat gréseux avec des altitudes à l'exutoire inférieures en moyenne à 650 m et 24 sont sur substrat granitique plurilithologique dont 7 ruisseau sur granite de type 1 et 5 ruisseaux sur granite de type 2. Très peu de substrats présents sont riches en minéraux altérables et les eaux sont souvent acides. Cette caractéristique contraste fortement avec l'étude de Bourrié (1978). De

plus, cette étude ponctuelle a été réalisée au printemps, mais également en automne, ce qui permettra d'aborder l'influence des effets saisonniers.

4) le travail de F. Guérold et J.-P. Boudot (1997 et actuel) a permis de sélectionner62 ruisseaux prélevés entre octobre et novembre 1995 en étiage, puis en décembre 2004, pour une comparaison ponctuelle.
Les bassins sélectionnés à partir des 395 ruisseaux initialement prélevés ont une altitude moyenne de 996 m et couvrent en moyenne une surface de 64 ha (toujours supérieure à 10 ha). Le choix s'est porté sur des substrats uniquement granitiques et monolithologiques, de type I (n = 13), II (n = 22) et III (n = 27). Ces derniers sont en moyenne plus hauts en altitude et plus grands.
Ces ruisseaux, sélectionné s en 1995 pour leur sensibilité potentielle et leur vulnérabilité à l'acidification vont nous permettre de préciser l'influence de la lithologie sur l'évolution chimique à moyen terme des eaux. Les conditions stationnelles de cette étude ponctuelle sont assez proches de celles de Bourrié. Ceci nous permet d'envisager une comparaison croisée des résultats obtenus au cours de ces deux études.

L'acquisition d'informations hydrologiques est nécessaire. La vérification de la constance des conditions hydriques pour deux périodes de prélèvement à comparer est indispensable si l'on veut s'affranchir de l'influence du régime hydrique sur la chimie des eaux. La Banque Nationale des données pour l'Hydrométrie et l'Hydrologie (Banque HYDRO) met à disposition en ligne sur Internet (http://hydro.rnde.tm.fr/accueil.html) les débits journaliers collectés par les Agences de Bassin sur différents cours d'eau à travers la France. Chaque station est caractérisée par une fiche d'identité et l'information hydrologique est codifiée en fonction de sa fiabilité. Les données les plus anciennes pour les Vosges datent de 1963.
Les ruisseaux choisis pour ces quatre études ont été positionnés sur les fonds cartographiques IGN de Cartoexploreur3 pour l'Alsace et la Lorraine au 1/25000. L'ensemble des sources et ruisseaux depuis l'amont jusqu'aux confluences aval a été répertorié afin d'interroger la Banque de données HYDRO. 54 stations ont ainsi été identifiées comme étant à la confluence d'un ou plusieurs ruisseaux suivis. Ont été ensuite écartées les stations dont les données de débits étaient absentes pour les années étudiées (1974 1988 1989 1995 1996 2002 2003 2004) ou tout au moins pour la période de prélèvement concernée. Ceci ramène le choix à 23 stations informées et 16 stations partiellement informées mais conservées comme points de

comparaison pour des périodes précises, ou comme références indispensables de certaines zones géographiques pauvres en stations hydrologiques.

Enfin, 6 stations sont à la confluence de ruisseaux appartenant aux 3 études citées précédemment et regroupent donc des données sur l'ensemble des 8 années étudiées. Ces stations sont situées à l'aval sur des cours d'eau important (Moselle, Meurthe, Moselotte).

La synthèse des données hydrologiques peut en fait se résumer par les données d'un cours d'eau majeur drainant l'ensemble ouest du massif vosgien : la Moselle. Cette comparaison des débits entre les différentes périodes d'échantillonnage est résumée par la figure 1 .34. On notera ainsi une bonne adéquation entre les débits anciens et actuels durant les prélèvements. Seuls le débits du printemps 1989 sont nettement supérieurs à ceux du printemps 2004. La comparaison entre ces deux périodes risque d'être influencée par un effet concentration en 2004 lié à des débits plus faibles qu'en 1989.

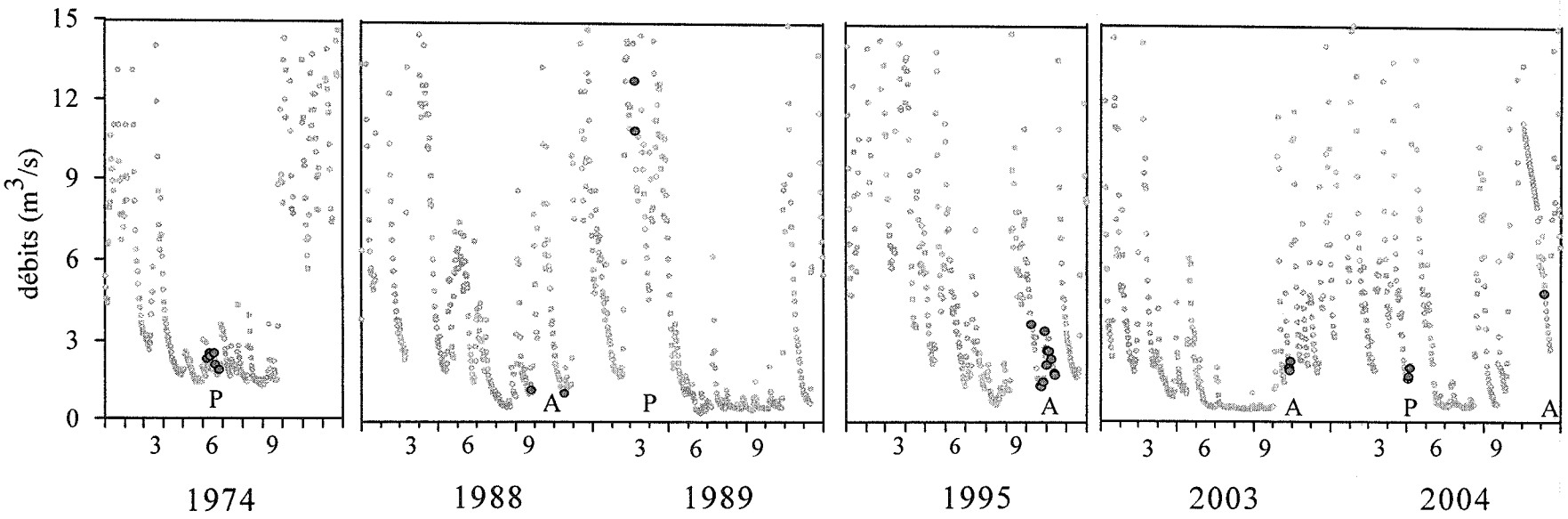



Figure 1.34 Régime hydrologique de la Moselle aval à Rupt-sur-Moselle au cours des différentes périodes d'échantillonnage historiques et récentes (données de la Banque HYDRO, Agence de l'Eau Rhin-Meuse, DIREN Lorraine). P = printemps ou A = automne.

La figure 1.35 résume les variations moyennes du débit de la Moselle sur 32 ans. De manière générale les conditions hydrologiques sont plus stables d'une année à l'autre de mai à septembre, c'est-à-dire du printemps à la fin de l'été. Les prélèvements réalisés au cours de cette période, comme la campagne de Bourrié en 1974, sont donc moins soumis aux variations hydrologiques intra et interannuelles. A l'inverse ces périodes sont caractérisées par des débits bas, et des ruisseaux alimentés par des eaux plus profondes et plus riches en éléments minéraux. Ceci correspond souvent une qualité des eaux meilleure qu'en période de crue. Il est donc nécessaire d'effectuer des prélèvements au moment de la reprise des écoulements ou lors des fontes printanières pour étudier les moments ou les eaux sont les plus acides du fait d'une forte contribution des eaux de surface (Guérold et al., 1997 ; Probst et al., 1990).

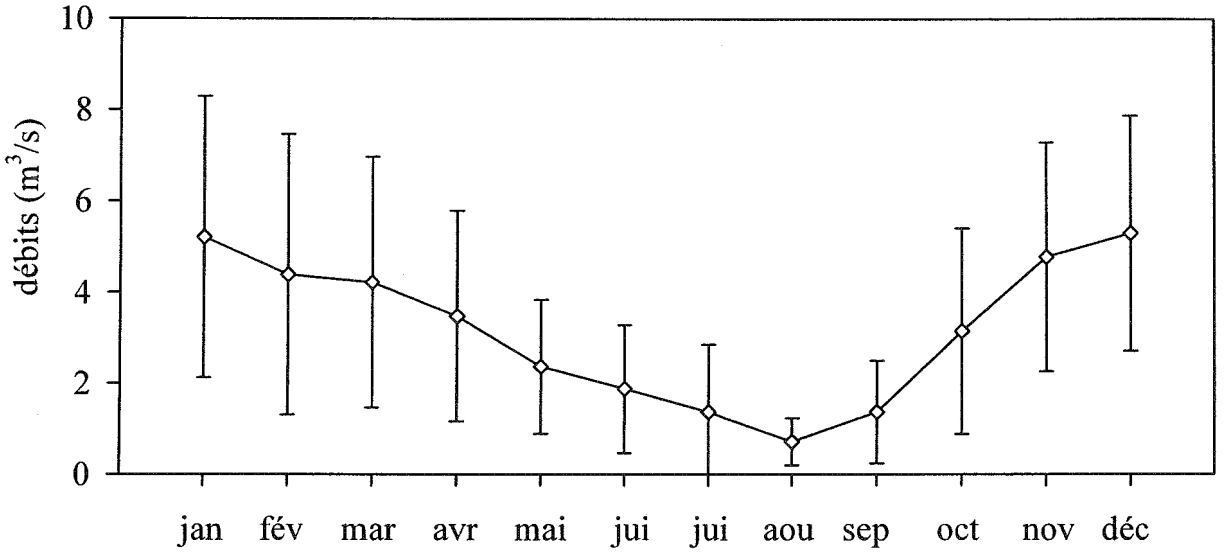



Figure 1.35 Débits mensuels moyens et écarts-types de la Moselle à Fresse-sur-Moselle entre 1972 et 2004 (données de la Banque HYDRO, Agence de l'Eau Rhin-Meuse, DIREN Lorraine).

Si l'on considère que les fortes concentrations en silice sont un indicateur des eaux profondes par opposition au COD (Carbone Organique Dissous), marqueur des eaux de surface, l'évolution des valeurs de silice entre les deux époques comparées est un bon traceur des différences hydrologiques (Batiot et al., 2003 ; Idir et al., 1999 ; Ladouche et al., 2001) entre les périodes passées et actuelles. Si la silice est globalement moins concentrée actuellement, on considérera que le régime hydrologique pendant lequel les sources ont été prélevées était plus important (dilution de la silice par des eaux de surface). Inversement si la silice est plus

concentrée actuellement, on considérera le régime hydrologique plus faible que lors des prélèvements passés. Ceci est valable si l'on fait l'hypothèse d'un taux d'altération stable depuis 30 ans et d'interactions constantes de la silice avec le compartiment biologique.

### c) Méthodes analytiques

Chaque laboratoire choisit et adapte ses techniques analytiques en fonction de ses objectifs. De plus, l'évolution et la progression des outils analytiques et des limites de détection associées au cours des 50 dernières années sont en autre importantes. Cette étude, en comparant des données obtenues dans différents laboratoires à différentes époques, est affectée par ces changements. La tableau 1.5 fait la synthèse des techniques utilisées pour chacun des paramètres chimiques retenus.

| | M.Nisbet | G. Bourrié | A. Probst et al. | Guérold et al. | cette étude |
|---|---|---|---|---|---|
| filtration | ni | 0,45µm | 0,45µm | 0,45µm | 0,45µm |
| pH | ni | avec agitation lente | avec agitation lente | avec agitation lente | avec agitation lente |
| Al | - | - | SAA-FG | **SAA-FG** | |
| Ca<br>Mg<br>Na<br>K | complexométrie (EDTA) | SAA | SAA | **SAA** | ICP |
| $SO_4$ | - | colorimétrie | CI | CI | |
| $NO_3$ | - | colorimétrie | | | colorimétrie |
| Si | colorimétrie | colorimétrie | colorimétrie | - | ICP |

Tableau 1.5 Résumé des techniques analytiques utilisées depuis 1955. Les techniques en gras spécifient une acidification des échantillons à l'acide nitrique (0.2% $HNO_3$) avant analyse. ni = non informé, SAA = spectrométrie par absorption atomique, CI = chromatographie ionique, ICP = spectrométrie d'émission plasma, SAA-FG = spectrométrie par absorption atomique au four graphite.

Le gain de précision entre des outils ou techniques n'ayant jamais coexisté dans un même laboratoire est difficile à quantifier. De plus, pour des raisons de matériel et de maîtrise des techniques passées, il est difficile de confronter actuellement les méthodes résumées ici, et d'évaluer les erreurs liées à la fiabilité, à l'application ou l'insensibilité des méthodes. Ainsi les résultats obtenus pour les études les plus anciennes (Bourrié, 1978 ; Nisbet, 1958 ; Probst et al. 1990) seront donc directement comparés aux résultats obtenus par les techniques actuelles. Il faudra donc garder un regard critique sur les tendances obtenues. Certains éléments comme la silice, considérée à priori comme stable dans le temps au sein d'un même ruisseau dans des conditions hydrologiques similaires, pourront tout de même nous permettre d'approcher des différences principalement liées à l'évolution des techniques.

Les circuits nationaux d'intercalibration n'existent que depuis une dizaine d'années, mais sont indispensables pour assurer la pérennité des études à long terme.

L'ensemble des données chimiques de cette étude est regroupé dans l'annexe III.

### d) Méthodes de comparaisons graphiques et statistiques

La comparaison des données chimiques entre deux campagnes de prélèvements a d'abord été réalisée graphiquement en mettant les données anciennes et récentes en vis-à-vis pour chaque paramètre. Pour visualiser les tendances, nous avons défini empiriquement des zones de stabilité basées sur les méthodes d'analyses classiquement utilisées en laboratoire. Ces domaines sont suffisamment étendus pour intégrer les variations liées aux changements de techniques entre les mesures passées et actuelles.

Les bornes retenues sont les suivantes : $SO_4$, $NO_3$, Cl, Ca + Mg et Na (± 10 $\mu eq.L^{-1}$), Al et K (± 5 $\mu eq.L^{-1}$), Si (± 20 $\mu mol.L^{-1}$) et pH (± 0,2 unité pH). Le tableau 1.6 ci-contre résume les bornes choisies pour chaque élément. Pour chaque paramètre, nous avons calculé le nombre de valeurs supérieures ou inférieures à cette zone de stabilité. Les données contenues dans cette zone sont considérées comme invariantes entre les deux périodes.

Enfin, pour estimer les tendances moyennes des concentrations pour chaque paramètre, on calculera un taux moyen d'augmentation ou de diminution basé sur la moyenne des différences entre l'année récente et l'année initiale d'échantillonnage rapportée sur le nombre d'années séparant les deux échantillonnages.

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

| | année | moyenne | seuil | % | | année | moyenne | seuil | % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 1974 | 5,30 | ± 0,2 unité pH | 4 | $SO_4$ | 1974 | 132,4 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 8 |
| | 1988 | 5,42 | ± 0,2 unité pH | 4 | | 1988 | 134,1 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 7 |
| | 1989 | 5,14 | ± 0,2 unité pH | 4 | | 1989 | 140,8 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 7 |
| | 1995 | 5,29 | ± 0,2 unité pH | 4 | | 1995 | 77,3 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 13 |
| Ca+Mg | 1974 | 271,2 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 4 | $NO_3$ | 1974 | 55,3 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 18 |
| | 1988 | 215,1 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 5 | | 1988 | 33,1 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 30 |
| | 1989 | 183,1 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 5 | | 1989 | 65,8 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 15 |
| | 1995 | 110,3 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 9 | | 1995 | 30,8 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 32 |
| K | 1974 | 14,6 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 34 | Cl | 1974 | 56,4 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 18 |
| | 1988 | 22,3 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 22 | | 1988 | 62,2 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 16 |
| | 1989 | 27,2 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 18 | | 1989 | 65,4 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 15 |
| | 1995 | 7,3 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 69 | | 1995 | 43,6 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 23 |
| Na | 1974 | 105,4 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 9 | Si | 1974 | 142,4 | ± 20 µmol.L$^{-1}$ | 14 |
| | 1988 | 75,6 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 13 | | 1988 | 119,7 | ± 20 µmol.L$^{-1}$ | 17 |
| | 1989 | 62,0 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 16 | | 1989 | 96,3 | ± 20 µmol.L$^{-1}$ | 21 |
| | 1995 | 64,8 | ± 10 µeq.L$^{-1}$ | 15 | | 1995 | 103,7 | ± 20 µmol.L$^{-1}$ | 19 |
| Al | 1988 | 8,8 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 57 | | | | | |
| | 1989 | 18,1 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 28 | | | | | |
| | 1995 | 13,1 | ± 5 µeq.L$^{-1}$ | 38 | | | | | |

Tableau 1.6 Synthèse des paramètres retenus pour être présentés graphiquement, moyenne pour l'année d'origine, bornes du domaine de stabilité retenues, et pourcentage de variations des concentrations moyennes initiales nécessaire pour conclure à un changement de concentration.

Pour les comparaisons ponctuelles (1974-2004, 1988-2003, 1989-2004 et 1995-2004), le nombre d'échantillons n est identique. On considère les échantillons comme appariés et les couples de variables indépendants entre eux. Pour valider statistiquement ces variations graphiques, nous avons choisis d'utiliser différents tests en fonction des échantillons et de leurs distribution :

- lorsque les conditions de normalité (distribution gaussienne) et de variance sont respectées, on utilisera un test t de Student apparié paramétrique (**a**).
- lorsque les conditions de normalité et/ou de variance ne sont pas respectées, on utilisera un test des signes et rangs de Wilcoxon non-paramétrique (**b**).

Pour les études de 1955-57 et 1995-2003, les variables sont indépendantes :

- lorsque la distribution des variables respecte les conditions de normalité et de variance, on utilisera un test de t de Student simple paramétrique (**a**).
- lorsque les conditions de normalité et/ou de variance ne sont pas respectées, on utilisera un test de somme des rangs de Wilcoxon appelé aussi test de Mann-Whitney-Wilcoxon non-paramétrique (**b**)

Les variations statistiques seront significatives pour une probabilité p de 95% (* = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001, ns = non significatif). Ces tests ont été réalisés sous de SigmaStat 3.1.

### 1.3.3 Séries temporelles

Les laboratoires BEF INRA (Lab.1), LiMos-CNRS (Lab.2) et LBFE (Lab.3) présentés ici disposent de séries chronologiques continues sur quelques ruisseaux depuis le milieu des années 90. Nous avons sélectionné 5 de ces ruisseaux présents dans les bases de données de ces deux laboratoires, et que nous suivons en continu depuis 2002 afin d'obtenir des séries temporelles aussi longues que possible. L'objectif est à la fois de pouvoir comparer ces séries aux études ponctuelles précédentes, mais également de les confronter aux données disponibles dans la littérature internationale (ICP Water).

#### a) Choix des ruisseaux et périodes d'échantillonnages

Les ruisseaux retenus sont situés sur le versant occidental des Hautes-Vosges, dans le département des Vosges (88) sur les communes de Gérardmer et Cornimont. Il s'agit des ruisseaux V184, V185, V186, V38 et V43. Ils ne sont pas influencés par des activités humaines (rejet domestiques, culture et épandages, activités industrielles, salage des routes).
L'ensemble des coordonnées des points de prélèvements en système international géodésique WGS84 (h ddd°mm'ss.s"), les altitudes minimales, moyennes et maximales, les surfaces et la géologie sont indiquées dans l'annexe I à la fin de ce manuscrit. L'annexe II regroupe l'ensemble des cartes de localisation au 1/25000$^{ème}$ des zones concernées.
Ces ruisseaux sont suivis en continu depuis le milieu des années 1990 (Lab.3 : Guérold et al., 1997, 2000 ; Tixier et Guérold, 2005) et depuis 2002 par nos soins (Lab.2). Ces ruisseaux font partis de l'Observatoire de l'Acidification des Eaux dans les Vosges.
Nous avons réalisé une intercalibration entre les laboratoires concernés avant de croiser les données disponibles.
Pour des raisons d'harmonisation des données, nous avons choisi de ne présenter que les données de décembre 1997 à novembre 2005 (n = 77 pour V184, V185, V186 et n = 67 pour V15 et V38). Les données antérieures font appel à des techniques analytiques différentes ne pouvant être comparées ou intercalibrées, ou à des prélèvements moins réguliers trop problématiques à traiter statistiquement.
L'altitude moyenne de ces bassins est de 777 m, leur surface s'étend de 58 à 1068 ha. La géologie de ces sites est représentative des 3 grands types de granites définit pas Nedeltcheva et al. (2006a) (annexe I). Le fait de disposer de séries continues permet de s'affranchir

partiellement des conditions hydrologiques prévalant à chaque prélèvement, dès lors que toutes les régions hydrologiques sont régulièrement prises en compte.

### b. Méthodes analytiques et harmonisation des données

L'un des facteurs limitants relatif à l'étude des changements à long-terme de la chimie des eaux en France, est l'absence de séries chronologiques. En effet, l'étude de séries continues est nécessaire pour corroborer les résultats obtenus lors de comparaisons ponctuelles. Il existe pour quelques ruisseaux vosgiens, des suivis continus réalisés par différents auteurs sur différentes périodes indépendantes. Mais avant de pouvoir harmoniser les données disponibles, il convient préalablement de réaliser une intercalibration. Le but ici est de comparer les résultats obtenus sur des échantillons identiques, représentatifs des données disponibles, à partir des différents modes opératoires et des différentes techniques analytiques employés dans les laboratoires concernés. Ceci pour nous permettre de définir les paramètres chimiques pouvant être regroupés et ceux qui doivent et peuvent être corrigés. Cette étape indispensable permet d'apporter des corrections standardisées aux données avant d'aborder l'étude statistique proprement dite des tendances à long terme.

Le tableau 1.7 ci-contre résume les laboratoires concernés, les méthodes utilisées, et les nombres d'échantillons testés. Une première campagne d'intercalibration (n1) a été réalisée en mars 2004. 25 eaux de ruisseaux prélevées sur 2 jours ont été analysées par les 3 laboratoires ayant effectués un suivi de 1990 à 2006 de ces localités, la même semaine, selon leurs techniques habituelles ou des modalités différentes (notées *). Nous comparerons ici les différences analytiques obtenues sur ces 25 échantillons représentatifs des bases de données à croiser. Une seconde campagne (n2) a été réalisée à l'aide de 28 échantillons (prélevés entre septembre 2003 et mai 2004) entre les Lab.1 et Lab.2 afin de généraliser ou de minimiser des différences obtenues sur les cations. Enfin, suite à une baisse brutale des concentrations en silice du Lab.1, une intercalibration entre ces 2 mêmes laboratoires a été réalisée en octobre 2005 sur 30 eaux de ruisseaux (n3). Les teneurs en Carbone Organique Dissous (COD) et Carbone Inorganique Dissous (CID) des 30 échantillons ont également été analysées durant cette troisième campagne.

| code | laboratoire | organisme | paramètres | techniques analytiques | | | séries | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | standard | * autres modalités | Rq | n 1 | n 2 | n 3 |
| Lab.1 | BEF | INRA | Ca Mg Na K Mn Al Fe | ICP-OES, JY180 | | | 25 | 28 | |
| | | | Si | ICP-OES, JY180 | | | 25 | 28 | 30 |
| | | | $SO_4$ | ICP-OES, JY180 | chromatographie ionique | | 25 | | |
| | | | Cl $NO_3$ | Traacs 2000, Bran Luebbe, Roselle | chromatographie ionique | | 25 | | |
| | | | COD CID | TN/TC Shimazu combustion à 550°C | TOC Shimazu combustion à 550°C | | | | 30 |
| | | | pH | agitation initiale | agitation continue | | 25 | | |
| | | | alcalinité | titration de Gran (4 points) | | | 25 | | |
| | | | conductivité | corrigée à 25°C | | | 25 | | |
| Lab.2 | LiMos | CNRS-UHP | Ca Mg Na K Mn Al Fe | ICP séquentielle JY 238 | | ac. | 25 | 28 | |
| | | | Si | ICP séquentielle JY 238 | | ac. | 25 | 28 | 30 |
| | | | Cl $NO_3$ $SO_4$ | chromatographie ionique | | | 25 | | |
| | | | pH | agitation continue | + 1 semaine | | 25 | | |
| | | | conductivité | corrigée à 25°C | | | 25 | | |
| Lab.3 | LBFE | Université de Metz | Ca Mg Na K | absorption atomique à flamme | | | 25 | | |
| | | | Cl $NO_3$ $SO_4$ | chromatographie ionique | | | 25 | | |
| | | | pH | agitation initiale | | | 25 | | |
| | | | alcalinité | titration de Gran (4 points) | | | 25 | | |
| | | | conductivité | corrigée à 25°C | | | 25 | | |
| Lab.2-4 | LiMos-CRPG | CNRS | COD CID | analyseur en phase liquide Carlo Erba | | | | | 30 |
| Lab.5 | LAE | INPL-ENSAIA | COD CID | TN/TC Shimazu combustion à 550°C | | | | | 30 |

Tableau 1.7 Synthèse des laboratoires, des codes, des paramètres chimiques analysés et des méthodes utilisées pour les campagnes d'intercalibration successives n1, n2 et n3. Rq = remarques ; ac. = acidification à 0,1 % $HNO_3$ Normapur ; ICP = inductively coupled plasma ; TOC = total organic carbon.

En dehors de cette intercalibration, nous avons également étudié les effets de l'agitation et des conditions de mesure (sur site ou en laboratoire) sur le pH, ainsi que les différences entre alcalinité titrée et ANC calculée.

**i) pH :**

Le paramètre pH est primordial dans l'estimation et l'évolution de l'acidité, il convient donc de voir l'influence des conditions d'analyses sur ce paramètre si l'on veut pouvoir comparer et croiser au plus juste ce paramètre d'une étude à l'autre. Les 4 figures 13.6 ci-dessous comparent les valeurs de pH sur les mêmes échantillons entre les laboratoires 1, 2 et 3 selon différentes conditions d'agitation.

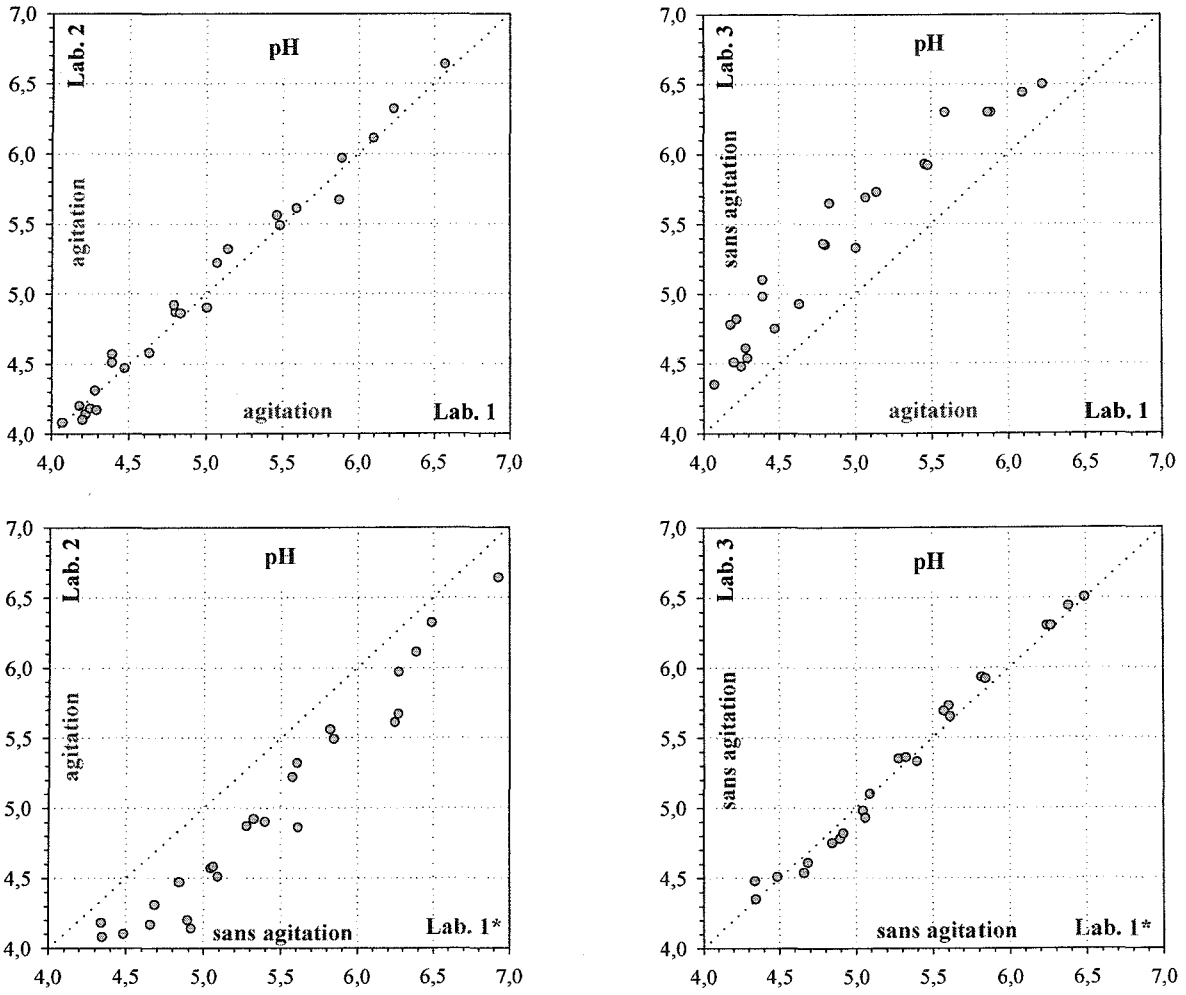



Figure 1.36 Mesures du pH des eaux identiques (n1 = 25) par 3 laboratoires avec ou sans agitation.

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

On note une bonne adéquation pour un même protocole (agitation/agitation et sans agitation/sans agitation). Le décalage entre ces 2 méthodes est en moyenne 0,44 (± 0,17) unités pH de plus en l'absence d'agitation. Ceci est d'autant plus important que les informations concernant les protocoles de mesures de pH sont souvent absentes ou peu renseignées dans la littérature (« faible agitation », « légère agitation »...).

Afin de vérifier l'effet de ce paramètre nous avons réalisé des mesures croisées de pH entre les laboratoires 1 et 2 sur des solutions de sols (gamme de pH couverte plus vaste que pour les ruisseaux). Le décalage entre ces 2 méthodes est en moyenne 0,55 (± 0,21) unité pH de plus en l'absence d'agitation (figure 1.37), ce qui confirme les résultats obtenus lors de la campagne n1.

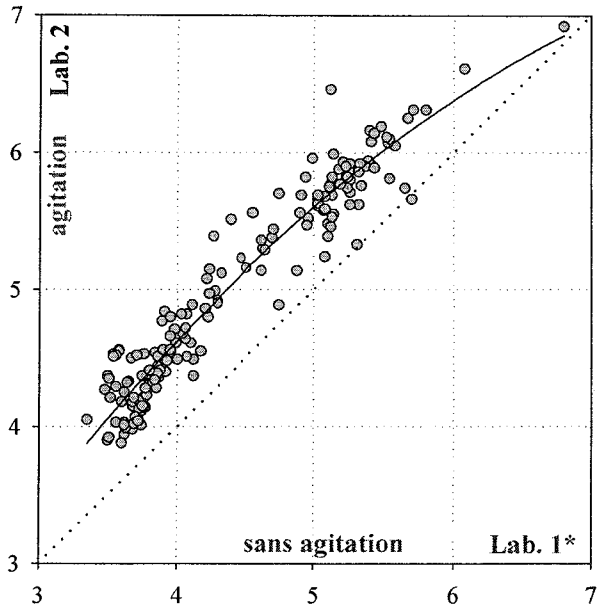



Figure 1.37 Effet de l'agitation sur la mesure du pH de solutions de sols (n = 174).

La méthode de mesure sans agitation du laboratoire 1 est réalisée par un passeur pouvant analyser 59 échantillons consécutifs dans des tubes à essais. Pour un échantillon donné, une mesure est réalisée après 20 points consécutifs avec un $\Delta pH < 0,1$ ou au bout de 5 minutes. Puis une seconde analyse est effectuée dans les mêmes conditions. Les résultats de ces secondes analyses sont présentés figure 1.38 pour des eaux couvrant une gamme variée de pH et de pouvoirs tampons. L'objectif est ici de voir la fiabilité des mesures de pH dans le temps en absence d'agitation sur un même échantillon s'équilibrant progressivement avec l'atmosphère.

On note une forte baisse du pH de l'eau ultrapure pendant les 60 premières mesures (30 échantillons) puis une stabilisation à pH 6,3. La même eau ultrapure équilibrée une nuit avec l'atmosphère est mesurée. Les pH sont proches de 6,3 sur les 59 échantillons analysés. Le pH de 6,35 correspond au $pK_A$ de dissociation du couple $[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]/HCO_3$ dans l'eau :

$$H_2O + CO_{2\,(aq.)} \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$
$$[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]/HCO_3^- \; pK_A = 6{,}35 \text{ à } 25°C \qquad (4)$$

Les eaux peu tamponnées comme l'eau ultrapure semblent donc très sensibles à la dissolution du $CO_2$ et la baisse du pH qui en résulte.

Les eaux de pluie et de neige également peu tamponnées, présentent une augmentation du pH ($30^{ème}$ mesure pour la pluie, $70^{ème}$ mesure pour la neige) tendant vers pH=6,35. Les eaux plus acides (écoulements de tronc et ruisseau) restent stables tout au long des mesures alors que le pH d'un ruisseau alcalin et tamponné augmente en continu de pH 6,5 à 6,7.

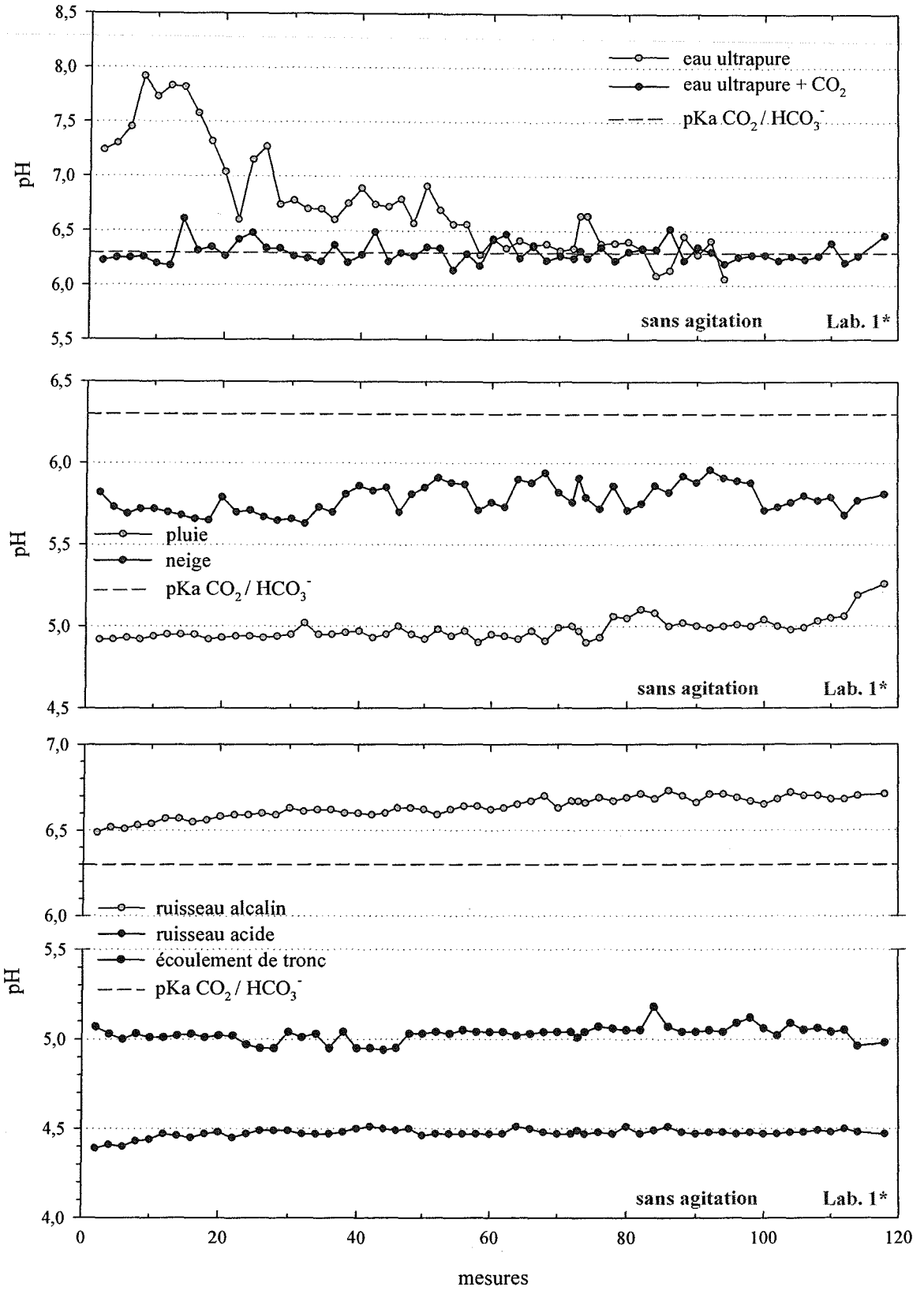



Figure 1.38 Effet de l'absence d'agitation et de l'équilibrage avec l'atmosphère sur la reproductibilité des mesures de pH de différentes solutions.

Le second paramètre pouvant influencer le pH est la température de l'eau, soit la différence entre une mesure au champ et une mesure dans les conditions de température standard (20°C) d'un laboratoire. Cette différence représente également le dégazage des solutions. En utilisant les données de Party, (1999) nous avons comparé l'évolution du pH sur 155 ruisseaux analysés directement sur site et au laboratoire. Les résultats sont présentés dans la figure 1.39. Les pH mesurés au champ sont en moyenne inférieurs de 0,14 (± 0,34) unités pH aux mesures en laboratoires à 20°C. La dispersion des points augmente fortement au-delà de pH = 5,6 (constante de dissolution du $CO_2$ atmosphérique dans l'eau) puis 6,35 ($pK_A$ de dissociation du couple $[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]/HCO_3$).

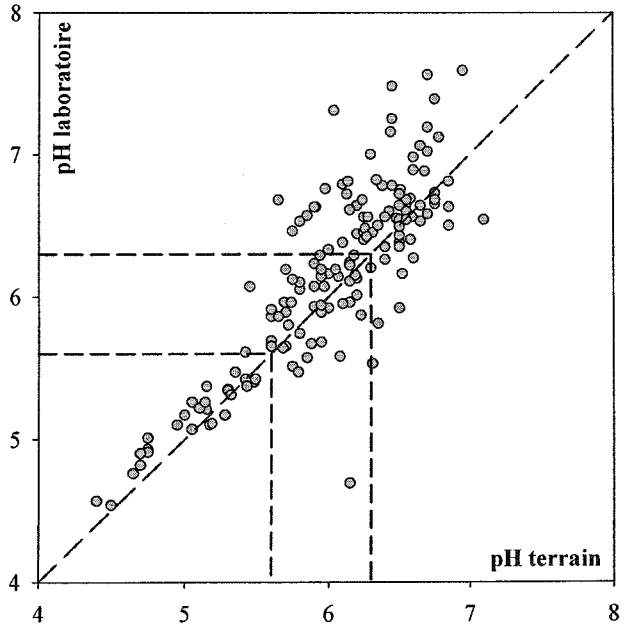
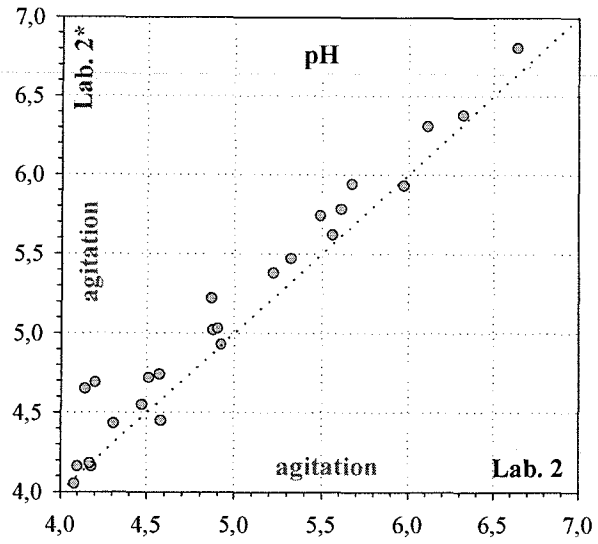



Figure 1.39 Effet de la température sur le pH des ruisseaux (n = 155) d'après Party, 1999.

Le troisième paramètre influençant les valeurs de pH est la durée séparant le prélèvement de la mesure. Ainsi nous avons mesurés le pH de 25 ruisseaux le lendemain du prélèvement et 1 semaine après (figure 1.40). Les pH mesurés une semaine après sont en moyenne supérieurs de 0,14 (± 0,15) unités pH aux mesures après prélèvement, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'entre les échantillons analysés sur site et au laboratoire. A ceci près que l'ensemble des pH, acides à neutres, sont ici sensibles à ces variations.




Figures 1.40 Effet du délai (+ 1 semaine) de mesures du pH sur les eaux de ruisseaux (n1 = 25).

Le critère prépondérant influençant les variations de pH lors de la mesure est donc la présence ou l'absence d'agitation. Dans la figure 1.36, la différence moyenne de pH entre les traitements agité/non agité est de 0,44 unité pH de plus en l'absence d'agitation. On peu également supposer que la vitesse d'agitation, le type de barreau et les turbulences créées ont aussi une incidence sur la mesure du pH. En l'absence d'agitation, les solutions faiblement tamponnées et alcalines doivent être analysées en priorité afin d'éviter les interactions croissantes avec l'atmosphère. Les eaux acides même déminéralisées semblent nettement moins influencées par ces interactions. Les différences entre les pH mesurés sur sites et au laboratoire sont plus importantes pour les pH les plus alcalins. Dans le cas où l'on souhaite réaliser des suivis à moyen ou long-terme, les mesures au laboratoire sont à recommander pour s'affranchir des effets liés à l'agitation des eaux et à la température. Enfin une mesure rapide du pH des solutions prélevées est indispensable pour éviter des dérives, même pour des solutions conservées à l'abri de l'air et au froid. Ces critères sont particulièrement importants dans le cadre de comparaisons historiques. Pour des pH mesurés dans des conditions d'agitation proches et au laboratoire, on pourra estimer un domaine de stabilité à 0,2 unité pH en dessous duquel on considérera les variations de pH comme non significative. Ceci pour tenir compte des délais d'analyse. On notera enfin à quel point les conditions de mesures de pH se doivent d'être spécifiées dans la littérature afin de permettre à ce critère premier de l'acidité d'être fiable et comparable d'une étude à l'autre.

**ii) alcalinité et ANC :**

Le second paramètre global utilisé pour définir les propriétés d'une eau est l'alcalinité ou ANC (Capacité à Neutraliser les Acides). Elle peut être mesurée par la méthode de titration de Gran ou calculée à partir par un bilan chimique des éléments présents dans l'eau. Dans les 2 cas, il existe différentes modalités d'analyse et de calculs. Pour la titration de Gran, on peut lister les méthodes utilisant un pH final à 4,2, 4,5, 5,4 ou 5,6, et méthode graphique. Pour l'ANC calculée, il existe différentes équations selon les auteurs et les données chimiques disponibles. Les équations non exhaustives ci-dessous présentent quelques uns de modes de calcul de l'ANC.

- Curtis et al., 2001 ; Evans et al., 2001 ; Ferrier, et al., 2001 ; Folster et al., 2003 ; Henriksen et al., 1992 ; Majer et al., 2005 ; McCartney et al., 2003 ; Reuss et Johnson, 1986 ; Skejlkvale et al., 2001b reprennent les principales équations se basant sur l'électroneutralité dans les solutions :

$$ANC = SBC - SAA$$
$$ANC\ (\mu eq.L^{-1}) = Ca + Mg + Na + K - Cl - SO_4 - NO_3 \quad (40)$$

L'équation de l'ANC se base ici sur une différence en unité de charge entre les cations alcalins et alcalino-terreux ou bases (SBC) et les anions d'acides forts (SAA).

- Dans les milieux aussi complexes que les solutions de sol ou les eaux de surface, l'équation (40) doit tenir compte de la présence d'éléments métalliques et d'acides organiques en solution (Guérold et al., 1997) :

$$ANC\ (\mu eq.L^{-1}) = 2Ca + 2Mg + K + NH_4 + Na + 2Al + 2Zn + 2Cu + 2Mn + Fe$$
$$- 2SO_4 - NO_2 - NO_3 - Cl - F - PO_4 - 1{,}2\ \text{acides fulviques (en } \mu mol) \quad (41)$$

Les concentrations en acides fulviques dérivent des concentrations en COD en appliquant un modèle triprotique avec une densité de sites complexants estimée à 10,8 meq.H. $g^{-1}$ de $C_{org}$ (Driscoll et al., 1994). Les coefficients affectant les différents éléments représentent leur charge moyenne au point d'équivalence, voisin de pH = 5.

- D'autres approches empiriques ont été proposées (Davies et al. 2005 ; Evans et Monteith, 2001 ; Harriman et Taylor, 1999 ; Neal et al., 1999) :

$ANC\ (\mu eq.L^{-1}) = \text{alcalinité Gran} + (F*COD) - (3*Al_{lab})$
(42)
(COD et Al labile et $\mu mol.L^{-1}$et alcalinité en $\mu eq.L^{-1}$)

Cette équation corrige ici l'alcalinité titrée par la concentration en COD pondérée par sa densité de charge dissociée au point d'équivalence (F), et par la concentration en aluminium labile. F est estimé à 0,054 pour les échantillons ayant un pH < 5.5, et à 0.060 pour les échantillons ayant un pH > 5.5. L'équation fait également l'hypothèse que tout l'aluminium labile est présent sous forme $Al^{3+}$ au point d'équivalence, et que l'aluminium organique n'est pas complexé durant la titration.

- Parallèlement, Cantrell et al. (1990) et McCartney et al. (2003) proposent l'équation suivante :

$ANC\ (\mu eq.L^{-1}) = \text{alcalinité} + (5*COD)$ (43)
(COD $\mu mol.L^{-1}$et alcalinité en $\mu eq.L^{-1}$)

L'alcalinité Gran est ici corrigée uniquement par la concentration en COD pour obtenir l'ANC.

Bien que l'équation (40) soit la plus couramment utilisée à travers la littérature, on peut noter ici son imperfection dans le cas d'eaux de sols et de surface ainsi que la diversité des modes de corrections additionnels pour ce paramètre pourtant utilisé comme référence pour caractériser leur état d'acidification des eaux de surface. De plus l'ensemble de ces calculs est basé sur un postulat de balance ionique équilibrée.
A partir des bases de données disponibles, nous avons réalisés les figures 1.42 et 1.43 afin de mettre en évidence l'influence du choix méthodologique pour ce paramètre.
L'alcalinité titrée (a) en fonction du pH montre une faible dispersion des points le long de la sigmoïde. Pour les pH les plus élevés et au-delà de la droite de dissociation du couple $[CO_{2\,(aq.)}$

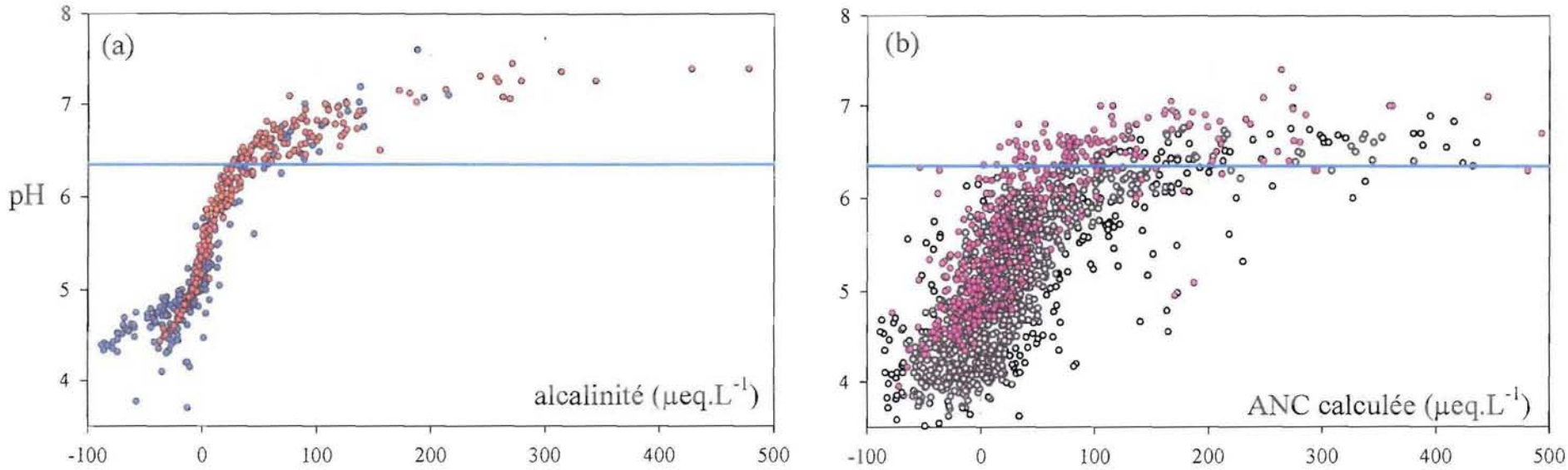
+ $H_2CO_3]/HCO_3 pK_A$ = 6,35 à 25°C, on note une très forte augmentation de l'alcalinité. En dessous de pH 4,5, on note une plus grande dispersion des valeurs d'alcalinité négative.

L'ANC calculée (b) à partir de l'équation (40) (Reuss et Johnson, 1986), classiquement utilisée dans la littérature, montre une grande dispersion par rapport à l'alcalinité titrée. Et ceci n'est pas uniquement imputable au nombre de ruisseaux analysés plus important. On retrouve la sigmoïde précédente, mais avec une plus grande dispersion, ± 50 $\mu eq.L^{-1}$ à pH égal. Cette dispersion augmente fortement au-delà de pH = 6,35, ou à pH identique l'alcalinité peut varier de 50 à 500 $\mu eq.L^{-1}$ d'un ruisseau à l'autre. De plus on ne retrouve pas l'inflexion de la sigmoïde à pH = 5, comme dans le cas (a). On peut donc déjà noter la précision nettement plus faible de l'ANC calculée dans la littérature par rapport à l'alcalinité titrée. Elle est surtout valable dans les gammes de pH de 4,5 à 6.

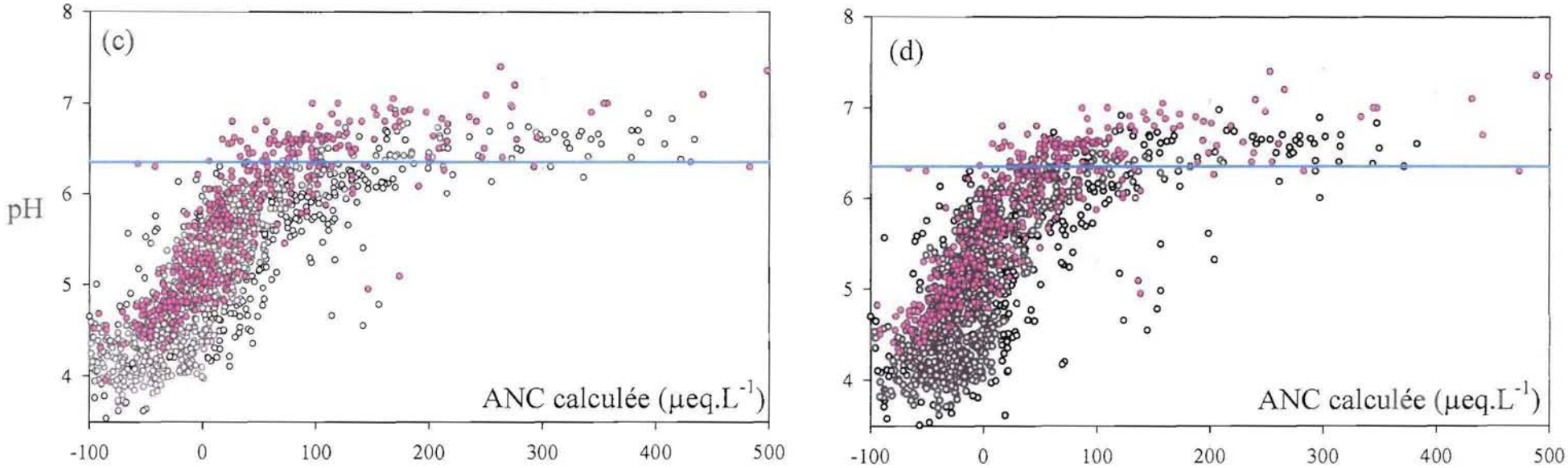
L'ANC calculée à partir de l'équation (41) (Guérold et al., 1997) semble mieux correspondre à la relation constatée dans le cas de l'alcalinité titrée. La dispersion est moins importante que dans le cas (b), et ce mode de calcul intégrant les acides fulviques et l'aluminium, présente bien une inflexion en dessous de pH = 5. Il semble donc valable pour des domaines de pH de 3,5 à 6. C'est-à-dire le domaine de pH couvert par la plupart des ruisseaux vosgiens étudiés.

Enfin, le mode de calcul de l'ANC (d) intègre la charge négative des anions organiques dissociés (dépendant du pH et de la concentration en COD, d'après Fillon-Guigues, (1998). Cette charge négative intégrée recentre le nuage de point sur la droite à 0 $\mu eq.L^{-1}$, mais la définition des domaines les plus acides est moins satisfaisante que dans le cas (c).

Il convient de fixer un mode de calcul standard s'il on veut pouvoir comparer et utiliser ce paramètre d'un site à l'autre, en intégrant si possible les concentrations en anions organiques. D'autant que ces derniers vont être de plus en plus influant à l'avenir, avec la diminution des anions inorganiques et l'augmentation du COD constatées dans les eaux de surface ces dernières décades (Evans et al., 2005 voir 1.1.4, p.57).




Figures 1.41 (a) variation du pH en fonction de l'alcalinité titrée dans plusieurs ruisseaux (n = 504) vosgiens sur granite entre 1988 et 2005 (données Party, 1999 ; Probst et al. 1990 pour les cercles rouges et Guérold, non publié ; Tixier 2005 pour les cercles bleus). (b) variation du pH en fonction de l'ANC calculée à partir de l'équation (40) ci-dessus (Reuss et Johnson, 1986) dans plusieurs ruisseaux (n = 684) vosgiens entre 1995 et 2005 d'après les données de Guérold et al., 1997 (cercle magenta) et de Boudot et al., non publié (cercles gris). La droite bleue à pH = 6,35 représente la droite d'équilibre du couple $CO_2$ /$HCO_3^-$ selon l'équation $[CO_{2\,(aq)} + H_2CO_3]/HCO_3 pK_A = 6{,}35$ à 25°.




Figures 1.42 variation du pH en fonction de l'ANC calculée à partir : (c) de l'équation (xx) (Guérold et al., 1997) ou (d) l'équation (40) (Reuss et Johnson, 1986) corrigée des anions organiques d'après l'équation de Fillon-Guigues, (1998) ($C_{org}$ en $\mu eq.L^{-1}$ = 10* COD / 1+10 $^{(0,96-0,10*pH-0,039*pH^2)}$ ) . Plusieurs ruisseaux (n = 684) vosgiens ont été analysés entre 1995 et 2005 d'après les données de Guérold et al., 1997 (cercle magenta) et de Boudot et al., non publié (cercles gris). La droite bleue à pH = 6,35 représente la droite d'équilibre du couple $CO_2$ /$HCO_3^-$ selon l'équation $[CO_{2\,(aq.)} + H_2CO_3]/HCO_3 pK_A = 6,35$ à 25°.

SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Pôle de Lorraine Agronomique - CS 20148
54501 VILLERS LES NANCY CEDEX

### iii) Cations alcalino-terreux : calcium et magnésium

La figure 1.43 ci-dessous présente la variation du calcium et du magnésium des deux campagnes n1 et n2, selon les modalités analytiques différentes des trois laboratoires impliqués. La campagne n1 montre une bonne cohérence analytique entre les analyses réalisées par les Lab.2 et Lab.3, respectivement à l'ICP avec acidification des échantillons et à l'absorption atomique à flamme. Par contre, on note pour ces deux éléments, une sous-estimation des valeurs du Lab.1 par rapport aux deux autres. Cette sous-estimation semble ne concerner que la campagne n1 car la campagne n2 ne montre aucun décalage significatif pour ces éléments entre les Lab.1 et Lab.2. La cohérence entre les analyses des 3 laboratoire ne nécessite donc pas à priori de correction des valeurs pour Ca et Mg.

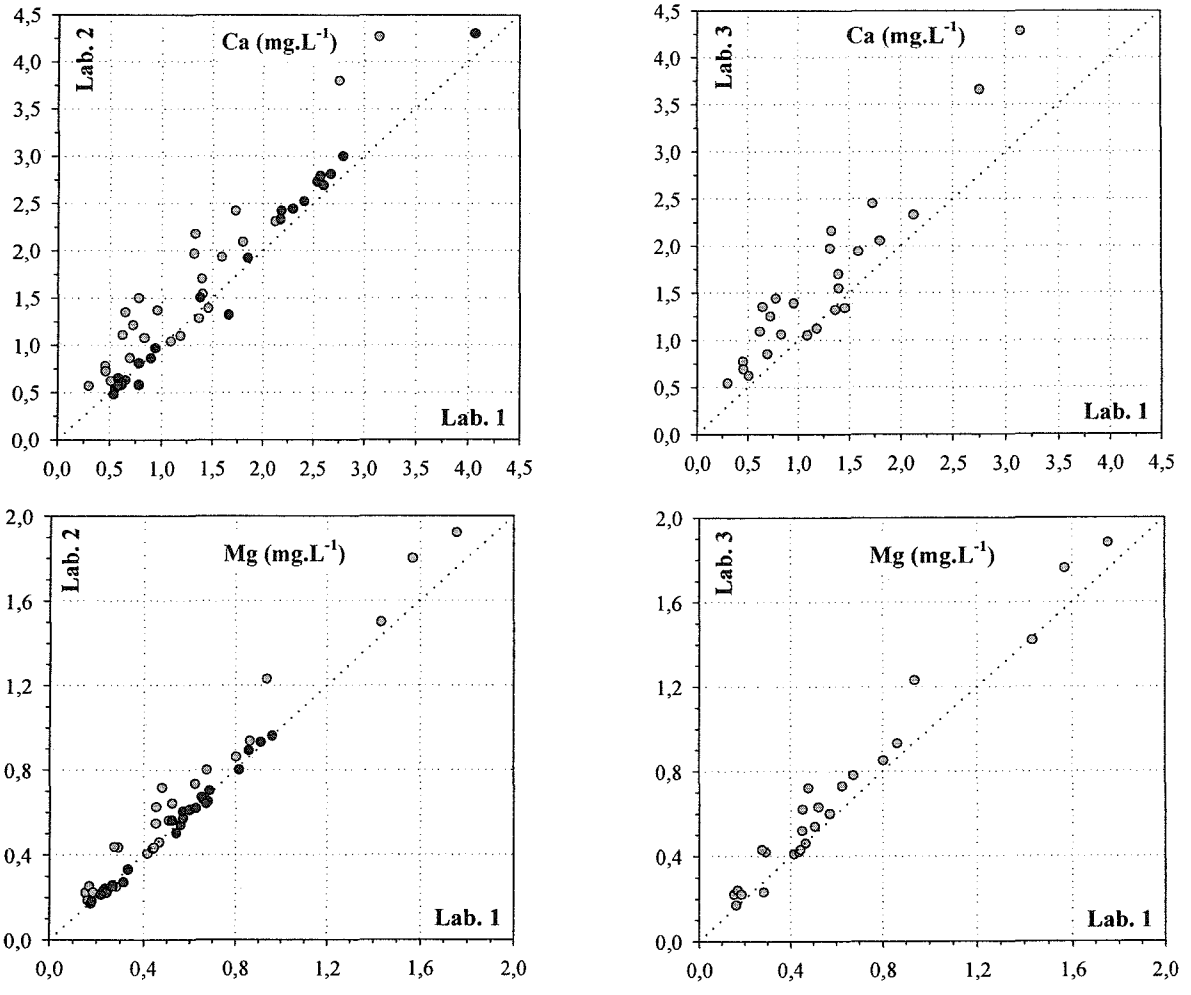



Figure 1.43 Concentrations en calcium et en magnésium sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles noirs = campagne n2 (= 28).

### iv) Cations alcalins : potassium et sodium

La figure 1.44 présente la même comparaison pour le potassium et le sodium à travers les deux campagnes n1 et n2, et selon les modalités analytiques différentes des trois laboratoires impliqués. La campagne n1 montre une bonne cohérence entre les analyses réalisées dans les Lab.1 et Lab.3, respectivement à l'ICP sans acidification des échantillons et à l'absorption atomique à flamme. Par contre, on note pour ces deux éléments (marqué pour le sodium), une sous-estimation des valeurs du Lab.2 par rapport aux deux autres. Cette sous-estimation concerne ici les 2 campagnes n1 et n2.

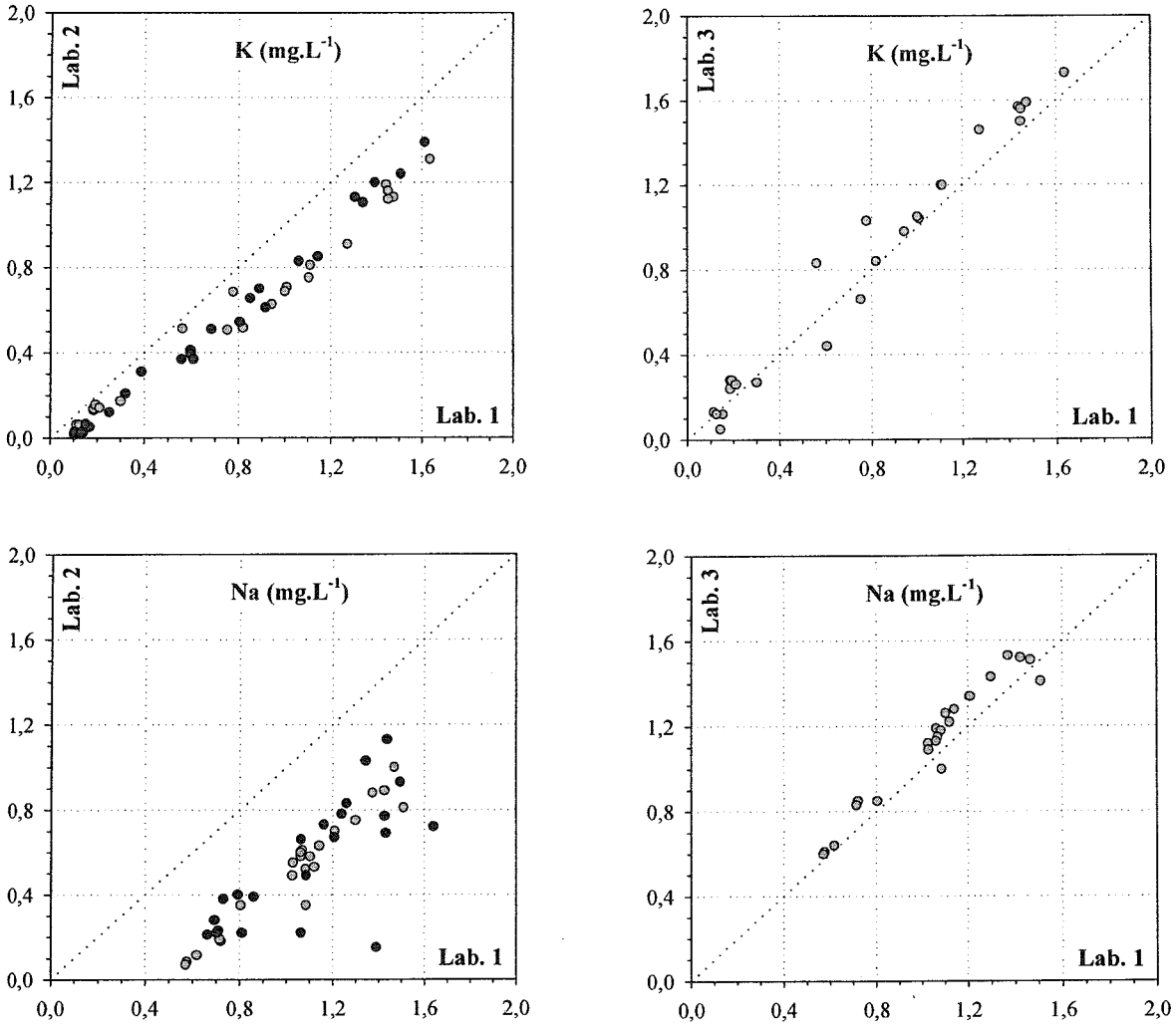



Figure 1.44 Concentrations en potassium et en sodium sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles noirs = campagne n2 (= 28).

Les deux laboratoires utilisant l'ICP. De plus, l'acidification initiale des échantillons ne peut conduire à une sous-estimation de ces éléments. Ainsi après discussion méthodologique, il apparaît que le nombre de points de gamme utilisés, la gamme couverte et la température de la flamme lors de l'analyse des ces éléments influe fortement à ces faibles niveaux de concentration. En effet, les éléments Na et K sont particulièrement sensibles lorsqu'ils sont analysés à l'ICP, et une température trop élevé conduit à une excitation des électrons des orbitales superficielles des atomes trop importante, s'accompagnant d'une perte définitive de ces électrons. Le fait qu'ils ne retournent pas à leur niveau d'énergie initiale limite l'intensité du pic d'émission, et induisent une sous-estimation des concentrations en Na et K. Le décalage existant entre les analyses des laboratoires 1 et 3 d'une part, et 2 d'autre part rend nécessaire une correction des concentrations en Na et K.

**v) Aluminium et fer :**

La figure 1.45 présente une comparaison analogue pour l'aluminium et le fer à travers les deux campagnes n1 et n2, et selon les modalités analytiques différentes les laboratoires Lab.1 et Lab.2. On note que pour les deux campagnes d'intercalibration n1 et n2, les concentrations en aluminium sont plus élevées pour le Lab.2. Ceci s'explique par l'acidification à pH = 2 des échantillons du Lab.2, pH en dessous duquel les concentrations en $Al^{3+}$ en solution sont maximales d'après les diagrammes d'équilibres Eh/pH de Pourbaix.. Ceci explique également le fait que le Lab.2 trouve des concentrations entre 0 et 0,2 $mg.L^{-1}$, là où le Lab.1 ne détecte pas d'aluminium. Le fer devrait présenter le même type de comportement, la dissolution du fer étant favorisé par la diminution du pH, à potentiel Eh constant. On constate pourtant des concentrations en Fe plus faible pour le Lab.2 que pour le Lab.1. Ceci s'explique sans doute par les faibles concentrations dans lesquelles nous travaillons. Ainsi comme précédemment, le nombre de points de gamme et le domaine de concentration couvert par cette gamme impose probablement une analyse plus précise des concentrations dans le cas du Lab.1.
Que ce soit pour le fer ou l'aluminium, une correction sera nécessaire à l'harmonisation de bases de données ayant subi des traitements d'acidification différents.

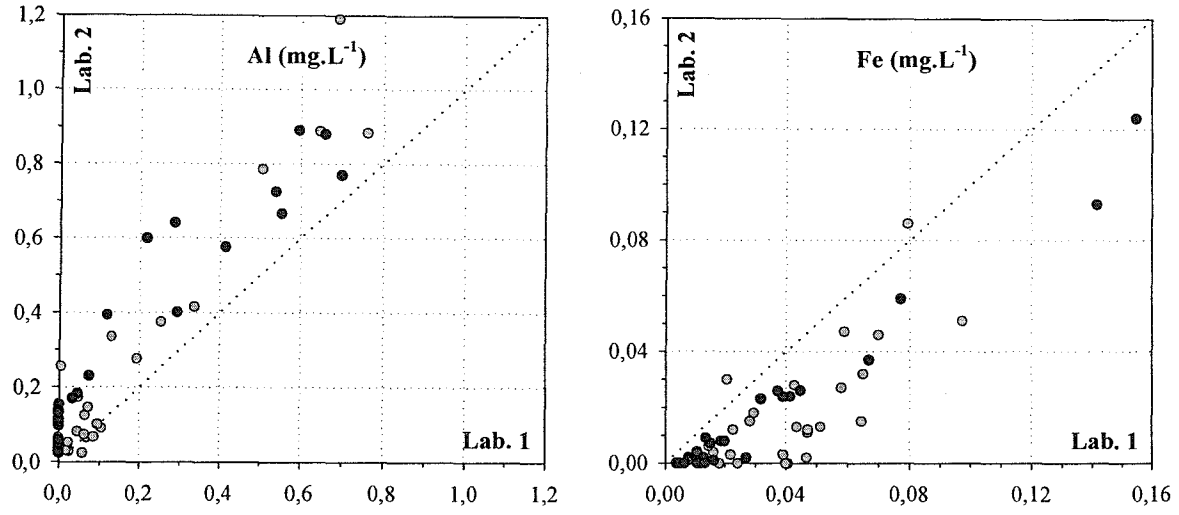



Figure 1.45 Concentrations en aluminium et en fer sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 2 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles noirs = campagne n2 (= 28).

### vi) Manganèse et silice :

La figure 1.46 ci-dessous présente les variations du manganèse et de la silice au cours des campagnes n1, n2 et n3 pour la silice, et selon les modalités analytiques différentes les laboratoires Lab.1 et Lab.2.

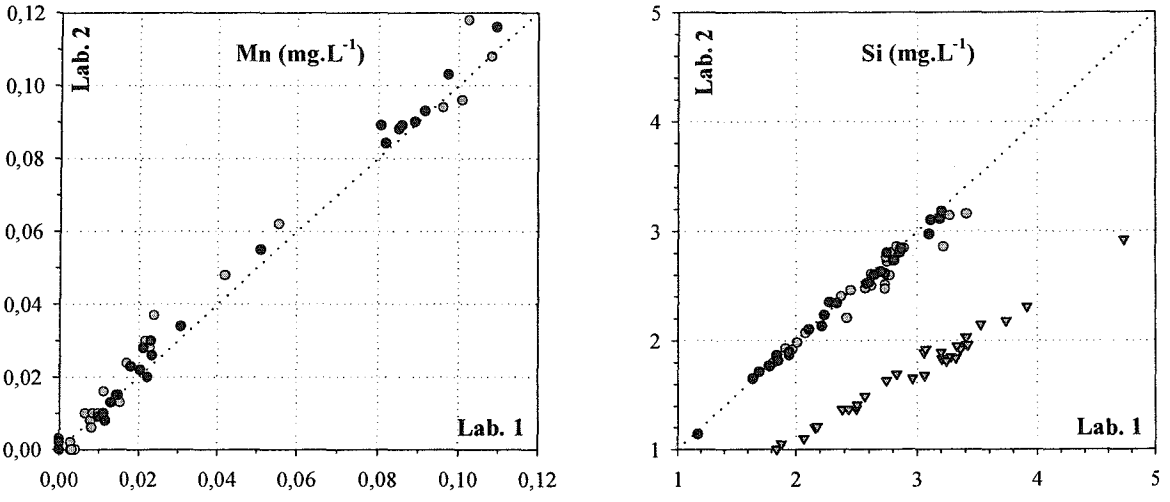



Figure 1.46 Concentrations en manganèse et en silice sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 2 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles noirs = campagne n2 (= 28) ; triangle gris = campagne n3 (= 30).

Dans les deux cas, on note une bonne adéquation des valeurs obtenus par les Lab.1 et Lab.2 pour les campagnes n1 et n2, ce qui suggère que l'acidification n'a pas d'influence sur le dosage de ces deux éléments, et que les données de ces deux laboratoires ne nécessitent pas de correction avant d'être intégrées. Suite à des différences de concentrations en silice apparues en milieu d'année 2005, une troisième intercalibration n3 a été réalisée sur cet élément en octobre 2005. Elle a montré une sous-estimation nette des concentrations en silice par le Lab.2. Après discussion et échanges, le décalage a pu être corrigé sur l'ICP et sur les données. Les raisons principales étaient un changement de logiciel avec des raies non adaptées.

**vii) Conductivité :**

La figure 1.47 ci-dessous présente les variations de la conductivité à travers la campagne n1, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. Les faibles décalages constatés entre les 3 laboratoires sont principalement liés aux modalités de correction de la température intrinsèque aux différents conductimètres, ou appliqués par les opérateurs. Leur linéarité des permet une correction aisée des données.

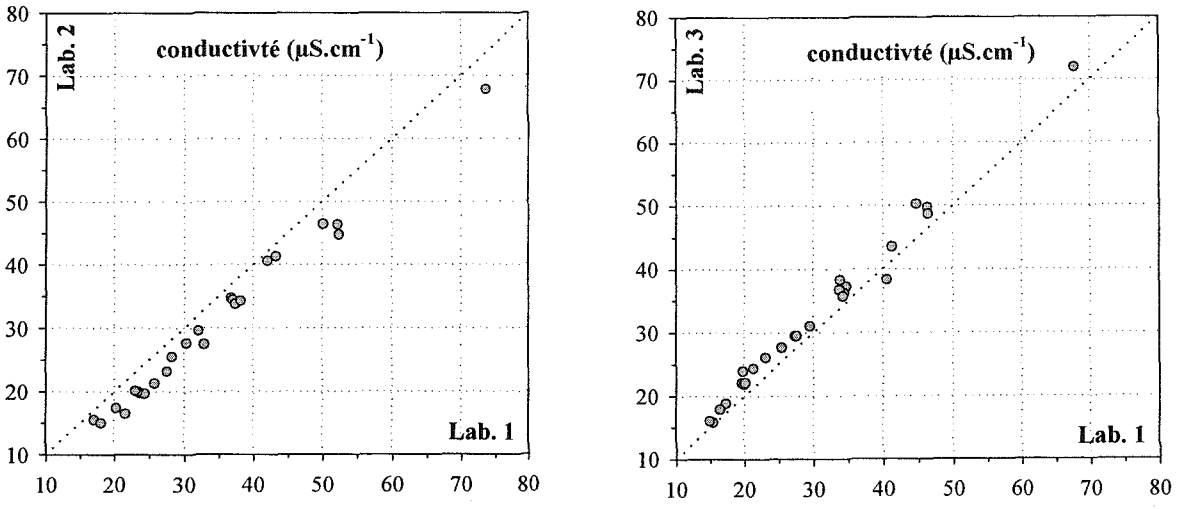



Figure 1.47 Conductivité mesurée sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25).

**viii) Anions : sulfates, nitrates et chlorures**

La figure 1.48 ci-dessous présente les variations des concentrations en sulfate pour la campagne n1, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. Dans le cas où la chromatographie ionique est utilisée par les 3 laboratoires (Lab.1*, Lab.2 et Lab.3), on note une excellente adéquation des valeurs obtenues par les 3 laboratoires. Seul le laboratoire Lab.2 présente des concentrations en sulfates très légèrement inférieures aux deux autres au-delà de 4 $mg.L^{-1}$. Lorsque l'ICP est utilisée comme méthode d'analyse standard (Lab.1) et S total assimilé aux sulfates, on constate une sous-estimation légère pour les valeurs basses, puis une surestimation pour les concentrations en sulfates supérieures à 6,5 $mg.L^{-1}$. Le dosage des sulfates par l'ICP reste donc une alternative acceptable à la chromatographie ionique. Mais elle nécessitera néanmoins une correction en cas d'harmonisation de données ne provenant pas toutes de dosages par chromatographie ionique.

La figure 1.49 ci-dessous présente les variations des concentrations en nitrate pour la campagne n1, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. Comme précédemment, on note également une excellente adéquation entre les données lorsque la chromatographie ionique est utilisée par les 3 laboratoires (Lab.1*, Lab.2 et Lab.3). Lorsque la colorimétrie (TRAACS) est utilisée comme méthode standard (Lab.1), on note une très bonne cohérence de ces résultats avec les laboratoires dosant les concentrations en nitrates à l'aide de la chromatographie ionique. On notera juste une très légère surestimation de ces concentrations par la méthode colorimétrique pour les concentrations les plus élevées.

Enfin, la figure 1.50 ci-dessous présente les variations des concentrations en chlorure pour la campagne n1, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. On note une excellente cohérence entre les données que ce soit par analyse chromatographique (Lab.1*, Lab.2 et Lab.3) ou colorimétrique (Lab.1).

Pour les concentrations en nitrates et en chlorures, aucune correction n'est pas nécessaire avant de croiser les bases de données disponibles dans les 3 laboratoires.

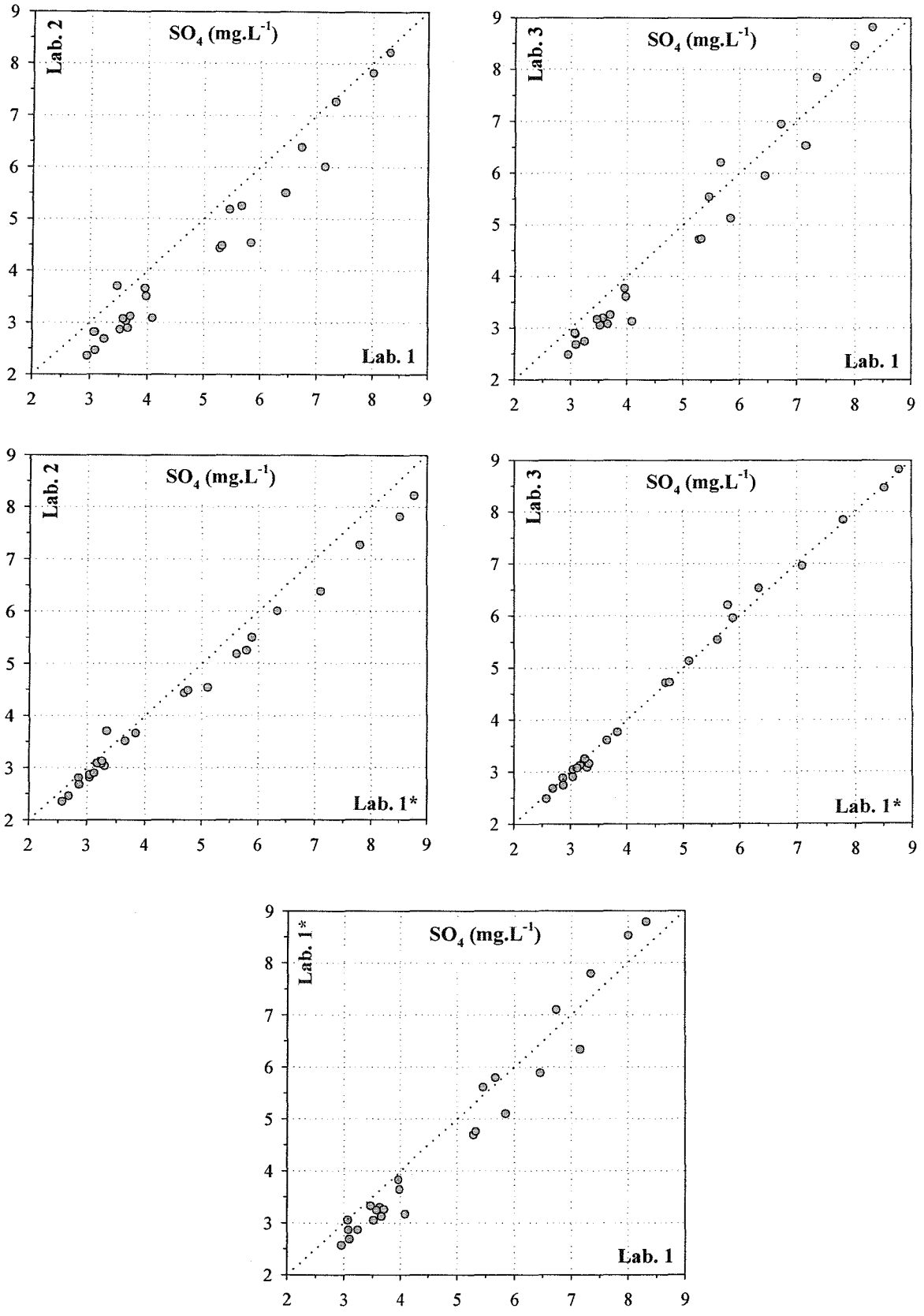



Figure 1.48 Concentrations en sulfates sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25).

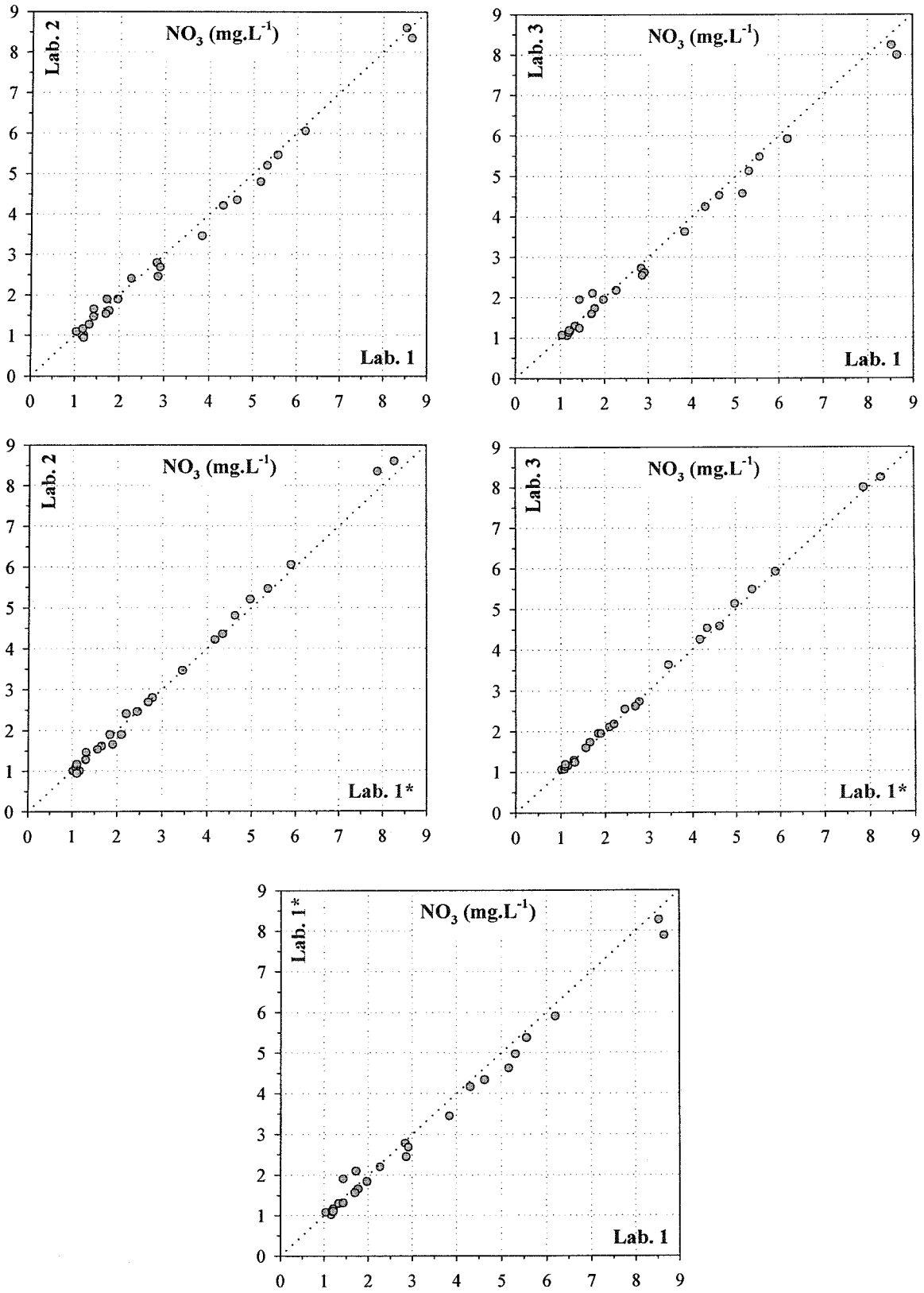



Figure 1.49 Concentrations en nitrates sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25).

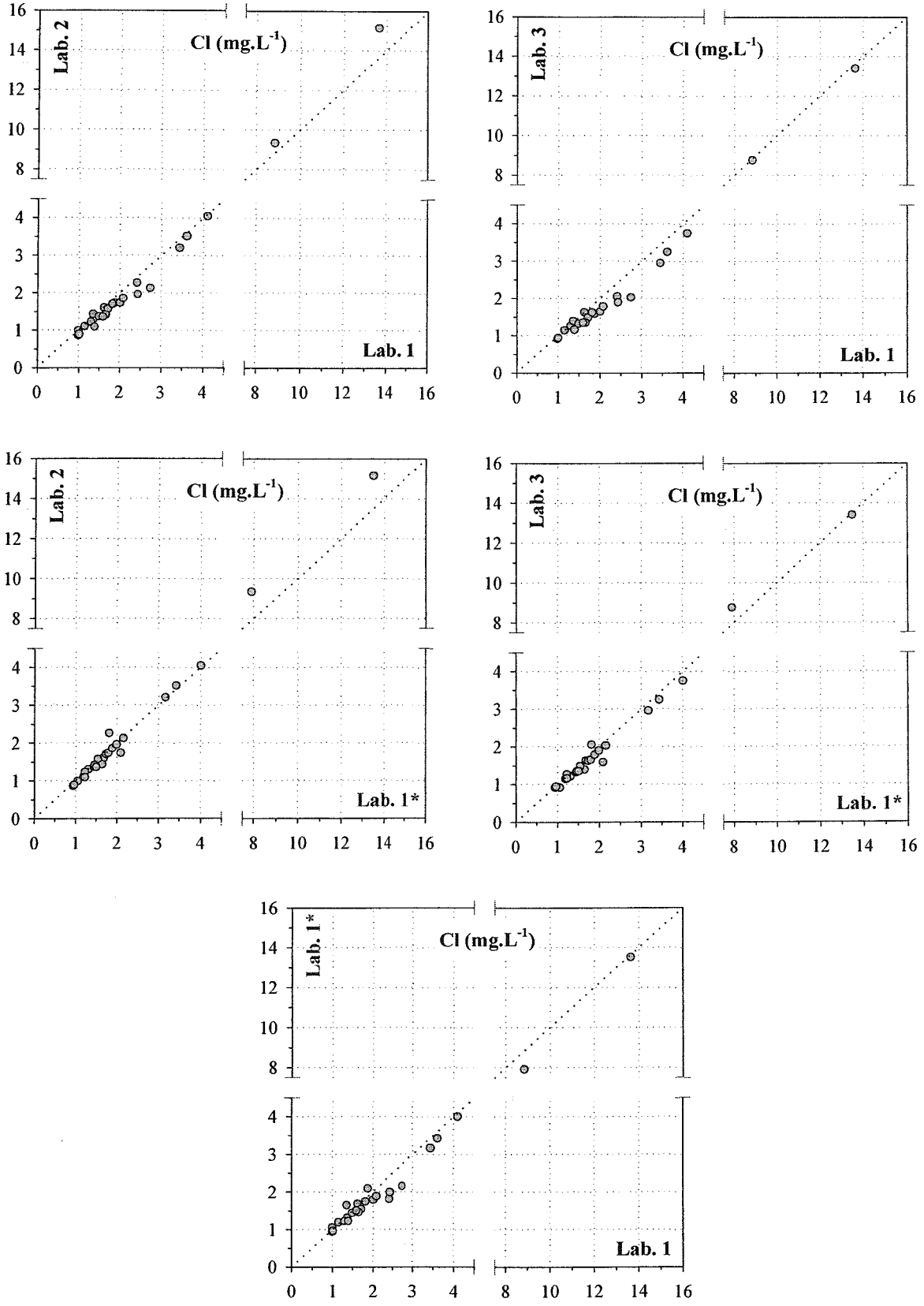



Figure 1.50 Concentrations en chlorures sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n1 (= 25).

### ix) Carbone organique et inorganique dissous

La figure 1.51 ci-dessous présente les variations des concentrations en carbone organique dissous (COD) pour la campagne n3, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. On note tout d'abord une très bonne adéquation des valeurs obtenues entre les deux analyseurs Carbone (Lab.1 et Lab.1*) du premier laboratoire. Seules quelques valeurs autour de 4 $mg.L^{-1}$ semblent être sous-estimées par la modalité Lab1*. Lors des comparaisons interlaboratoire, on considérera comme identiques les modalités Lab.1 et Lab.1*.

Le Lab.2-4 sous-estime les concentrations d'en moyenne 1,50 ± 0,41 $mg.L^{-1}$ par rapport au Lab.1. De plus Le Lab.2-4 ne peut doser les concentrations inférieures à 1 $mg.L^{-1}$ (limite de dosabilité). Ce décalage est principalement du à l'ancienneté de l'appareil, et au domaine de la gamme étalon plus vaste (0 à 50 $mg.L^{-1}$ ) que celui utilisé par le Lab.1 (0 à 10 $mg.L^{-1}$).

Ceci est également valable pour les comparaisons des modalités Lab.1 et Lab.5. En effet, bien que le même analyseur Carbone soit utilisé par les deux laboratoires, on note une forte dispersion des valeurs obtenues de part et d'autre de la droite 1:1, puis une sous-estimation de Lab.5 par rapport au Lab.1. Ici aussi le domaine de gamme utilisé est plus vaste (0 à 100 $mg.L^{-1}$ ) pour le Lab.5 que pour le Lab.1 (0 à 10 $mg.L^{-1}$).

La figure 1.52 ci-dessous présente les variations des concentrations en carbone inorganique dissous (CID) pour la campagne n3, selon les modalités analytiques différentes les 3 laboratoires. On observe également une bonne adéquation des valeurs obtenues entre les modalités Lab.1 et Lab.1*, même si les concentrations en CID sont en moyenne plus élevées pour la modalité Lab.1* que pour la modalité Lab.1. On observe les mêmes décalages systématiques entre Lab.1 et Lab.2-4 (en moyenne 0,87 ± 0,24 $mg.L^{-1}$), et le même type de dispersion entre Lab.1 et Lab.5. Encore une fois les domaines trop vastes couverts par les gammes étalons ainsi que la vétusté des appareils justifie ces décalages.

Il est possible de les corriger entre les Lab.1 et les Lab.2.4, puisque le décalage semble constant, ceci est plus difficile entre les Lab.1 et Lab.5 compte tenu de la dispersion hétérogène observée pour les plus faibles concentrations.

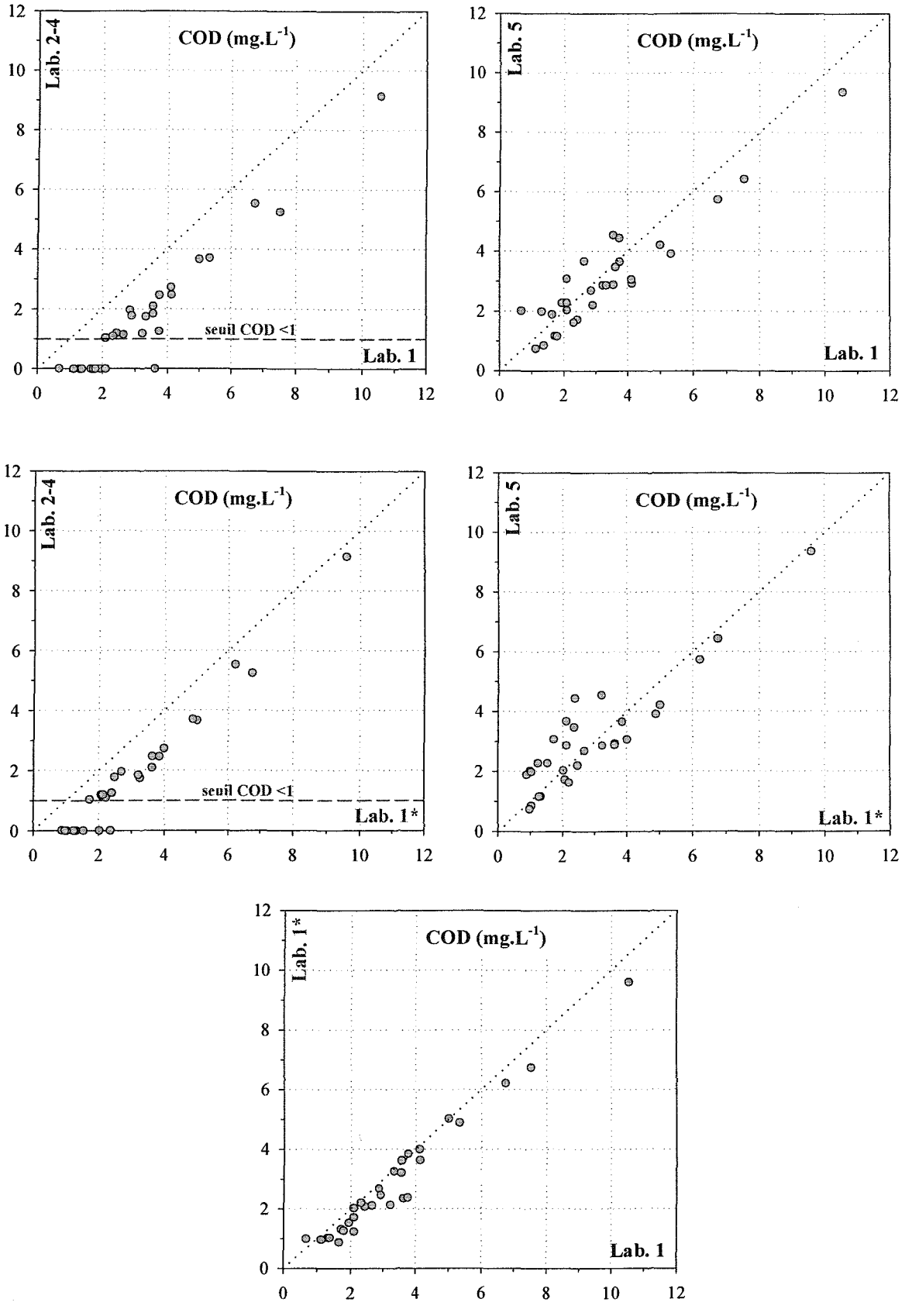



Figure 1.51 Concentrations en Carbone Organique Dissout sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n3 (= 30).

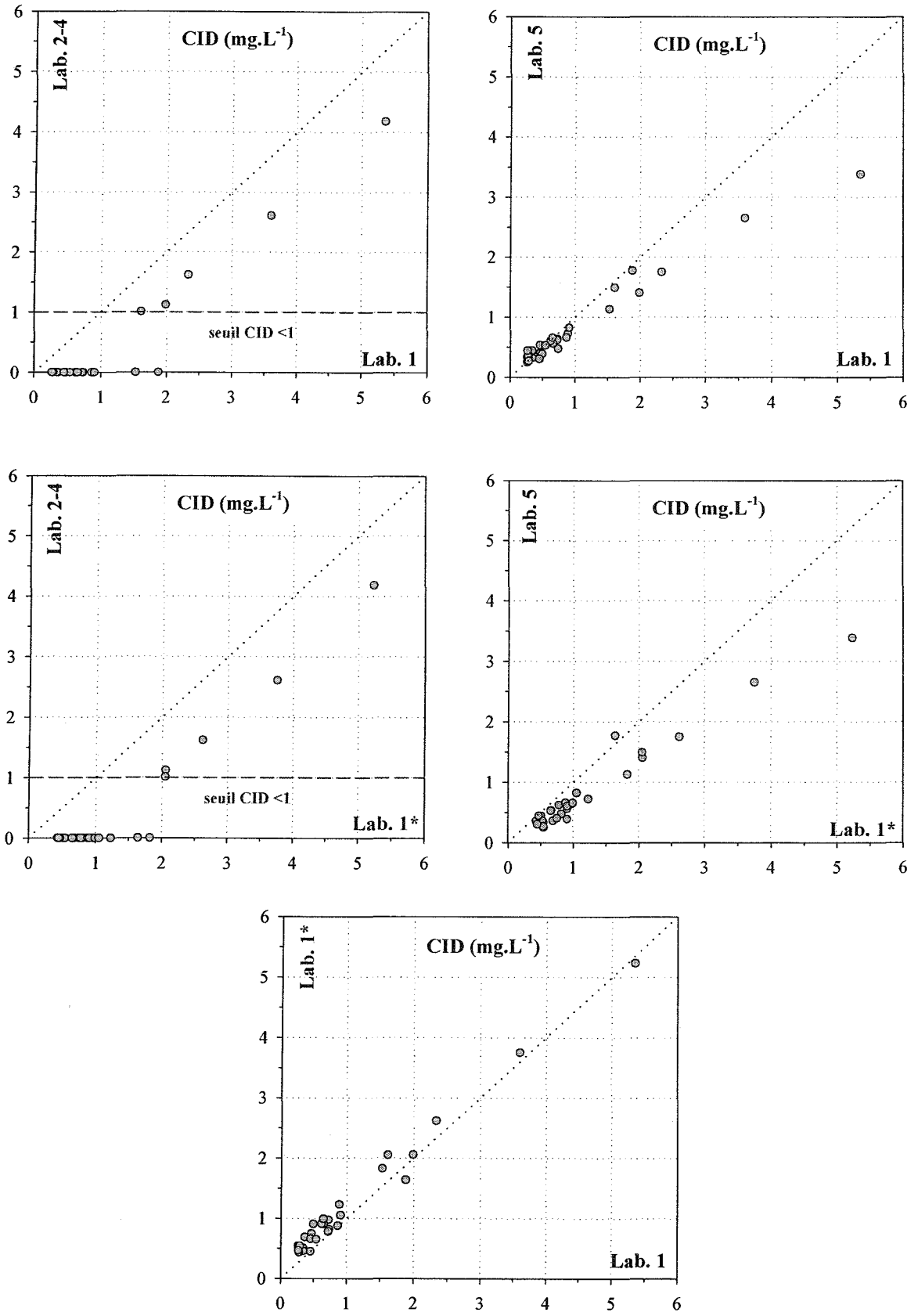



Figure 1.52 Concentrations en Carbone Inorganique Dissout sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. Cercles gris = campagne n3 (= 30).

## x) Synthèse de l'intercalibration interlaboratoire et corrections apportées aux données brutes

Les tableaux 1.8, 1.9 et 1.10 résument les résultats obtenus dans le cadre de l'intercalibration.

- pour le **pH**, les données doivent être corrigées si les conditions d'agitation sont différentes. Les pH sont plus bas en moyenne s'ils sont agités en continu durant la mesure. De plus une attention particulière doit être portée au lieu d'analyse (terrain ou laboratoire).
- la caractérisation du pouvoir tampon par titration de l'**alcalinité** totale ou calcul del'**ANC** dépend de la complexité des eaux analysées. La littérature (Hovnind et al., 2004) note tout de même une forte influence du point final sur l'alcalinité titrée. Dans le cas d'une ANC calculée, on intégrera dans la mesure du possible les anions organiques en priorité (41 et 42), et à défaut il conviendra d'utiliser l'équation (40) classique de l'ANC.
- après la deuxième campagne d'intercalibration, les concentrations en **Ca** et **Mg** sont considérées comme cohérentes entre les 3 laboratoires, et n'auront donc pas besoin d'être corrigées pour être croisées.
- pour les concentrations en **Na** et **K**, des améliorations ont pu être effectuées afin de réduire les décalages observés, mais les données issus du Lab.2 nécessiteront une correction majeure avant d'être croisées avec celles des autres laboratoires.
- l'acidification des échantillons et les sensibilités analytiques liées aux domaines de concentrations de la gamme choisie imposent une correction des valeurs de **Al** et de **Fe**.
- les concentrations en **Si** antérieures à l'été 2005 ne nécessitent pas de correction. Par contre la fin de l'année 2005 est caractérisée par une sous-estimation constante des concentrations en silice du Lab.2 qui nécessitent une correction avant de les croiser avec les données du Lab.2.
- les concentrations en **Mn** sont cohérentes et ne nécessitent pas de correction.
- les **conductivités** ne nécessitent aucune correction, mais il est important de connaître la température d'analyse et le facteur de correction associée afin d'harmoniser correctement les données disponibles.
- les concentrations en $SO_4$ et **Cl** ne nécessitent pas de correction si la technique employée est la chromatographie ionique. Pour les autres modalités (ICP ou Traacs), les données nécessitent une correction mineure.
- quelle que soit la méthode employée (chromatographie ionique ou Traacs), les concentrations en $NO_3$ peuvent être croisées sans modification entre les 3 laboratoires.

- les concentrations en **COD** et **CID** sont cohérentes entre l'ancien et le nouvel analyseur à carbone du Lab.1, et les valeurs de COD pourront être corrigées et croisée entre les Lab.1 et Lab.2-4.

Ces corrections seront utilisées dans le cadre des résultats présentés par la suite :

- entre les Lab.2 et Lab.3 pour les évolutions temporelles de 5 ruisseaux sur granites (chapitre 1).
- entre les Lab.1 et Lab.2 pour les données chimiques obtenues sur les ruisseaux suivis dans le cadre de l'amendement (chapitre 2).

Il faut souligner ici que les deux paramètres (pH et alcalinité) utilisés pour caractériser l'état d'acidification des eaux sont fortement variables selon les modalités et les opérateurs. Il conviendra de toujours aborder l'état d'acidification des eaux en utilisant également les cations et anions présents, analytiquement plus fiables, afin de caractériser au mieux cet état.

Dans le cadre du programme international de suivis des eaux à long-terme ICP Water (Hovnind et al., 2004) une campagne d'intercalibration a été réalisée en 2004 entre 68 laboratoires internationaux. Les résultas obtenus sont parfaitement en accord avec les conclusions de notre propre étude. Ils mettent en avant le fait qu'une harmonisation des données est nécessaire pour les pH (influence de l'état d'agitation important) et l'alcalinité titrée (influence du point final choisi lors de la titration). Le calcium et le magnésium sont pour 80 % des laboratoires et quelle que soient les méthodes utilisées, dans le domaine de fiabilité fixé ici à 20 %. Pour le sodium et le potassium, on constate que 87 et 75 % des laboratoires sollicités entrent dans le domaine de fiabilité fixé. Le fer et le manganèse présentent une variation plus grande (respectivement 69 % et 59 % des laboratoires sont dans le domaine de fiabilité) liée aux performances des différents ICP utilisées et de leurs ancienneté. La conductivité est considérée comme fiable, malgré quelques variations liées aux températures d'analyses et aux facteurs de corrections appliqués. Les anions sont analysés en grande majorité par chromatographie ionique. En ce qui concerne les sulfates, les nitrates et les chlorures présentent respectivement 86, 81 et 84 % de laboratoires dans le domaine de fiabilité de 20 %. La silice et l'aluminium n'ont pas été analysés.

| élément | laboratoires | n | test | p | $r^2$ | équations de correction | correction |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | Lab.2-Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,963 | Lab.3 = 0,9883*Lab.2 + 0,4977 | + |
| | Lab.1-Lab.3 | 25 (n1) | a | ns | 0,990 | Lab.3 = 0,9363*Lab.1 + 0,3324 | o |
| | Lab.1*-Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,952 | Lab.3 = 1,0113*Lab.1* + 0,4061 | + |
| | Lab.2-Lab.2* | 25 (n1) | a | *** | 0,961 | Lab.2* = 0,9662*Lab.2 + 0,0305 | + |
| | Lab.1-Lab.2 | 25 (n1) | a | *** | 0,951 | Lab.1 = 0,9242*Lab.2 + 0,8038 | + |
| | Lab.1*-Lab.2 | 25 (n1) | a | ns | 0,984 | Lab.2 = 0,964*Lab.1* + 0,1566 | o |
| | Lab.1-Lab.1* | 25 (n1) | a | *** | 0,947 | Lab.1* = 0,949*Lab.1 + 0,7019 | + |
| | terrain-labo | 155 | b | *** | 0,715 | pH labo = 0,9731* pH terrain + 0,3004 | + |
| | agit-non agit | 174 | a | *** | 0,918 | pH non agit = 0,9558* pH agit - 0,3623 | + |
| Ca | Lab.1 - Lab.2 | 25 (n1) | b | *** | 0,885 | Lab.2 = 1,2001*Lab.1 + 0,1379 | o |
| | Lab.1 - Lab.2 | 28 (n2) | a | ns | 0,995 | Lab.2 = 1,1051*Lab.1 - 0,105 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | a | ns | 0,998 | Lab.2 = 1,0091*Lab.3 - 0,0056 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,890 | Lab.1 = 0,747*Lab.3 + 0,0305 | o |
| Mg | Lab.1 - Lab.2 | 25 (n1) | b | ** | 0,973 | Lab.2 = 1,0821*Lab.1 + 0,0424 | o |
| | Lab.1 - Lab.2 | 28 (n2) | a | ns | 0,994 | Lab.2 = 1,0263*Lab.1 - 0,0164 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | b | ns | 0,999 | Lab.2 = 1,0236*Lab.3 - 0,0025 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,968 | Lab.1 = 0, 9182*Lab.3 - 0, 0227 | o |

Tableau 1.8 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95 %, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).

| élément | laboratoires | n | test | p | $r^2$ | équations de correction | correction |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | *** | 0,976 | LiMos = 0,8973INRA - 0,1055 | + |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | b | *** | 0,982 | Lab.2 = 0,7338*Lab.3 - 0, 0426 | + |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | a | ** | 0,973 | Lab.1 = 0,9103*Lab.3 + 0,0167 | + |
| Na | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | *** | 0,780 | LiMos = 0,9461INRA - 0,5282 | + |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | b | *** | 0,995 | Lab.2 = 1,1238*Lab.3 - 0,742 | + |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | b | ** | 0,925 | Lab.1 = 0,8715*Lab.3 + 0,117 | + |
| Al | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | *** | 0,907 | Lab.1 = 0,7194*Lab.2 -0,0337 | + |
| Fe | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | *** | 0,838 | Lab.1 = 1,4524*Lab.2 + 0,0110 | + |
| Si | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | ns | 0,958 | Lab.1 = 0,9436*Lab.2 + 0,1173 | o |
| | Lab.1 - Lab.2 | 30 (n3) | a | *** | 0,980 | Lab.1 =1,5303*Lab.2 + 0,3448 | + |
| Mn | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | a | *** | 0,989 | Lab.1 = 0,9792*Lab.2 - 0,0018 | o |
| conductivité | Lab.1 - Lab.2 | 25 (n1) | a | *** | 0,989 | LiMos = 0,953INRA - 2,1153 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,988 | LiMos = 0,9541Metz - 0,7794 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,992 | INRA = 0,9971Metz + 1,5322 | o |

Tableau 1.9 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95 %, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).

| élément | laboratoires | n | test | p | $r^2$ | équations de correction | correction |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4$ | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | a | *** | 0,958 | Lab.2 = 1,003*Lab.1 - 0,5527 | + |
| | Lab.1* - Lab.2 | 25 (n1) | a | *** | 0,993 | Lab.2 = 0,9058*Lab.1* + 0,142 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | b | * | 0,968 | Lab.1 = 0,8521*Lab.3 + 0,9401 | + |
| | Lab.1* - Lab.3 | 25 (n1) | b | ns | 0,996 | Lab.1* = 0,9748*Lab.3+ 0,1319 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | b | *** | 0,988 | Lab.2 = 0,8826*Lab.3 + 0,2632 | + |
| $NO_3$ | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | a | ** | 0,995 | Lab.2 = 0,9816*Lab.1 - 0,06 | o |
| | Lab.1* - Lab.2 | 25 (n1) | b | ns | 0,998 | Lab.2 = 1,0564*Lab.1*+ 0,1283 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | b | ** | 0,992 | Lab.1 = 1,0623*Lab.3 - 0,0724 | o |
| | Lab.1* - Lab.3 | 25 (n1) | a | ** | 0,999 | Lab.1* = 0,9917*Lab.3 - 0,0171 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | a | ns | 0,996 | Lab.2 = 1,0473*Lab.3 - 0,1452 | o |
| Cl | Lab.1 - Lab.2 | 53 (n1 + n2) | b | ** | 0,996 | Lab.2 = 1,1165*Lab1 - 0,3835 | + |
| | Lab.1* - Lab.2 | 25 (n1) | b | ns | 0,996 | Lab.2 = 1,1546*Lab.1* - 0,3036 | o |
| | Lab.1 - Lab.3 | 25 (n1) | a | *** | 0,996 | Lab.1 = 1,0033*Lab.3+ 0,2233 | + |
| | Lab.1* - Lab.3 | 25 (n1) | b | ** | 0,994 | Lab.1* = 0,9695*Lab.3 + 0,1482 | o |
| | Lab.2 - Lab.3 | 25 (n1) | b | *** | 0,999 | Lab.2 = 1,1244*Lab.3 - 0,1446 | + |
| COD | Lab.1-Lab.2-4 | 30 (n3) | a | *** | 0,963 | Lab.2-4= 0,9582*Lab.1 - 1,3257 | + |
| | Lab.1*-Lab.2-4 | 30 (n3) | a | *** | 0,963 | Lab.2-4 = 0,9582*Lab.1* - 1,3257 | + |
| | Lab.1-Lab.5 | 30 (n3) | a | ns | 0,877 | Lab.5 = 0,8046*Lab.1 + 0,3973 | - |
| | Lab.1*-Lab.5 | 30 (n3) | b | ns | 0,823 | Lab.5 = 0,8149*Lab.1* + 0,7085 | - |
| | Lab.2-4-Lab.5 | 30 (n3) | b | *** | 0,799 | Lab.5 = 0,7948*Lab.2-4 + 1,6377 | - |
| | Lab.1-Lab.1* | 30 (n3) | b | *** | 0,964 | Lab.1* = 0,9389*Lab.1 - 0,2216 | + |
| CID | Lab.1-Lab.2-4 | 30 (n3) | a | *** | 0,995 | Lab.2-4 = 0,8643*Lab.1 - 0,4638 | + |
| | Lab.1*-Lab.2-4 | 30 (n3) | a | *** | 0,998 | Lab.2-4 = 0,9694*Lab.1* - 0,937 | - |
| | Lab.1-Lab.5 | 30 (n3) | b | ** | 0,972 | Lab.5 = 0,6503*Lab.1 + 0,1696 | + |
| | Lab.1*-Lab.5 | 30 (n3) | b | *** | 0,957 | Lab.5 = 0,6756*Lab.1* + 0,0154 | + |
| | Lab.2-4-Lab.5 | 30 (n3) | b | *** | 0,979 | Lab.5 = 0,6404*Lab.2-4 + 0,7888 | - |
| | Lab.1-Lab.1* | 30 (n3) | b | *** | 0,983 | Lab.1* = 0,9471* Lab.1 + 0,2439 | + |

Tableau 1.10 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95 %, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).

### c) Approches statistiques

Dans le cadre de séries chronologiques, il est difficile de définir graphiquement les tendances d'un paramètre. En effet, les points extrêmes focalisent l'attention, tandis que les tendances graduelles sont difficiles à voir. De plus certains éléments peuvent avoir des variations saisonnières très fortes, du fait de leur dépendance à des phénomènes climatiques ou biologiques. Ces variations saisonnières masquent les tendances recherchées.

Il existe plusieurs approches statistiques pour définir les tendances d'une série chronologique. Dans le cadre d'une distribution gaussienne, on peut utiliser de simples régressions linéaires en fonction du temps. Pour des données ne respectant pas les conditions de normalité, il existe des tests plus adaptés tels que les tests saisonniers de Kendall ou les tests de tendance de Wilcoxon-Mann-Whitney, pour détecter les tendances, et le test de Sen Slope (Sen, 1968) pour quantifier ces évolutions.

Le test saisonnier de Kendall compare des points entre des périodes de temps (mois, saisons) séparées pour déterminer une tendance. Il est relativement robuste et puissant, et recommandé dans le cadre du suivi des tendances dans les eaux (Aroner, 2001). Il peut être combiné au test de Sen Slope pour déterminer les pentes associées aux tendances observées.

Le test de Wilcoxon-Mann-Whitney est un test saisonnier ou non, permettant d'identifier des changements dans des séries à des pas de temps définis par l'utilisateur. Il se combine avec l'estimateur de Hodges-Lehmann pour déterminer les pentes associées aux tendances (Aroner, 2001).

On peut également trouver dans la littérature le test saisonnier multivarié de Mann-Kendall. C'est également un test non-paramétrique simple et robuste, capable de gérer les données manquantes. Il est classiquement utilisé dans les études environnementales. Initialement conçu par Mann (1945) et Kendall (1975), il a ensuite été amélioré par Dietz et Kileen (1981) qui ont proposé la covariance entre les deux tests, puis par Hirsch et al. (1982) et Hirsch et Slack (1984) qui ont intégré la prise en compte de la saisonnalité, par Lettenmaier (1988) avec des suivis multiples de paramètres et enfin par Libiseller et Grimvall (2002) qui ont proposé le test dans sa forme actuelle. Il est disponible en ligne à l'adresse suivante :

www.mai.liu.se/~cllib/welcome/PMKtest.html (Libiseller et Grimvall, 2002)

L'estimateur de pente Sen Slope (Sen, 1968) y a été intégré afin de pouvoir quantifier les tendances détectées.

Le traitement des paramètres chimiques des 5 ruisseaux étudiés dans le cadre de séries temporelles sera donc réalisé par :

- un test de t de Student simple (**a**) lorsque la distribution des variables respecte les conditions de normalité et de variance.
- un test de somme des rangs de Wilcoxon appelé aussi test de Mann-Whitney-Wilcoxon (**b**) lorsque les conditions de normalité et/ou de variance ne sont pas respectées

Ces tests seront réalisés entre les données des deux premières et des deux dernières années de chaque paramètre et de chaque ruisseau, afin de déterminer s'il existe ou non des changements significatifs. Des régressions linéaires simples (SLR) seront utilisées afin de déterminer les vitesses d'évolution de élément. Ces tests ont été réalisés à l'aide de SigmaStat 3.1.

Ces tendances seront comparées aux résultats statistiques obtenus par des tests saisonniers multivariés de Mann-Kendall (SKT, c). Ces tests seront couplés à l'estimateur de pente Sen Slope afin de quantifier les tendances observées. Les variations statistiques seront appréciées pour un intervalle de confiance p de 95 %.

## 1.4 Résultats de l'évolution historique des eaux vosgiennes

### 1.4.1 Comparaisons historiques ponctuelles :

#### a) Mai 1955 à octobre 2003

La figure 1.53 présente les variations des paramètres chimiques retenus pour les ruisseaux GS aval et BE. Le pH et les concentrations en Ca + Mg du ruisseau GS aval n'ont pas varié significativement entre 1957 et 2003 même si, on note une plus grande dispersion des données pour les prélèvements récents de GS. Pour le ruisseau BE, le pH a baissé en moyenne de 5,02 à 4,07 (a, ***) soit une acidité 10 fois plus importante, les concentrations en Ca + Mg ont en moyenne diminué de 162 à 73 $\mu eq.L^{-1}$ (b, **) et les concentrations en Si de 75 à 65 $\mu mol.L^{-1}$ entre 1955-56 et 1988-03. Entre les prélèvements de 1995 et de 2002-2003, les paramètres chimiques ne varient pas pour BE. Ceci suggère que la différenciation des données récentes et anciennes est antérieure à 1995. L'ensemble des données environnementales et chimiques disponibles pour ces 2 ruisseaux à ces dates est résumé dans le tableau 1.11.

Les concentrations en Cl sont divisées par 2 pour les deux ruisseaux. Compte tenu de la faible évolution de cet élément dans les émissions polluantes, cette baisse suggère plutôt un biais lié aux méthodes colorimétriques anciennes, moins fiables.

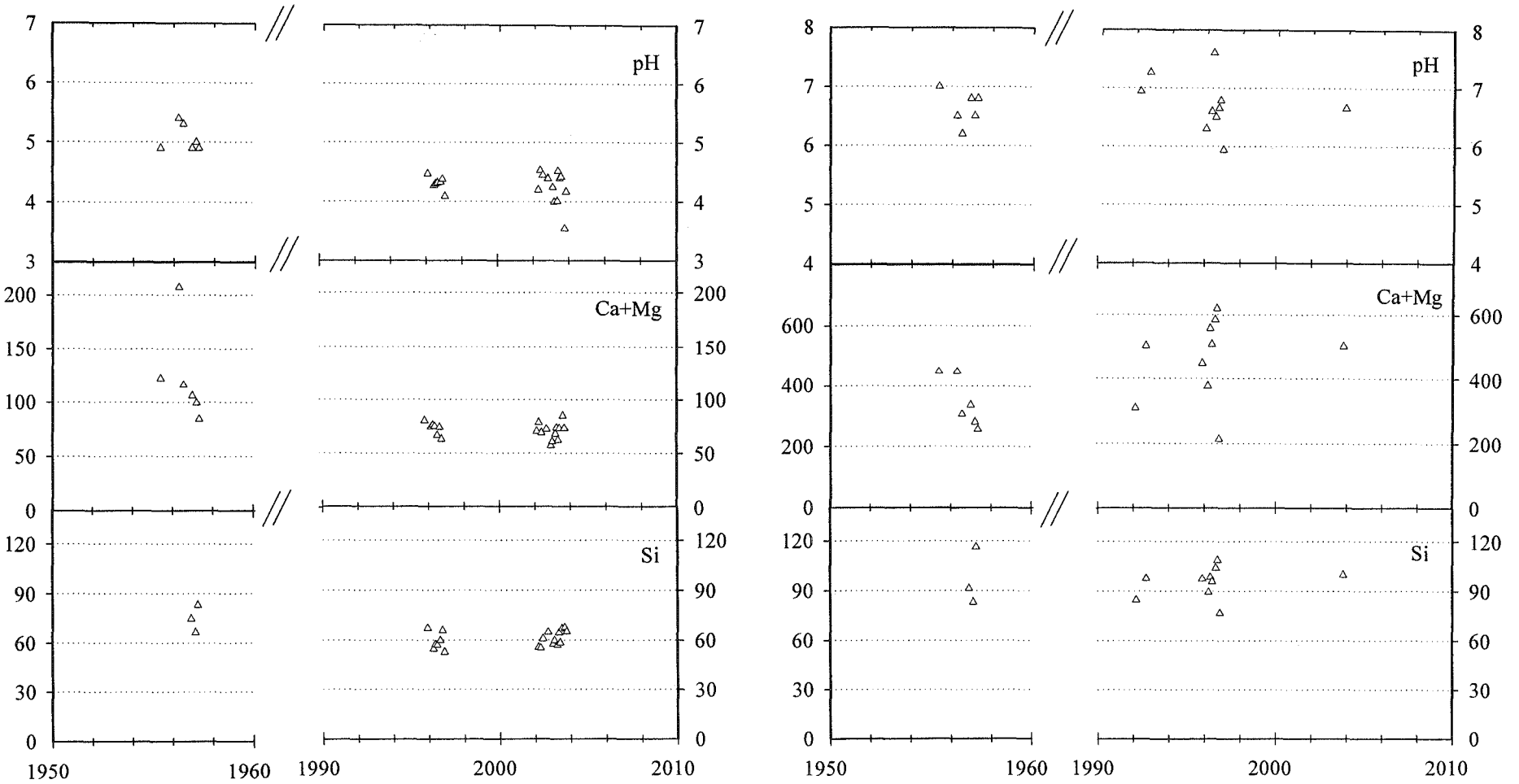



Figure 1.53 Chimie des ruisseaux sur grès BE (Basse des Escaliers) à gauche et GS aval (Gentil Sapin) à droite entre mai 1955 et octobre 2003 pour les paramètres suivants : pH, Ca+Mg ($\mu eq.L^{-1}$), Si ($\mu mol.L^{-1}$).

| | GS bis | | | | | | BE | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| années | 1955-57 | | 1988-2003 | | test | p | 1955-57 | | 1995-2003 | | test | p |
| n | 6 | | 11 | | | | 6 | | 19 | | | |
| surface du bassin versant (ha) | 446,2 | | | | | | 122,1 | | | | | |
| altitude moyenne (m) | 723 | | | | | | 829 | | | | | |
| roche mère | grès vosgien et couches de Senones | | | | | | grès vosgien | | | | | |
| pH | 6.55 | (0.16) | 6.57 | (0.20) | a | ns | 5.02 | (0.38) | 4.07 | (0.04) | a | *** |
| Ca ($mg.L^{-1}$) | 4.30 | (0.89) | 4.77 | (1.61) | a | ns | 1.47 | (0.57) | 1.02 | (0.57) | b | * |
| Mg ($mg.L^{-1}$) | 1.60 | (0.79) | 2.35 | (0.84) | a | ns | 0.60 | (0.32) | 0.38 | (0.32) | b | *** |
| Cl ($mg.L^{-1}$) | 3.82 | (1.23) | 1.63 | (0.26) | a | ** | 3.40 | (0.68) | 1.49 | (0.57) | b | *** |
| Si ($mg.L^{-1}$) | 2.72 | (0.49) | 2.62 | (0.28) | a | ns | 2.10 | (0.23) | 1.76 | (0.32) | b | * |

Tableau 1.11 Paramètres environnementaux pour les bassins versants GS aval et BE. Paramètres chimiques issus de l'étude de Nisbet (1958) et des réechantillonages plus récents. Comparaison statistique des données chimiques de 2 ruisseaux des n=6 données anciennes et n=11 à 19 données récentes. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

### b) Juin 1974 et mai 2004

Entre 1974 et 2004, les concentrations en sulfates des eaux de source étudiées ont baissé de plus de 10 $\mu eq.L^{-1}$ dans 23 des 40 sources (b, **) et ont augmenté de plus de 10 $\mu eq.L^{-1}$ dans 9 sources (Figure 1.54). La baisse semble plus marquée dans les sources où les concentrations en sulfates étaient les plus élevées en 1974. Aucune variation significative n'a été observée dans les sources drainant le grauwacke. Le tableau 1.12 montre que la baisse des concentrations en protons et sulfates observée sur granite est surtout significative pour les granites les plus riches (type III). Bourrié (1978) n'a pu mesurer les concentrations en nitrates que pour 17 des 40 sources étudiées, et le résultat de la comparaison avec les données récentes montre une large dispersion des données, sans tendance significative d'après les tests statistiques appliqués et résumés dans le tableau 1.12. Les concentrations en Cl ne sont pas représentées ici, mais la comparaison statistique des données anciennes et récentes ne montre aucune évolution des concentrations pour l'ensemble des données à l'exception des sources drainant les grauwackes qui présentent une augmentation des concentrations.

Les concentrations en Ca + Mg baissent de plus de 10 $\mu eq.L^{-1}$ dans 27 des 40 sources (a, ***) et augmentent de plus de 10 $\mu eq.L^{-1}$ dans 7 sources. Les sources montrant à la fois les plus hautes concentrations en Ca + Mg (> 200 $\mu eq.L^{-1}$) et les baisses les plus marquées entre 1974 et 2004 drainent les granites riches en amphibole et biotite de type III. Cette baisse est statistiquement significative pour l'ensemble des ruisseaux sur granite, tous types confondus. Seuls les ruisseaux sur grauwacke présentent une augmentation significative des concentrations en Mg. Les concentrations en K sont stables dans 31 des 40 sources étudiées. Seules les sources sur grauwacke présentent une augmentation de plus de 5 $\mu eq.L^{-1}$ des concentrations en K significative (5 sources). Sur l'ensemble des 40 sources, les concentrations en Na ne varient pas significativement entre 1974 et 2004. En effet, la moitié des ruisseaux en montre pas de variations significative dans leurs concentrations en Na. Comme pour le potassium, les ruisseaux sur grauwacke montrent une augmentation des concentrations en Na, alors que les sources drainant les granites de type I ou II ont des concentrations en Na qui diminuent.

Le pH augmente de plus de 0,2 unité (b, ***) dans 23 des 40 sources (plus de 2 unités pH pour les sources initialement les plus acides) et baisse de plus de 0,2 unité pH dans 10 sources (Figure 1.54). Cette augmentation est surtout due à l'augmentation significative du pH des sources sur granite riche de type III. Le pH des sources sur grauwacke reste stable.

Les concentrations en silice restent stables (variations entre + 20 et - 20 $\mu mol.L^{-1}$) dans 20 des 40 sources entre 1974 et 2004, et augmentent ou baissent de plus de 20 $\mu mol.L^{-1}$ dans les 20 sources restantes (Figure 1.54). Aucune différence statistique entre les concentrations en silice de 1974 et de 2004 n'est observée (Table 1.12) quelque soit le substrat drainé et les concentrations d'origine.

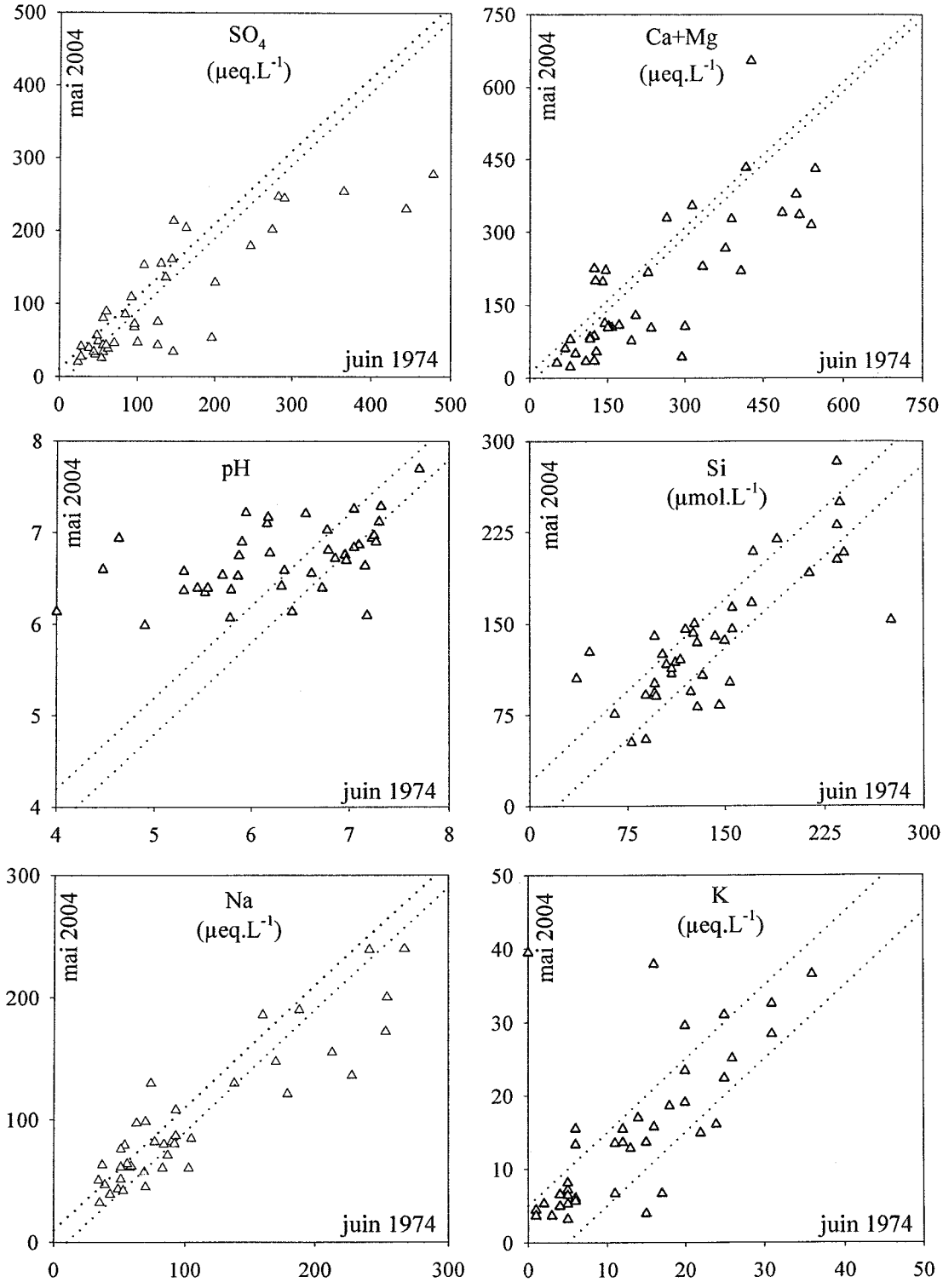



Figure 1.54 Variation des paramètres chimiques de 40 sources entre juin 1974 et mai 2004 : $SO_4$, Ca+Mg, pH, Si, Na et K. Les variations chimiques comprises entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

La figure 1.55 présente les variations des concentrations de chacun des éléments étudiés entre 1974 et 2004. On constate que les différences de charges les plus fortes sont celles des sulfates pour les anions et du calcium pour les cations. Les chlorures, nitrates, potassium et sodium varient peu sur les 30 ans qui séparent les deux échantillonnages. La stabilité des concentrations en sodium n'influence donc que peu la différence de charge globale en cations alcalins et alcalino-terreux. L'absence de pollution des routes par salage est donc confirmée. On notera que la baisse des cations est en moyenne supérieure à celle des anions.

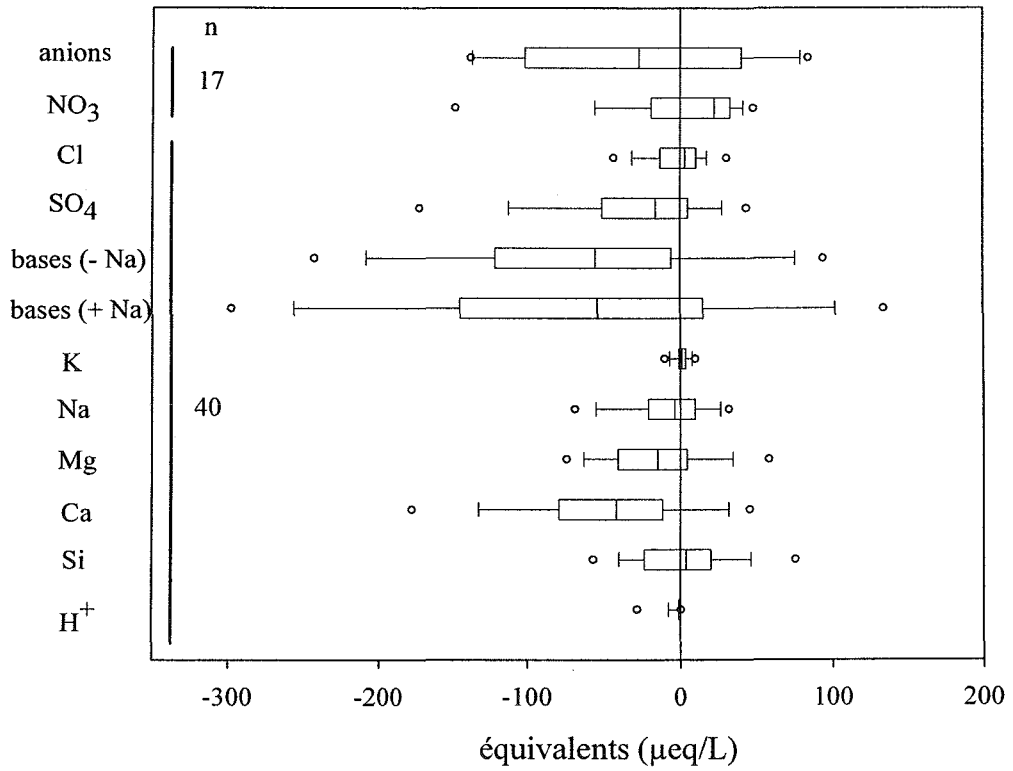



Figure.1.55 Variations ($\mu eq.L^{-1}$ sauf Si en $\mu mol.L^{-1}$) des paramètres chimiques entre les printemps 1974 et 2004 pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les côtés extérieurs de la boîte les 25ème et 75ème percentiles, les barres extérieures des 10ème et 90ème percentiles et les cercles les 5ème et 95ème percentiles.

| | **total** | | | **grauwacke** | | | **granite total** | | | **granite III** | | | **granite I et II** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance |
| pH | a | *** | + | a | ns | o | a | *** | + | a | *** | + | a | ns | o |
| $H^+$ | b | ** | - | b | ns | o | b | *** | - | b | *** | - | b | ns | o |
| Ca | a | *** | - | a | ns | o | a | *** | - | a | *** | - | a | ** | - |
| Mg | a | * | - | a | * | + | a | ** | - | a | * | - | a | * | - |
| K | b | ns | o | a | ** | + | b | ns | o | b | ns | o | b | ns | o |
| Na | b | ns | o | a | ** | + | b | ** | - | b | ns | o | a | ** | - |
| $SO_4$ | b | ** | - | a | ns | o | b | ** | - | b | ** | - | a | ns | o |
| $NO_3$ | b | ns | o | | | | b | ns | o | a | ns | o | | | |
| Cl | b | ns | o | b | ** | + | b | ns | o | b | ns | o | a | ns | o |
| Si | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o |

Table 1.12 Comparaison statistique des données chimiques des 40 sources entre juin 1974 et mai 2004 pour : la totalité des sources (n = 40), les sources sur grauwacke (n = 7), les sources sur granite (n = 33), et les sources sur granite de type III ou I-II (n = 23 et 10) selon la nomenclature de Nedeltcheva et al., 2006a. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

### c) Septembre 1988 - mars 1989 et octobre 2003 - mai 2004 :

Les teneurs des ruisseaux drainant les granites sont souvent inférieures à celles de ruisseaux drainant des grès (Nedeltcheva et al., 2006a, 2006b) pour les sulfates (granite < 135 $\mu eq.L^{-1}$ < grès), les nitrates (granite < 50-65 $\mu eq.L^{-1}$ selon la saison < grès), Ca + Mg (granite < 170 $\mu eq.L^{-1}$ < grès) et le potassium (granite < 30 $\mu eq.L^{-1}$ < grès).

Entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en sulfates baissent dans 19 des 32 ruisseaux et augmentent des 6 ruisseaux (Figure 1.56). Seule la baisse des concentrations des ruisseaux sur grès est ici significative (a, **, Tableau 1.13). Entre mars 1989 et mai 2004, les concentrations en sulfates baissent significativement dans 26 des 30 ruisseaux (a, ***) et augmentent seulement dans 2 ruisseaux (Figure 1.56).

Les variations en nitrates, cations alcalino-terreux, potassium et pH montrent des tendances opposées entre l'automne et le printemps (Figures 1.56, 1.57 et 1.58). Entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en nitrates augmentent dans 20 des 32 ruisseaux (a, ***) et baissent dans 2 autres (Figure 1.56). De manière opposée, entre mars 1989 et mai 2004, les concentrations en nitrates baissent dans 25 des 30 ruisseaux (a, ***) et augmentent dans seulement 2 ruisseaux (Figure 1.56). Pour ces deux comparaisons saisonnières, seuls les ruisseaux drainant des granites montrent des tendances significatives. Les concentrations en nitrates des ruisseaux sur grès ne varient pas significativement. Le décalage observé entre les concentrations en Ca+Mg est également contrasté : entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en Ca+Mg augmentent dans 16 ruisseaux (b, *) et baissent dans 8 ruisseaux (Figure 1.57). Comme pour les concentrations en nitrates, entre mars 1989 et mai 2004, les concentrations en Ca+Mg baissent dans 22 ruisseaux (a, ***) et augmentent dans 6 ruisseaux (Figure 1.57). Pour ce paramètre également, seuls les ruisseaux sur granite changent significativement dans les deux comparaisons. Entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en K (Figure 1.57) augmentent dans 19 ruisseaux (b, ***) et ne baissent que dans un seul. A l'inverse, entre mars 1989 et mai 2004, on note une baisse significative des concentrations en K dans 10 ruisseaux (b, ***). Dans les deux comparaisons, seuls les concentrations des ruisseaux sur granites augmentent ou diminuent significativement. Les concentrations en K des ruisseaux sur grès restent stables.

Entre septembre 1988 et octobre 2003, le pH baisse dans 13 ruisseaux et augmente dans 8 ruisseaux (Figure 1.58). A l'opposée, entre mars 1989 et mai 2004, le pH augmente significativement dans 20 ruisseaux (b, ***) et reste stable dans 9 autres (Figure 1.58). Les ruisseaux sur grès comme sur granite sont marqués par cette augmentation des pH des eaux.

L'amélioration va jusqu'à 1 unité pH pour les ruisseaux les plus acides initialement. Les concentrations en aluminium baissent de plus de 5 $\mu eq.L^{-1}$ dans 17 ruisseaux (b, ***) et n'augmentent que dans 1 (Figure 1.58) entre mars 1989 et mai 2004.

Entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en Cl augmentent dans 18 des 32 ruisseaux (b, ***) et diminue dans seulement 4 autres (Figure 1.56). Les ruisseaux sur grès ne présentent aucun changement significatif, tandis que les ruisseaux sur granite présentent des concentrations en Cl plus importantes actuellement. Entre mars 1989 et mai 2004, les concentrations en Cl de 17 des 30 ruisseaux restent stables. Parallèlement, entre septembre 1988 et octobre 2003, les concentrations en Na (Figure 1.57) augmentent dans 22 ruisseaux (a, ***), principalement dans les ruisseaux sur granite. Entre mars 1988 et mai 2004, les concentrations en Na n'augmentent que dans 8 ruisseaux (b, *) et restent stables dans 22 ruisseaux. Pour les deux périodes comparées, aucun ruisseau ne présente de diminution des concentrations en Na. Les deux éléments Na et Cl présentent ici des tendances très similaires.

Les concentrations en silice restent stables dans 30 ruisseaux entre septembre 1988 et octobre 2003 et dans 8 ruisseaux entre mars 1989 et mai 2004 (Figure 1.58).

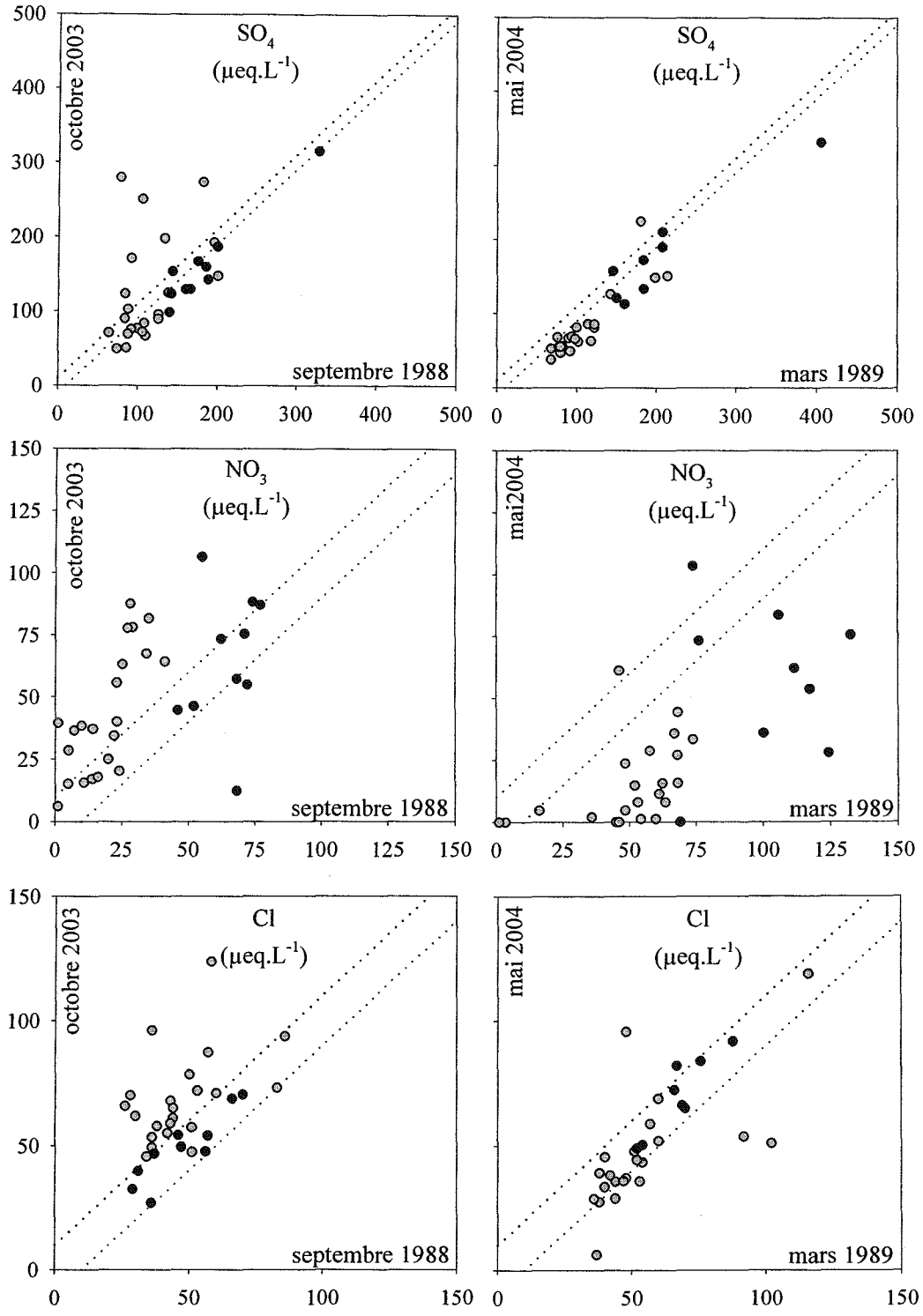



Figure 1.56 Variations des paramètres chimiques des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : $SO_4$, $NO_3$ et Cl. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques comprises entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

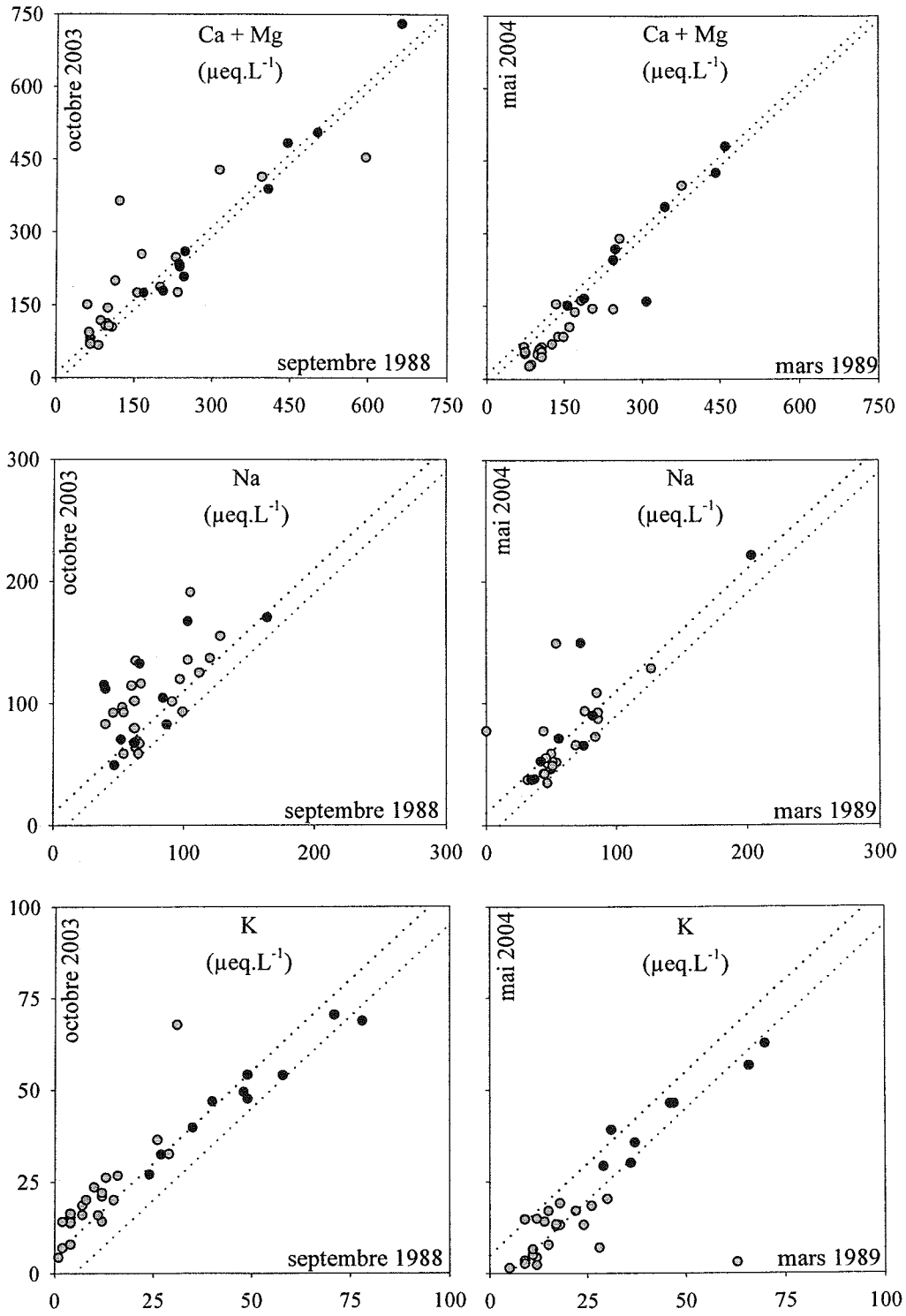



Figure 1.57 56 Variations des paramètres chimiques des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : Ca+Mg, Na et K. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques comprises entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

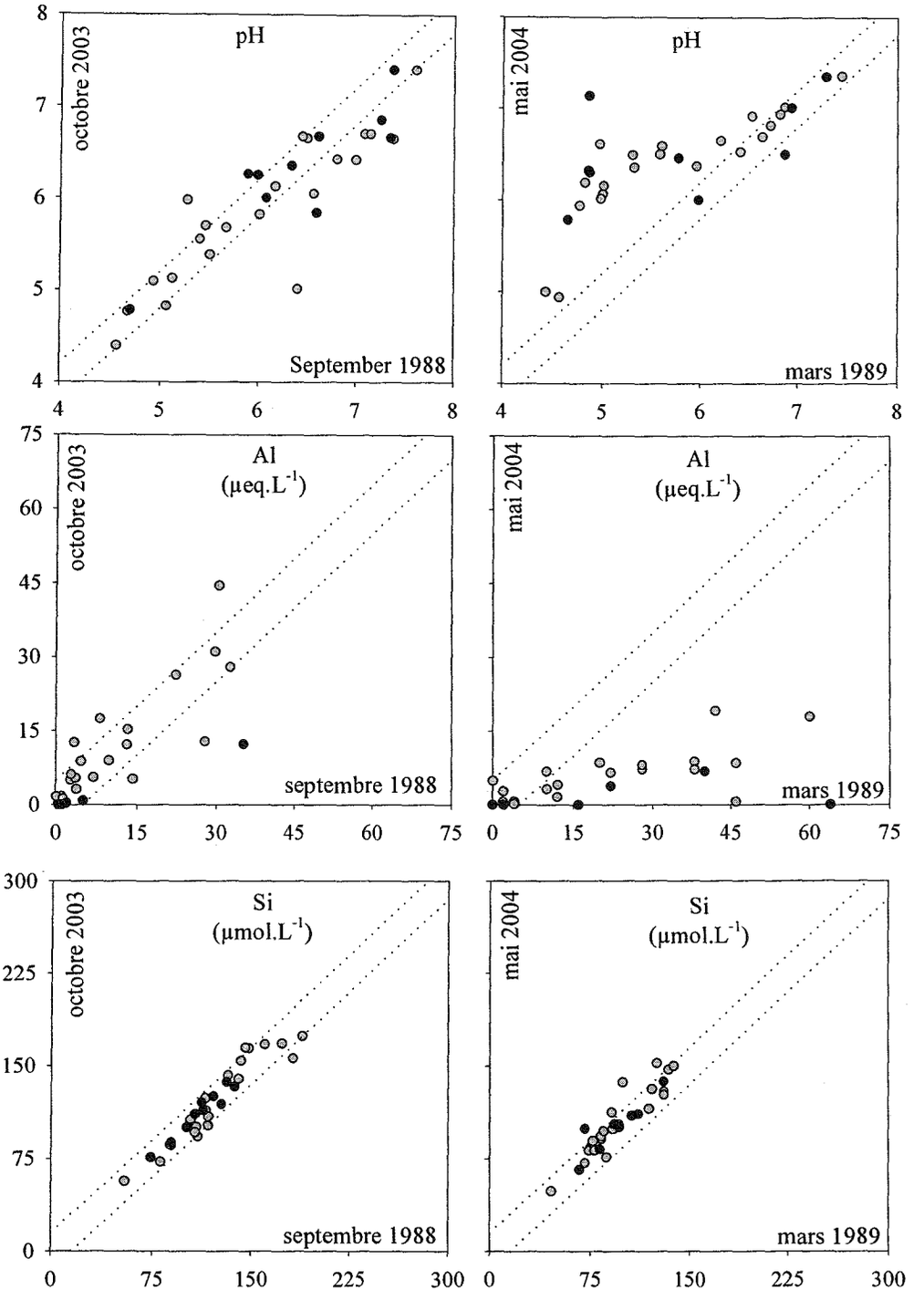



Figure 1.58 56 Variations des paramètres chimiques des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : pH, $Al^{2+}$ et Si. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques comprises entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

La figure 1.59 présente les variations des teneurs de chacun des éléments étudiés entre les automnes 1988 et 2003 et les printemps 1989 et 2004. On note tout d'abord une augmentation moyenne générale des concentrations entre les 2 automnes, tandis que les concentrations baissent entre les 2 printemps, comme nous l'avions déjà constaté lors de la comparaison des printemps 1974 et 2004. Ainsi entre les automnes 1988 et 2003, seules les concentrations en sulfates présentent une différence de teneur négative. Les concentrations en Ca+Mg présentent une augmentation très faible entre ces deux périodes. Parallèlement les concentrations en $NO_3$, Cl, K et Na augmentent nettement sur la même période. Du fait de la diminution des concentrations en sulfates et de la forte augmentation des concentrations en Na, les anions présentent une augmentation moindre que les cations.

Entre les printemps 1989 et 2004, on constate une baisse plus marquée des concentrations en Ca et Mg que des concentrations en Na et K. Les concentrations en protons et aluminium diminuent également. Les différences principales avec les comparaison des printemps 1974 et 2004 sont une diminution des concentrations en nitrates plus fortes que celles des sulfates, avec pour conséquence première une baisse des anions plus importante que celle des cations.

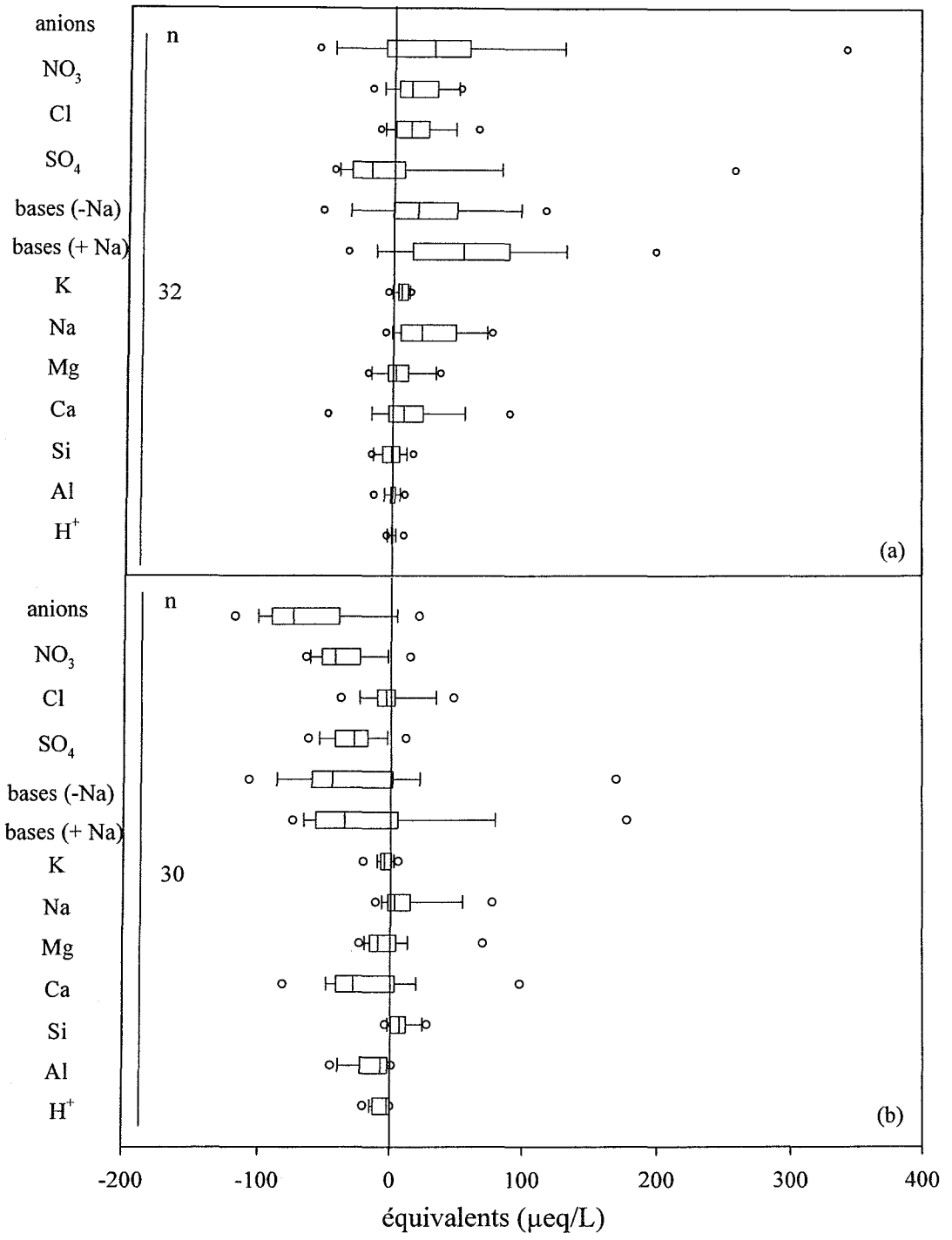



Figure.1.59 Variations ($\mu eq.L^{-1}$ sauf Si en $\mu mol.L^{-1}$) des paramètres chimiques entre les automnes 1988 et 2003 (a) et les printemps 1989 et 2004 (b) pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les côtés extérieurs de la boîte les 25$^{ème}$ et 75$^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des 10$^{ème}$ et 90$^{ème}$ percentiles et les cercles les 5$^{ème}$ et 95$^{ème}$ percentiles.

| | automne 1988-2003 total | | | automne 1988-2003 grès | | | automne 1988-2003 granites | | | printemps 1989-2004 total | | | printemps 1989-2004 grès | | | printemps 1989-2004 granites | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance |
| pH | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o | a | *** | + | a | * | + | a | *** | + |
| $H^+$ | b | ns | o | a | ns | o | b | ns | o | b | *** | - | b | ** | - | b | *** | - |
| $Al^{2+}$ | b | ns | o | b | ** | - | b | ns | o | b | *** | - | b | * | - | b | *** | - |
| conductivité | b | *** | - | a | * | + | b | *** | - | a | ns | o | a | ** | + | a | ns | o |
| Ca | b | * | + | a | ns | o | b | * | + | b | ** | - | b | ns | o | a | *** | - |
| Mg | b | ns | o | a | ns | o | b | ** | + | b | ns | o | b | ns | o | a | *** | - |
| K | b | *** | + | a | ns | o | b | *** | + | b | *** | - | a | ns | o | b | *** | - |
| Na | a | *** | + | a | * | + | a | *** | + | b | * | + | b | ns | o | b | ns | o |
| $SO_4$ | b | ns | o | a | ** | - | b | ns | o | a | *** | - | a | ns | o | a | *** | - |
| $NO_3$ | a | *** | + | a | ns | o | a | *** | + | a | *** | - | a | ns | o | a | *** | - |
| Cl | b | *** | + | b | ns | o | b | *** | + | b | ns | o | b | ** | + | b | ** | - |
| Si | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o | b | *** | + | a | ns | o | b | *** | + |

Tableau 1.13 Comparaison statistique des données chimiques de 32 sources ruisseaux entre les automnes 1988 et 2003 et de 30 ruisseaux entre les printemps 1989 et 2004 pour : la totalité des ruisseaux (n = 32 ou 30), les ruisseaux sur grès (n = 10 ou 8), les ruisseaux sur granite (n = 22). a = t-Student apparié si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

**d) Novembre 1995 et décembre 2004 :**

Entre novembre 1995 et décembre 2004, les concentrations en sulfates baissent dans 51 des 62 ruisseaux étudiés (b, ***) (Figure 1.60). Les concentrations en nitrates baissent dans 21 ruisseaux (b, ***), et augmentent dans seulement 3 ruisseaux. Ces baisses parallèles des concentrations en sulfates et nitrates sont significatives pour chaque type de granite (Tableau 1.14). Dans le même temps, les concentrations en Ca+Mg baissent dans 40 ruisseaux (b, ***) et augmentent dans 7 autres (Figure 1.60). Ces baisses touchent l'ensemble des substrats granitiques. Seuls les ruisseaux drainant les granites de type I ne présentent pas de variation significative en Ca.

Le pH baisse dans 19 ruisseaux (b, ns), mais reste stable dans la majorité (31 ruisseaux) des sites étudiés. L'augmentation du pH est plus importante dans les ruisseaux initialement les plus acides, comme nous l'avons déjà constaté dans les études précédentes. De manière contrastée, le pH baisse dans les ruisseaux initialement proches de la neutralité ou modérément acides (pH > 5.5). Ceci est confirmé (Tableau 1.14) par une baisse significative du pH uniquement sur les ruisseaux drainant le type de granite le plus riche (type III). Le pH ne baisse pas significativement sur les autres substrats. Simultanément, les concentrations en aluminium restent stables dans 36 ruisseaux et baissent dans 19 autres (b, **). Cette baisse concerne principalement les ruisseaux drainant les granites de type II. Les concentrations en Na baissent dans 25 ruisseaux (b, ***) restent stables dans 34 ruisseaux (Figure 1.61). De la même manière, les concentrations en K baissent dans 20 ruisseaux (b, ***) et restent stables dans 40 ruisseaux. Les concentrations en Na et K présentent des baisses significatives pour chaque substrat drainé (Tableau 1.14). Les concentrations en Cl baissent significativement dans 14 ruisseaux (b, **) principalement sur granite de type I mais restent stables pour 41 autres ruisseaux.

Les concentrations en silice sont stables dans 48 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004. tandis que les concentrations en COD (Carbone Organique Dissous) augmentent dans 11 ruisseaux sur les 20 informés (a, ***) de plus de 1 $mg.L^{-1}$ ou restent stables. Enfin, d'après le tableau 1.13, les concentrations en Fe ne varient pas significativement, tandis que les concentrations en Mn baissent significativement quel que soit le type de substrat.

La Figure 1.62 présente l'évolution des teneurs pour chacun des éléments chimiques mesurés dans les eaux entre novembre 1995 et décembre 2004. Comme pour la comparaison entre les printemps 1974 et 2004, ce sont les sulfates pour les anions et le calcium pour les cations qui présentent la baisse moyenne la plus importante. Les nitrates et le sodium présentent

également des baisses notables entre les deux périodes étudiées. Par contre, comme pour les comparaisons entre les printemps 1989 et 2004, la baisse moyenne des anions est supérieure à celle des cations que ce soit avec ou sans Na. Les autres éléments baissent légèrement, mise à part la silice qui reste en moyenne très stable entre les deux périodes.

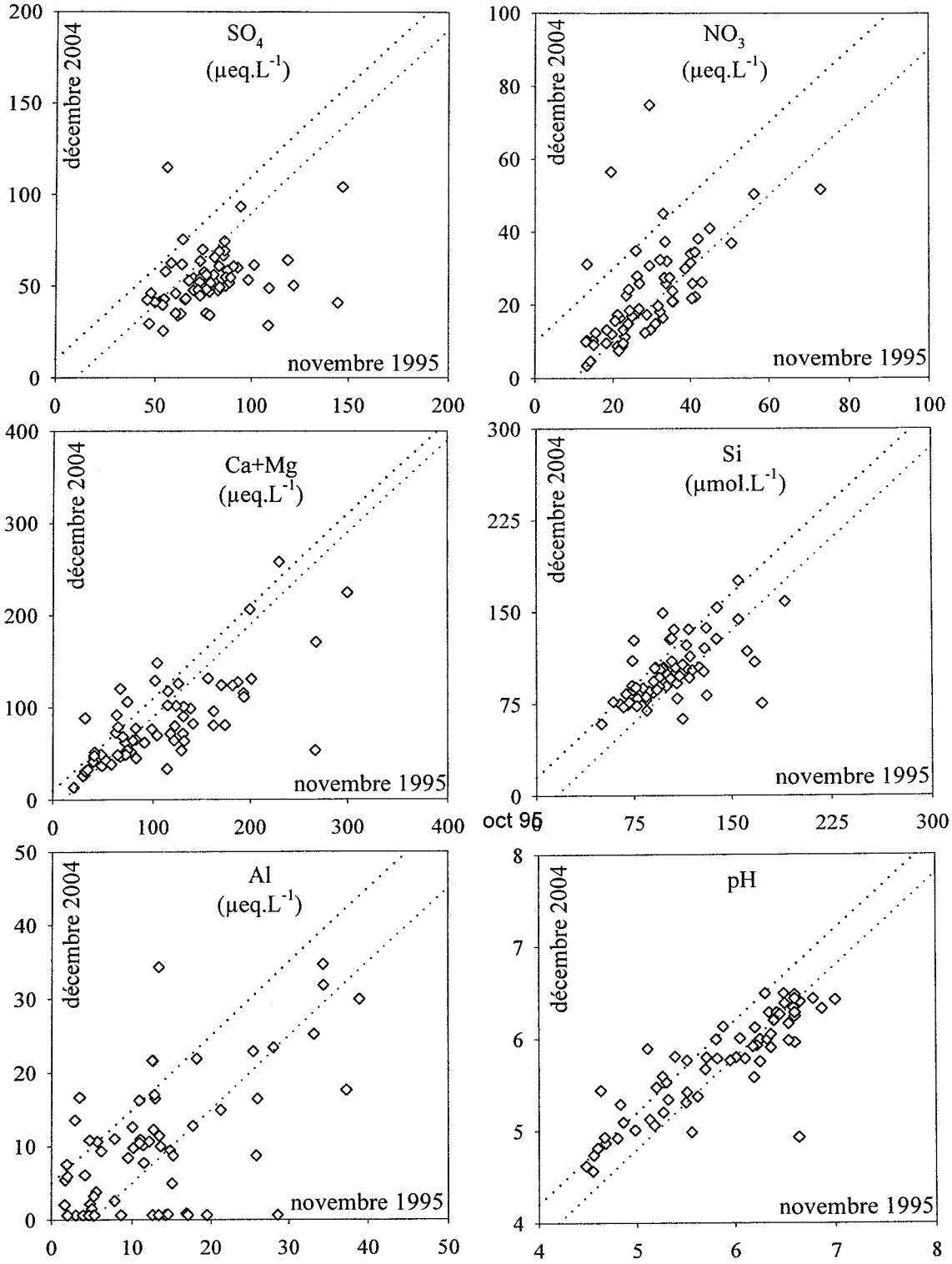



Figure 1.60 Variations des paramètres chimiques de 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. Les variations chimiques contenues entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

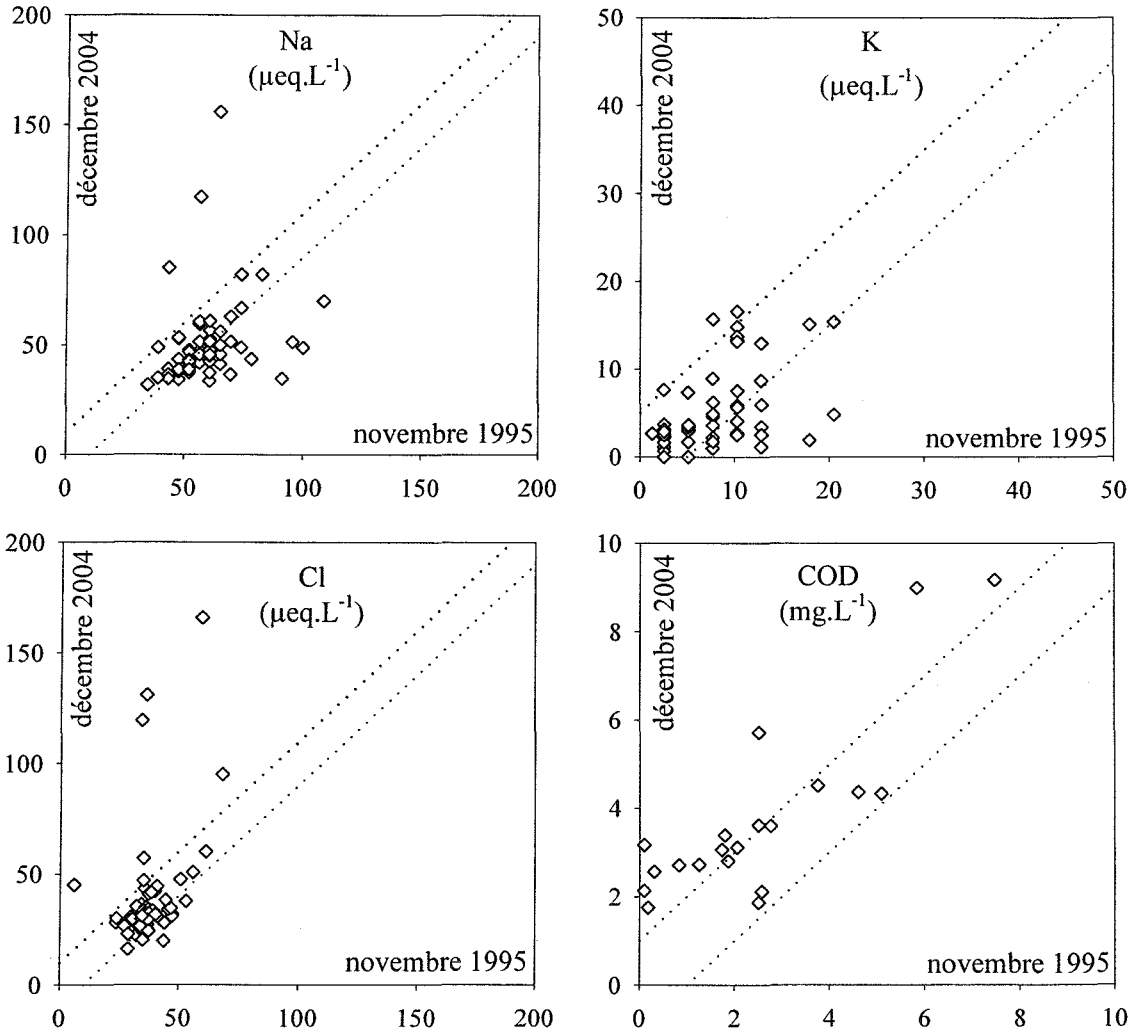



Figure 1.61 Variations des paramètres chimiques de 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. Les variations chimiques contenues entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.

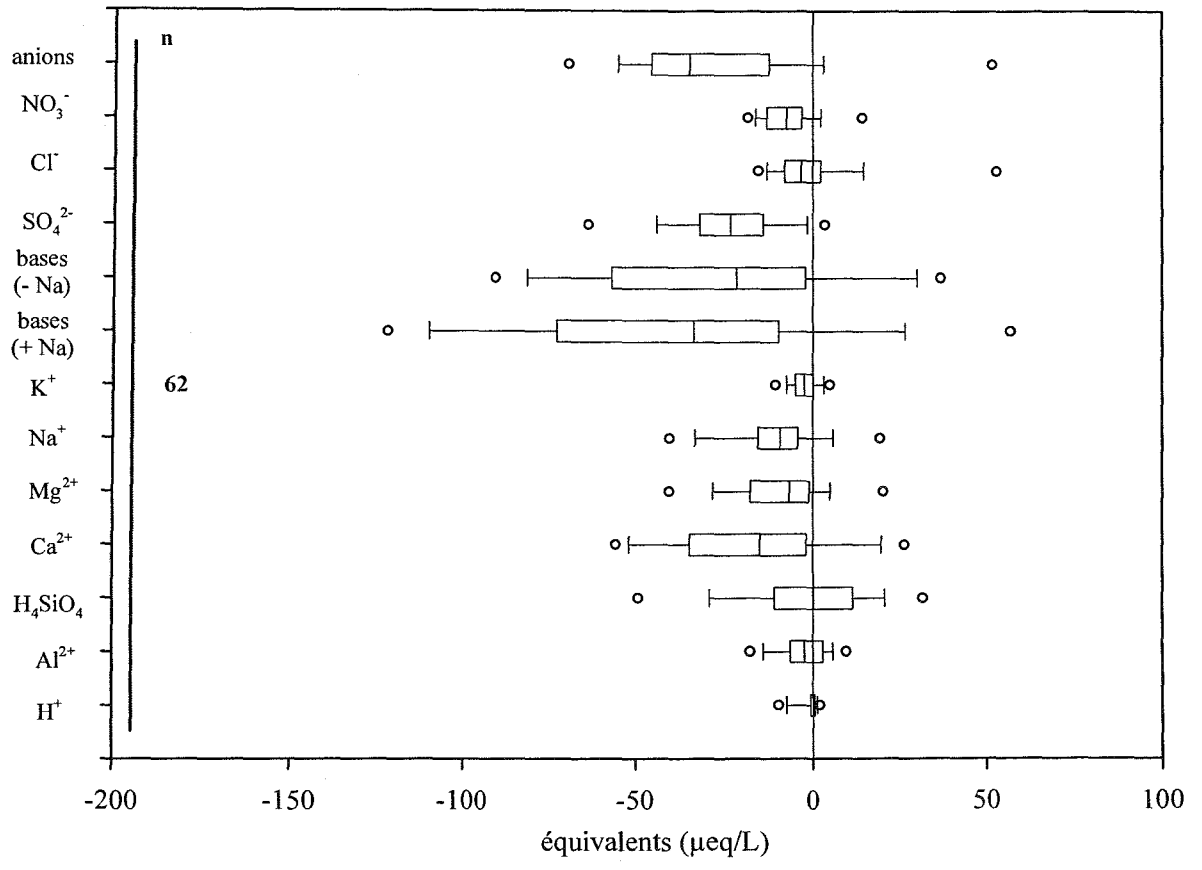



Figure 1.62 Variations (µeq.L$^{-1}$ sauf Si en µmol.L$^{-1}$) des paramètres chimiques entre les automnes 1995 et 2004 pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les côtés extérieurs de la boîte les 25$^{ème}$ et 75$^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des 10$^{ème}$ et 90$^{ème}$ percentiles et les cercles les 5$^{ème}$ et 95$^{ème}$ percentiles.

| | granite total | | | granite I | | | granite II | | | granite III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance | test | p | tendance |
| pH | a | * | - | a | ns | o | a | ns | o | a | *** | - |
| $H^+$ | b | ns | o | b | ns | o | a | ** | - | b | *** | + |
| Al | b | ** | - | a | ns | o | a | * | - | a | ns | o |
| Fe | b | ns | o | b | ns | o | b | ns | o | b | ns | o |
| Mn | b | *** | - | b | ** | - | a | *** | - | b | *** | - |
| Ca | a | *** | - | a | ** | - | b | ns | o | a | *** | - |
| Mg | b | *** | - | a | *** | - | b | * | - | b | ** | - |
| K | b | *** | - | a | * | - | a | *** | - | a | *** | - |
| Na | b | *** | - | a | *** | - | a | *** | - | b | *** | - |
| $SO_4$ | b | *** | - | a | ** | - | a | *** | - | a | *** | - |
| $NO_3$ | b | *** | - | b | * | - | a | *** | - | b | ** | - |
| Cl | b | ** | - | a | *** | - | b | ns | o | b | ns | o |
| Si | b | ns | o | a | ns | o | a | ns | o | a | ns | o |
| COD | a | *** | + | a | ** | + | b | * | + | a | ns | o |

Tableau 1.14 Comparaison statistique des données chimiques des 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 pour : la totalité des sources (n = 62), les sources sur granite de type I (n = 14), de type II (n =22) et III (n =26) selon la nomenclature de Nedeltcheva et al., 2006a. a = t-Student apparié si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

### 1.4.2 Séries chronologiques :

La figure 1.63 présente les principaux paramètres chimiques de 5 ruisseaux entre 1998 et 2005. Les concentrations en sulfates baissent significativement et de manière continue (en dehors d'un pic en 2003 durant l'été de sécheresse) dans les 5 ruisseaux étudiés. Les pentes moyennes sont de 2,47 à 2,77 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ selon la méthode statistique choisie (b, *** et c, **). Les concentrations en nitrates suivent des variations saisonnières très marquées et sont plus élevées en hiver et plus basses en été. Malgré ces variations saisonnières, les concentrations en nitrates baissent selon des pentes moyennes de 0,93 à 0,60 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ selon la méthode statistique choisie (a, ** et c, *). Les concentrations en Ca+Mg semblent également suivre des variations saisonnières mais inverses à celles des concentrations en nitrates, avec une augmentation en été et une diminution en hiver des concentrations. Les tendances ne sont pas significatives avec la méthode de signe des rangs de Wilcoxon. Le test multivarié de Mann-Kendall définit une pente moyenne significative de 0,90 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (c, *). Les tendances de l'aluminium et du pH peut être divisée en deux périodes : de 1998 à 2002 et de 2002 à 2006. En moyenne, les concentrations en aluminium sont plus élevées et les pH plus bas durant la seconde période. L'aluminium et les protons baissent en moyenne et respectivement de 1,10 à 0,93 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (b, ** et c, *) et de 1,13 à 0,78 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (b, ** et c, *).

Enfin on note d'importantes augmentations des concentrations en sulfates et en Ca+Mg lors de la reprise des écoulements à la fin de l'année 2003, après la sécheresse exceptionnelle de cette année particulière.

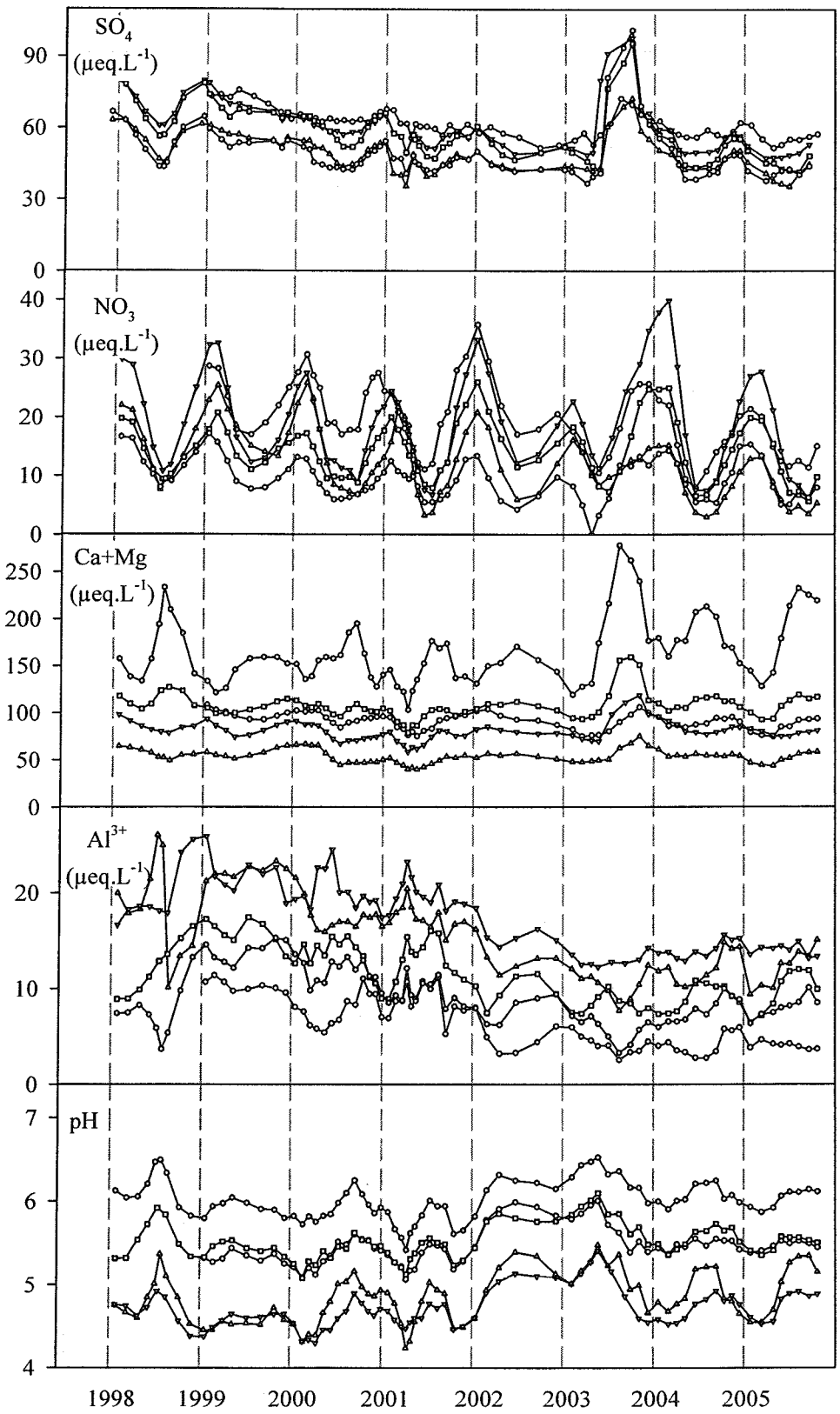



Figure 1.63 Chimie des eaux de 5 ruisseaux sur granite entre 1998 et 2005 (moyenne mobile du 3ème ordre) : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{3+}$, pH.

### 1.4.3 Synthèse des résultats et discussion partielle

Le tableau 1.15 résume les taux annuels de variations des paramètres chimiques des ruisseaux dans le temps, avec les tests statistiques associés et leur significativité. Les teneurs en sulfate baissent sur l'ensemble de ces études, à l'exception des ruisseaux sur grauwackes dans la comparaison 1974-2004 et les ruisseaux sur granite de la comparaison 1988-2003. Si l'on se focalise uniquement sur les tendances significatives, les taux de décroissance des teneurs en sulfates semblent être de plus en plus importants : -1.2 entre 1974 et 2004, -1.5 à -1.9 entre 1988-89 et 2003-04, -2.66 entre 1995 et 2004 et enfin -2.47 à 2,77 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ entre 1998 et 2005. De plus, on note une bonne adéquation entre le taux annuel de diminution des sulfates entre 1995 et 2004, et les tendances estimées sur les séries chronologiques des sulfates entre 1998 et 2005.

Les variations saisonnières influençant fortement les teneurs en nitrates, aucune tendance générale n'a pu être définie à travers les différentes études. Néanmoins, comme pour les concentrations en sulfates, la diminution moyenne entre 1995 et 2004 (-0.8 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) est cohérente avec les tendances observées au cours du suivi continu de 1998 à 2005 (-0.93 to 0.60 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$). En dehors de la comparaison 1955-2003, des variations des teneurs en Ca+Mg sont uniquement significatives pour les ruisseaux drainant les granites. De plus on note un fort décalage entre les taux de variations annuels de Ca+Mg entre 1995 et 2004 (-3.1 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) et entre 1988 et 2005 (-0.90 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$). Depuis 1988, les teneurs en aluminium ont baissé significativement dans la plupart des sites étudiés. On peut noter que les baisses sont moins importantes durant les comparaisons automnales (-0.3 et 0.4 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) que durant les comparaisons printanières. Comme pour les sulfates et les nitrates, les taux de variations annuels des teneurs en aluminium sont cohérents entre les comparaisons 1995-2004 et 1998-2005. Les concentrations en protons n'augmentent significativement que lors de la comparaison 1955-2003. Elles baissent peu ou ne présentent aucune variation significative dans les autres études. Seules les séries chronologiques récentes indiquent des baisses importantes et significatives.

| périodes | substrat | n | | $SO_4$ | | | $NO_3$ | | | Ca+Mg | | | $Al^{3+}$ | | | $H^+$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | moy. | test | p | moy. | test | p | moy. | test | p | moy. | test | p | moy. | test | p |
| 1955-2005 | grès | 1 | | - | - | - | - | - | - | **-0,8** | b | ** | - | - | - | **1,5** | a | *** |
| printemps 1974 - 2004 | granites | 33 | | **-1,2** | b | ** | -0,2 | b | ns | **-0,7** | a | *** | - | - | - | **-0,2** | b | *** |
| | grauwackes | 7 | | 0,0 | a | ns | - | - | - | 0,8 | a | ns | - | - | - | 0,0 | b | ns |
| automne 1988 -2003 | granites | 22 | | -0,2 | b | ns | **1,6** | a | *** | **1,8** | b | * | 0,1 | b | ns | 0,0 | b | ns |
| | grès | 8 | | **-1,5** | a | ** | 0,0 | a | ns | 0,2 | a | ns | **-0,2** | b | ** | 0,0 | a | ns |
| printemps 1989 - 2004 | granites | 22 | | **-1,9** | a | *** | **-2,3** | a | *** | **-2,4** | a | *** | **-0,9** | b | *** | **-0,4** | b | *** |
| | grès | 8 | | **-1,8** | a | ** | -2,7 | a | ns | -1,1 | b | ns | **-1,0** | b | * | **-0,4** | b | * |
| automne 1995-2004 | granites | 62 | | **-2,7** | b | *** | **-0,8** | b | *** | **-3,1** | b | *** | **-0,4** | b | ** | -0,1 | b | ns |
| 1998-2005 | granites | 5 | SLR | **-2,47** | b | *** | **-0,93** | a | ** | -1,23 | b | ns | **-1,10** | b | ** | **-1,13** | b | ** |
| | | | SKT | **-2,77** | c | ** | **-0,60** | c | * | **-0,90** | c | * | **-0,93** | c | * | **-0,78** | c | * |

Table 1.15 Synthèse des taux annuels de variations des teneurs en $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{3+}$ et $H^+$ ($\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) par période et par substrat dominant. Les tests statistiques utilisés sont : (a) t-Student simple ou apparié, (b) test de somme des rangs de Wilcoxon ou test des signes et rangs de Wilcoxon, (c) estimateur de pente « Sen slope ». SLR = régression linéaire simple, SKT = test multivarié saisonnier de Mann-Kendall. Valeurs de p : * = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001, ns = non significatif.

**Echantillonnage des eaux.** Bien que les différents échantillonnages couvrent près de 50 ans, les auteurs n'ont pas sélectionné les ruisseaux étudiés selon les mêmes critères (distribution spatiale, géologie, acidité initiale). Les différentes comparaisons ne portent donc pas nécessairement sur les mêmes sites. Si la proportion de ruisseaux acides évolue dans le temps, leur proportion entre les échantillonnages successifs varie également. Il est alors plus difficile d'interpréter les changements observés en terme d'évolution régionale. C'est pourquoi nous avons confronté les résultats obtenus lors des comparaisons ponctuelles aux tendances observées lors des suivis continus 1998-2005.

Enfin la base de données utilisée ici ne permet pas de détailler plus avant les comportements particuliers des ruisseaux sur grès. On retiendra que les décalages de concentrations observés entre les ruisseaux sur grès et granites sont principalement liées : à la pluviométrie plus importante au sud des Vosges (granite) qu'au nord (grès) (Nedeltcheva 2006 a et b), au temps de résidence des eaux dans le bassin versant plus important sur grès que sur granite.

**Conditions hydrologiques.** Les dates de rééchantillonnage ont été choisies pour correspondre aux dates des échantillonnages anciens et respecter au plus près les conditions hydrologiques. En dehors de la comparaison des printemps 1989 et 2004, où les conditions hydrologiques semblent différer entre les prélèvements ancien et récent, les périodes hydrologiques et les concentrations en silice sont suffisamment semblables pour minimiser les effets de dilution/concentration sur les paramètres chimiques pris en compte.

L'activité biologique saisonnière influence fortement la composition chimique des eaux. En effet, les variations de nitrates dans les ruisseaux sont marquées par de fortes concentrations entre octobre et mars et de faibles concentrations entre mai et août (Probst et al. 1995b). Mais l'ensemble des éléments reste affectée par une variation de l'activité biologique. Ces périodes sont définies par la saisonnalité des périodes de croissance de la végétation et donc de prélèvement d'azote. Lors de la comparaison 1988-2003, les ruisseaux ont été échantillonnés un mois plus tard en 2003 (octobre) qu'en 1988 (septembre). Au printemps, les ruisseaux ont été échantillonnés plus tard en 2004 (mai) qu'en 1988 (mars). L'augmentation des nitrates en automne et la diminution des nitrates observées au printemps sont probablement dues en partie au décalage de prélèvement des ruisseaux et aux changements saisonniers impliqués dans le cycle des nitrates, et non à une variation à long terme de l'azote dans les eaux. La combinaison de ces biais biologiques et hydrologiques amène sans doute à sous-estimer les concentrations en nitrates entre les automnes 1988 et 2003 et à surestimer les concentrations entre les printemps 1989 et 2004.

On constate également les limites de la restauration lors des épisodes de hautes eaux (automnes, hivers). Les suivis continus montrent en effet des pics d'acidité durant les crues hivernales. Pendant ces périodes, les ruisseaux sont en grande partie alimentés par des eaux de surface (pluviolessivats, solutions de sol) chargées en aluminium et en nitrates (Probst et al. 1995b).

**Méthodes analytiques et statistiques.** Les données étudiées ont été obtenues à des périodes et avec des techniques analytiques différentes. Il est difficile actuellement de comparer rigoureusement ces techniques pour des raisons de disponibilités des appareils anciens, et du savoir faire technique nécessaire qui accompagne certaines méthodes anciennes (colorimétrie). L'approche choisie ici était donc basée sur une définition assez large de domaine de fiabilité des différentes techniques. De plus et comme il a déjà été mentionné plus haut, la bonne adéquation des données ponctuelles et continues récentes nous a permis de renforcer nos conclusions et de justifier les méthodes choisies.
L'utilisation du test saisonnier multivarié de Mann-Kendall a permis de détecter des tendances significatives là où les tests classiques n'en définissaient pas (nitrates). De plus, il nuance la décroissance des concentrations observées pour les cations alcalino-terreux, l'aluminium et les protons en atténuant les valeurs obtenues par régression linéaire simple. Enfin, pour des évolutions plus linéaires et moins marquées par les cycles saisonniers, il reste en parfait accord avec les valeurs obtenues par régression linéaire (sulfates).

**Changements à long-terme**. La majorité des concentrations en sulfates baisse sur la période de temps étudiée, quelque soit cet intervalle de temps ou le substrat sous-jacent. Les taux moyens annuels de diminution les plus récents sont proche de 3 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$, comme déjà constaté dans la littérature entre 1986 et 1996 dans un ruisseau sur granite du Strengbach (Dambrine et al., 2000). Ces résultats sont également en accord avec les taux reportées par Skjelkvale et al. (2003) dans les régions suivantes : -2,20 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (Vermont/Québec), -2,26 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (Adirondacks ), -2,27 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (les Appalaches) et -2,47 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$ (Upper Midwest). Ces taux moyens annuels sont inférieurs à ceux observés en Europe centrale dans les années 80 et 90 (Skjelkvale et al., 2003; Stoddard et al., 1999). Comme cela a déjà été constaté dans de nombreux pays, cette baisse des concentrations en sulfates reflète les baisses des émissions de $SO_2$ et des dépôts associés depuis les années 70. Les taux mesurés dans les Vosges ont été reportés sur la figure 1.64 avec les données des pays de l'hémisphère nord.

On note tout de même des teneurs en sulfates très importantes dans les 5 ruisseaux sur granite à la reprise des écoulements après l'été de sécheresse 2003. Ces phénomènes généralisés et brutaux, déjà observés ailleurs, sont probablement liés à une minéralisation excessive du soufre organique présent dans les sols lors de tels événements climatiques atypiques tels que des étés particulièrement chaud et secs (Alewell, 2001a). On peut aussi supposer que le soufre réduit présent dans les sols peut s'oxyder. Cette oxydation intervient lorsque le niveau des eaux baisse et que des eaux saturées en oxygène infiltrent des zones jusque là en anaérobie et peut provoquer un lessivage de sulfate vers les eaux de ruisseau et. Selon Dillon et LaZerte (1992) l'oxydation du S réduit peut être une source de sulfate à long-terme, et retarder la baisse des teneurs en sulfate.

L'influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en nitrates ne permet pas d'évaluer les changements à long-terme de cet élément dans les ruisseaux vosgiens. Néanmoins, l'étude la plus récente (1998-2005) suggère une baisse progressive des concentrations en nitrates, qui pourrait alors être reliée à la lente diminution des émissions d'azote ou à une amélioration de la santé des forêts durant la période de temps étudiée.
Cette baisse est comparable aux sites de l'est (-0,87 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) et de l'ouest (-1,00 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) de l'Europe Centrale (Skjelkvale et al., 2003). L'ensemble des taux moyens annuels de nitrates dans l'hémisphère nord est reporté sur la figure 1.65. Même si les concentrations moyennes en nitrates sont toujours nettement inférieurs aux concentrations en sulfates dans les ruisseaux, quelle que soit la période et l'échantillon concerné, on note tout de même que pour les deux études les plus récentes, les vitesses de décroissance des concentrations en sulfates sont 2 à 4 fois plus rapide que celles des concentrations en nitrates pour ces 10 dernières années. Enfin, les teneurs importantes de nitrates durant les hivers 2002 à 2004 pourraient également être liés aux conséquences de la tempête de décembre 1999.

Les concentrations en Ca+Mg baissent fortement dans la plupart des études notamment au printemps, où les taux sont plus marqués. Les données récentes de décroissance sont assez faibles et en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude du Strengbach dans le bassin versant d'Aubure (Probst et al. 1995a). Si l'on compare ces taux avec les tendances en cations alcalino-terreux des ruisseaux et sources étudiées dans d'autres régions de l'hémisphère nord, on constate que la baisse observée est proche des résultats obtenus : dans le Maine Atlantic et au Blue Ridge North (-0,62 et -0,58 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$), dans les pays scandinaves (-0,76 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) et dans les Alpes (-1,35 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) (Stoddard et al. 1999;

Skjelkvale et al., 2003). Ces différents taux sont reportés dans la figure 1.66. On notera ici de fortes différences entre les taux obtenus lors de la comparaison ponctuelle 1995-2004 (-3,1 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) plus proches des résultats d'Europe Centrale et les taux présentés ci-dessus lors du suivi (-0,90 $\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$). Les types de substrat drainés ou des différences des teneurs initiales en Ca+Mg ne semblent pas pouvoir expliquer les différences constatées entre ces deux études. On notera également une très bonne cohérence entre les valeurs des concentrations observées en Ca+Mg et leur taux de décroissance associés, entre l'étude 1955-2003 et l'étude 1998-2005.

Les tendances du pH diffèrent selon les périodes de temps et les substrats étudiés. Le pH baisse très fortement lors de la comparaison 1955-2003 sur le ruisseau BE sur grès vosgien. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Probst et al., (1999) sur plusieurs autres sources sur grès entre 1963 et 1995.

Sur granite, le pH des ruisseaux augmente dans les sources et ruisseaux les plus acides entre les printemps 1974 et 2004, et les printemps 1989 et 2004. Cette amélioration pourrait n'être que saisonnière puisque aucune tendance significative de pH n'apparaît sur granite lors des comparaisons automnales (1988-2003 et 1995-2004). Enfin les suivis continus entre 1998 et 2006 suggèrent une augmentation marquée du pH pour les 5 ruisseaux sur granite étudiés. Cette augmentation est figurée sur la figure 1.67 avec les tendances des autres sites de l'hémisphère Nord. On note que ces augmentations de pH sont les plus importantes.

Aucune tendance significative n'a pu être observée pour les pH des ruisseaux sur grauwackes, ce qui est cohérent avec le fait que ces ruisseaux ont la plus grande capacité à neutraliser les acides de part la relative richesse du substrat qu'ils drainent.

On constate une baisse générale et homogène des concentrations en aluminium de puis 1988 jusqu'à 2005. Cette baisse des concentrations en aluminium total suggère une déminéralisation générale des eaux plus que d'une acidification poussée, au moins pour les sites sur granites.

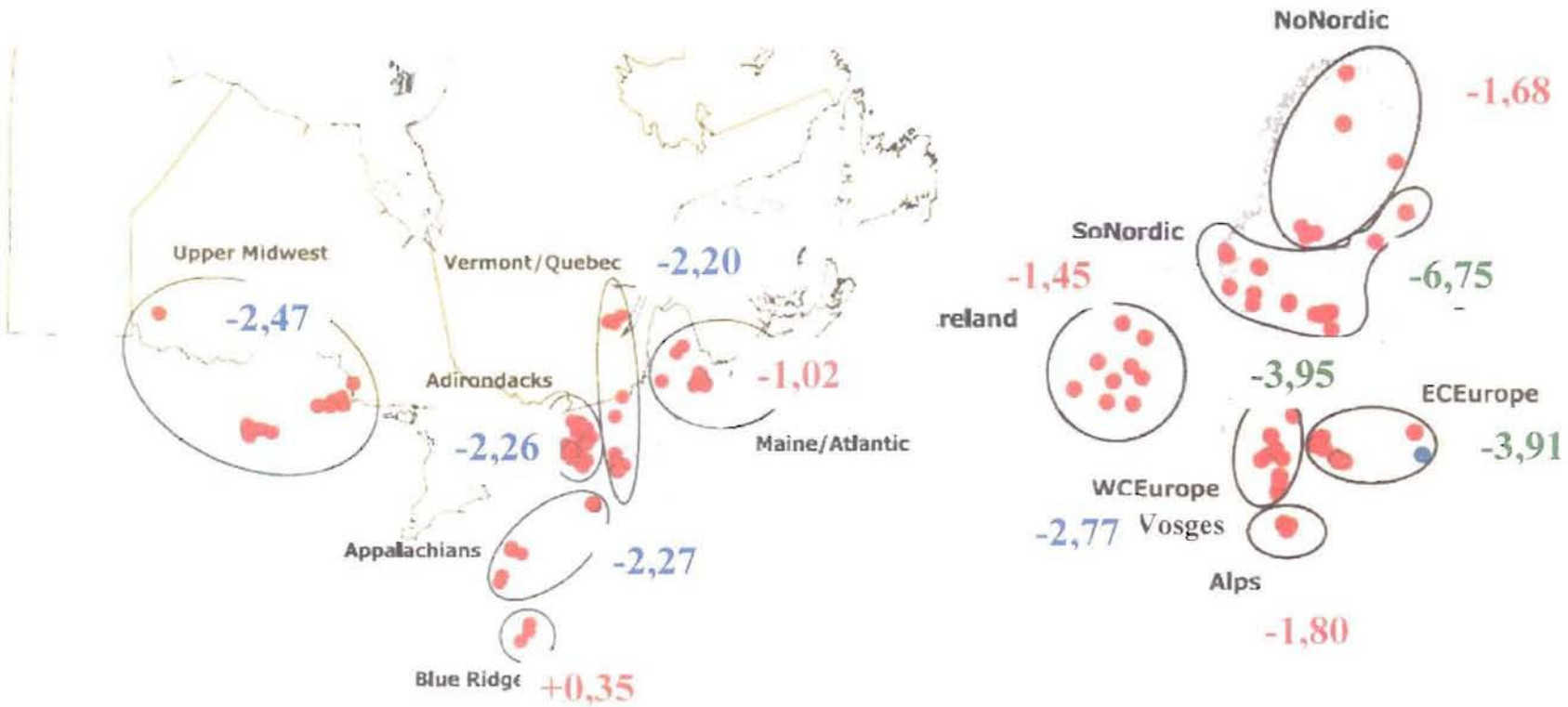



Figure 1.64 Taux annuels des concentrations en $SO_4$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.

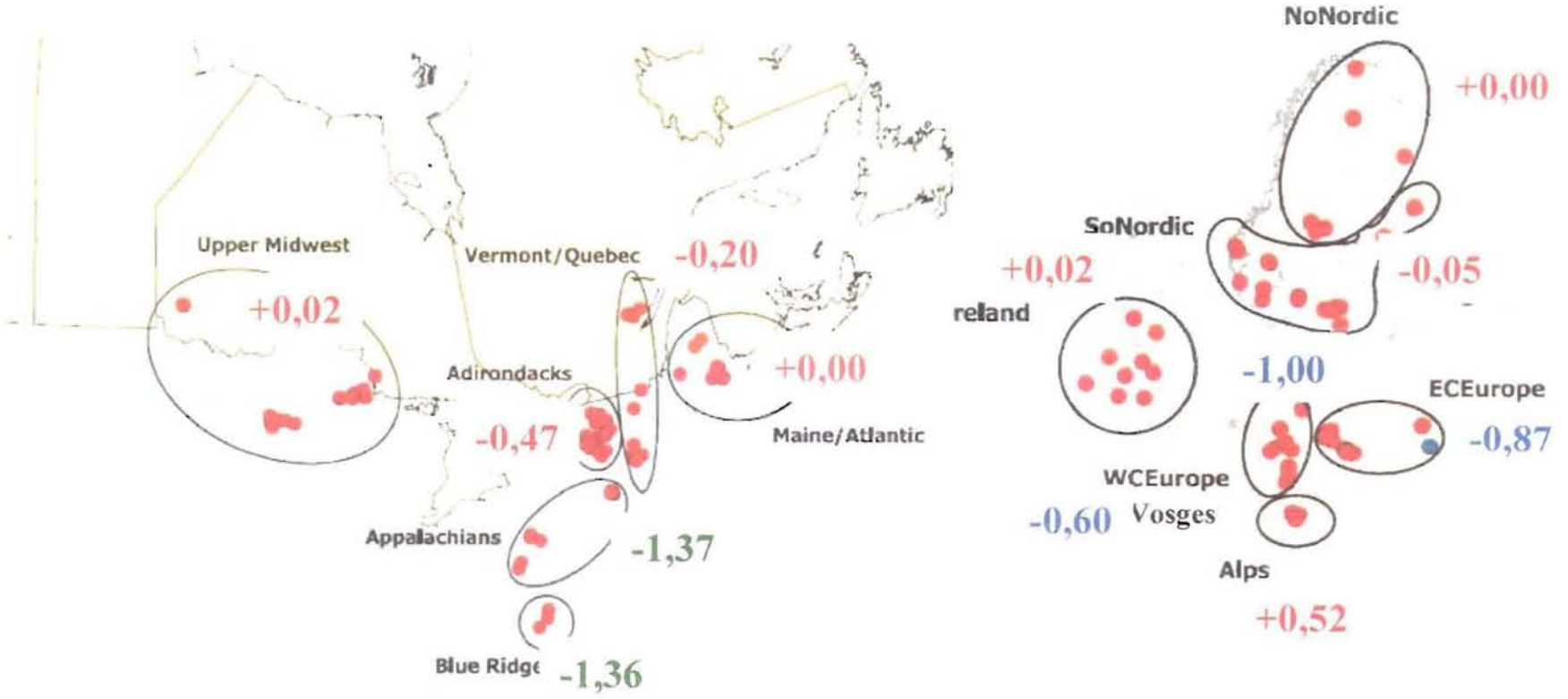



Figure 1.65 Taux annuels des concentrations en $NO_3$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.

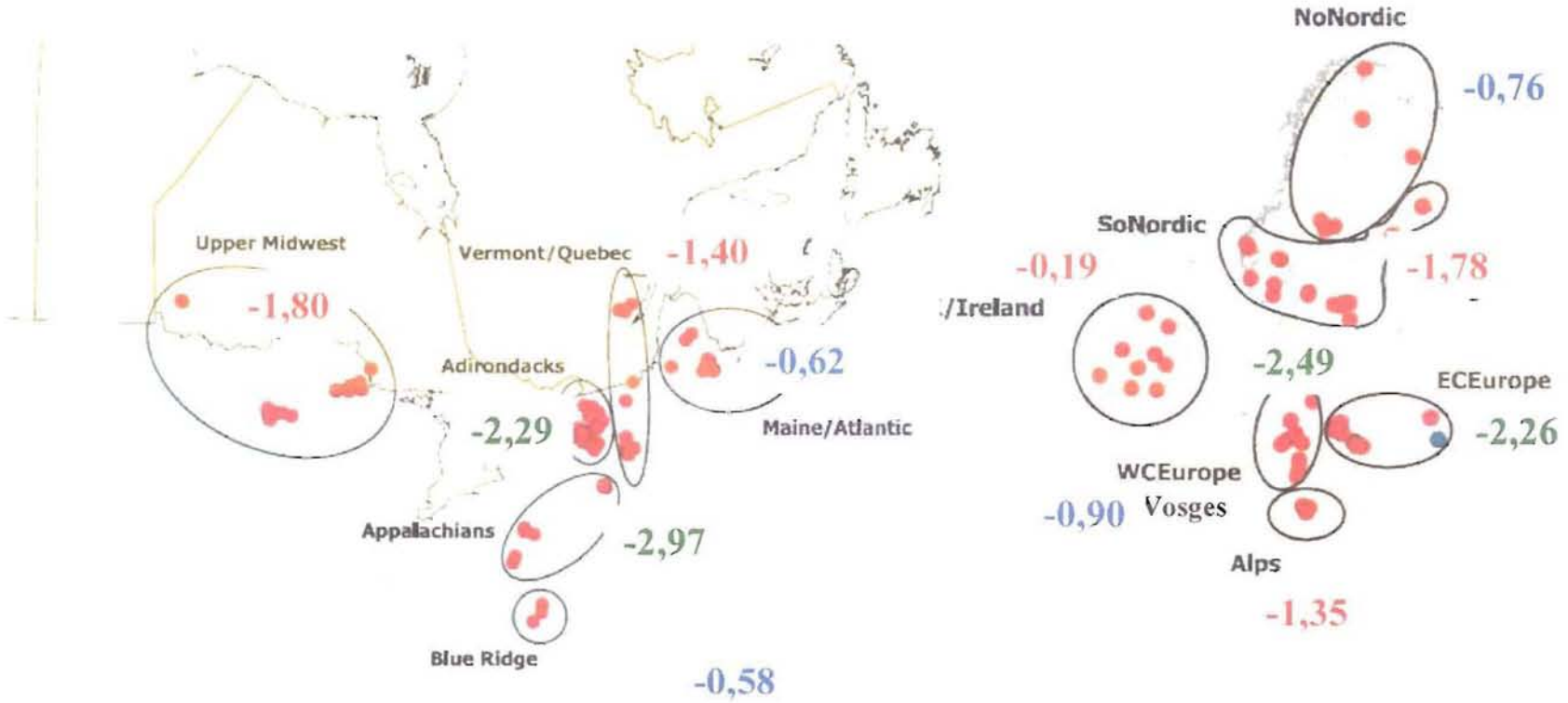



Figure 1.66 Taux annuels des concentrations de Ca+Mg entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.

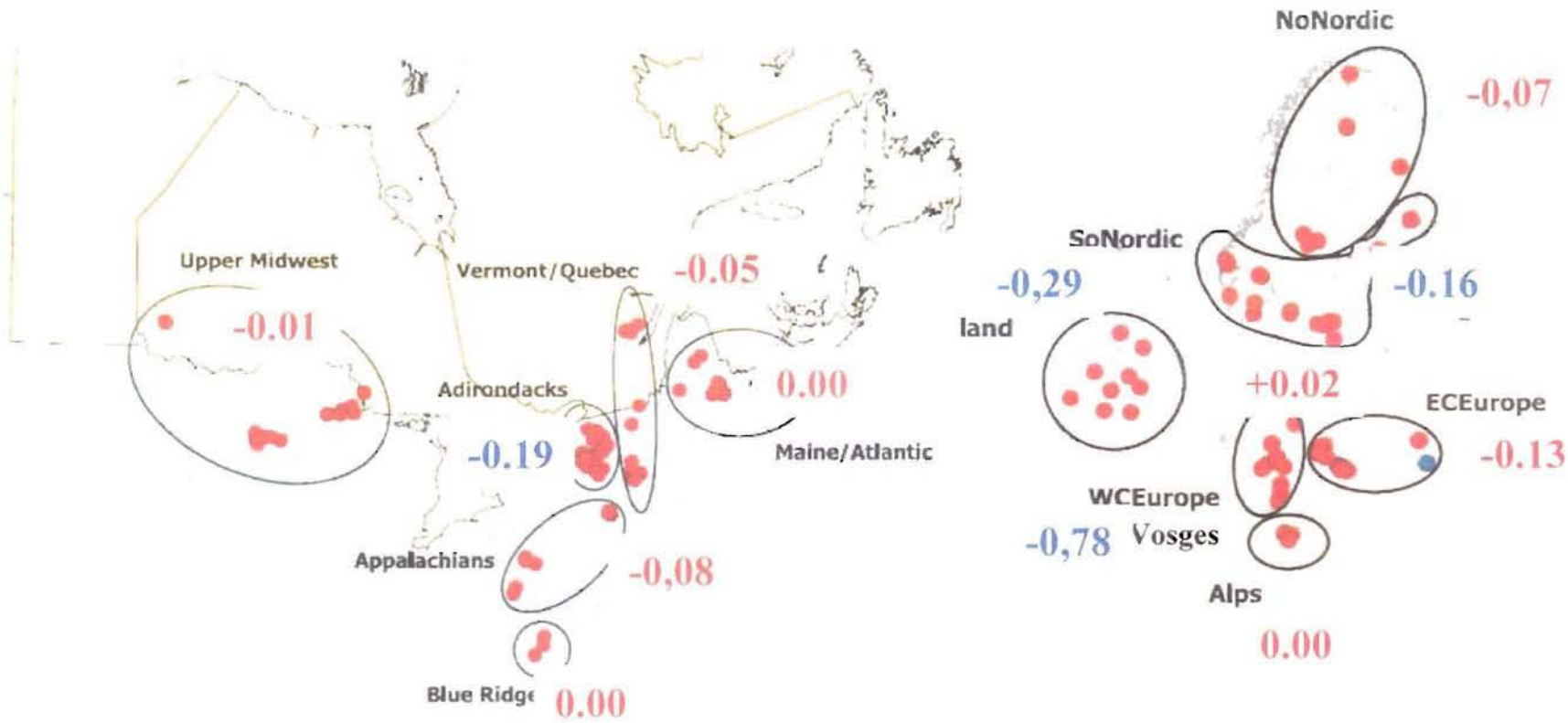



Figure 1.67 Taux annuels des concentrations en $H^+$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures

# Stream water composition changes in the Vosges Mountains (NE France): 1955-2005

N. Angéli [a, b], E. Dambrine [a,*], J.P. Boudot [b], T. Nedeltcheva [a], F. Guérold [c], G. Tixier [c], A. Probst [d], J.P. Party [e], B. Pollier [a], G. Bourrié [f]

[a] *INRA, Unité Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, Champenoux, 54280 Nancy, France*

[b] *CNRS, Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matières Organiques dans les Sols UMR 7137, Université Henry Poincaré, Faculté des Sciences, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France*

[c] *Laboratoire Biodiversité et Fonctionnement des Ecosystèmes, UFR Sci-FA, Université de Metz, 57070 Metz, France*

[d] *CNRS, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, UMR 5563, Université Paul Sabatier, 31400 Toulouse, France*

[e] *Sol-Conseil, 2 rue de Roppenheim, 67000 Strasbourg, France*

[f] *INRA, Unité Géochimie des Sols et des Eaux, Cerege, BP80, 13545 Aix-en- Provence cedex 04, France*

*Corresponding author.
*Phone: +33 3 83 39 40 71. Fax: 33 3 83 39 40 69. E-mail address: dambrine@nancy.inra.fr*

## Capsule

The comparison of surface water analysis made since 50 years in the Vosges mountains show a continuous decrease in $SO_4$ concentration. In general, stream pH in spring has decreased on granitic bedrock but has not changed in autumn.

## Abstract

Acid streams in the Vosges Mountains have been discovered during the fifties. In 1995, in the South-western part of the massif, 158 over 395 streams (40%) had a pH lower than 5.5 at baseflow. As elsewhere in Europe, acid deposition has decreased from the seventies, but also base cation deposition. In order to assess the present acidity status of waters in response to decreasing deposition, we compared the present chemical composition of streams to previous available data. All dataset pointed to a general decrease in sulphate concentration, which appeared steeper on granite than on sandstone. In addition calcium, magnesium, aluminium concentrations generally

37 decreased. A decrease of acidity occurred during spring and in streams draining granite.
38 Compared to similar studies carried out in other countries, chemical trends in streams
39 from the Vosges massif ranged between the North-western U.S., North European
40 countries and Central European sites. For the first time, this study provides a global
41 overview on the evolution of acidification in France and underlines the importance of
42 long-term monitoring for assessing stream acidity variations.
43
44 Keywords: stream chemistry, acidity, demineralisation, long-term trends, Vosges
45 mountains
46
47 **1. Introduction**
48
49 **1.1. Long-term trends in emissions and depositions**
50
51 Since both the United Nations Conference on the Human Environment in 1972 and
52 the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) in 1979,
53 several protocols have fixed the objectives of pollutant reduction and ecosystem
54 monitoring facing acidification and eutrophication. The results of this united effort are
55 encouraging: EMEP, responsible for atmospheric pollutant monitoring in Europe, has
56 shown that $SO_2$ emissions have decreased by 70% from the beginning of the eighties. In
57 a lesser extent, $NO_x$ emissions have decreased by 25% but important disparities within
58 European countries remain. Finally, $NH_3$ emissions have fallen by 20% in 20 years as
59 well (**Barrett et al., 2000; Tarrason et al., 2004; W.G.E., 2004**). In North America,
60 $SO_2$ emissions have decreased by 50% in Canada, and 40% in the United States during
61 the same period (**McMurray et al., 2004**).
62 As a consequence, sulphate deposition have decreased in both North America
63 (**Boucher and Pham, 2002; Likens et al., 2001**) and Europe (**Cooper, 2005;**
64 **Harriman et al., 2001; Jenkins et al., 1998; Mylona, 1996; Prechtel et al., 2001;**
65 **Vuorenmaa, 2004**), while nitrate and ammonia depositions either have remained stable
66 (**Cooper, 2005**) or have decreased (**Barret et al., 2000; Vuorenmaa, 2004**) depending
67 on the countries. At many sites, emission control has resulted in a reduction in proton

deposition but also a decrease in base cation deposition (**Hedin et al., 1994; Hedin and Likens, 1996; Poszwa et al. 1998; Skjelkvale et al., 2001**).

Pollutant emission changes in France have fitted the European trends: $SO_2$ emission has decreased by 88% since the 1973 maximum, $NO_2$ emission has decreased by 41% since the maximum in 1980 and $NH_3$ emission has decreased by 25% since 1986 (**Barret et al. 2000; CITEPA, 2005**). The Fig. 1a gives an illustration of this evolution. Associated decreases in open field bulk precipitations in France were reported by **Croise et al., 2002; Dambrine et al., 1995 and Ulrich et al.; 1993**. These trends are illustrated for the north of the Vosges mountains in Fig. 1b. There is a strong heterogeneity in deposition on low range mountains, linked to atmospheric currents, cover effects and rainfall

### 1.2. Long-term trends in surface waters

The impact of transboundary atmospheric pollution on the acidification of ecosystems is recognized on an international scale since the research of **Odén, 1968**. An increasing number of international programs (e.g. ICP Water) have provided an important database allowing an overview of the general trends in surface water chemistry (**Ferrier et al., 2001; Prechtel et al., 2001; Stoddard et al., 1999; Skjelkvale et al., 2001, 2003, 2005; Wright et al., 2001**) as well as regional responses. Following the decrease of pollutants emission, these authors have observed:

- a significant decrease of the concentration in non-marine sulphate, starting in the eighties and more pronounced in the nineties;
- no general variations in nitrate concentration despite regional downward trends (North America, Central Europe);
- a marked decrease in alkaline-earth cations (Ca, Mg) equivalent (in charge unit) to the decrease in sulphate in North America but less pronounced in Europe;
- a general increase in pH and alkalinity during the nineties in Scandinavian countries and East Central Europe but not in the northeast of the American continent, the United Kingdom, the Ireland and the Alps;
- a general increase in dissolved organic carbon.

These syntheses did not include any data from France. Various studies have been performed in the Vosges mountains. In a pioneering work, **Nisbet, 1958** reported the acidity of a stream, attributed to the low calcium content of the sandstone bedrock and to the occurrence of acid peatland. Between 1973 and 1974, **Bourrié, 1978** studied the composition of 50 springs draining granitic part of the massif (south of the Vosges Mountains) and defined the composition of water as a complex function of ecological factors (path flow, soil types, bedrock, rainfall acidity). From the eighties, the influence of acid depositions on conifer decline (**Bonneau, 1985; Landmann and Bonneau, 1995; Poszwa et al., 2003**), acidification of surface water (**Fritz, 1982; Kreiser et al., 1995; Massabuau et al., 1987; Probst et al., 1987, 1990, 1995a**) and aquatic organisms (fish and benthic macrofauna communities) (**Guérold, 1992, Guérold et al., 1997; Massabuau et al., 1987; Probst et al., 1990; Tixier and Guérold, 2005**) was studied. Large scale studies on spring and stream acidity (**Party et al., 1995; Probst et al,. 1995b, 1999; Thomas et al., 1999**) confirmed that 12% of streams were acid at baseflow (**Party, 1999**) whereas this proportion was close to 40% in the southern part of the Vosges (**Guérold et al., 1997**). Using a 30 yr time serie of springs supplying drinking water in the north-western region on sandstone, **Probst et al., 1999** demonstrated a continuous acidification of springs. During the same time, several authors observed a decrease in soil exchangeable base cations (**Bonneau, 2005; Dambrine et al., 1998; Lefèvre, 1997; Thimonier et al., 2000**).

This present paper is the first synthesis of the historical evolution of stream water chemistry in the Vosges Mountains. In this context we have considered 4 old datasets (**Bourrié, 1978; Guérold et al., 1997; Nisbet, 1958; Probst et al., 1990**) describing the composition of 135 streams and a recent resampling of all these streams in 2003-2004.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Studied area

The maximum elevation of the Vosges Mountains is 1424 m a.s.l.. The climate is oceanic with a continental influence. Rainfall range between 900 and 2300 $mm.yr^{-1}$ and the mean annual temperature range from 8°C at 600 m to 5°C at 1200 m. The dominant

bedrocks are greywacke, granites and Triassic quartz-rich sandstone. The vegetation include deciduous and conifer forests (mainly *Abies alba* Mill. and *Fagus sylvatica* L.), widely substituted with Norway spruce (*Picea abies* L.). A belt of European Beech (*Fagus sylvatica* L.), surrounding an open heath landscape culminate at the highest elevations. The forest has experienced large-scale needle loss and Mg deficiencies during the eighties (**Landmann and Bonneau, 1995**) and suffered from an important storm event in December 1999 (**Colin, 2003**). 15 to 30% of the stands were blown up especially the conifer stands on sandstone. These phenomena might influence stream hydrochemistry over several years (**Didon-Lescot et al., 1998**).

### 2.2 Sampling periods

The prospected area extends over 5000 km² (Fig .2). The exact positions of sampling streams have been identified using the original maps of the investigators at the scale of 1/25000. All study sites were located upstream of direct influences such as housing, farming and industrial activities (except selective logging). Some streams have been excluded because of incomplete analytical data or clear local pollution by road salting.

The first dataset concerns one stream (Basse des Escaliers), studied by **Nisbet, 1958** between May 1955 and March 1957 and resampled between November 1995 and 1996 then between March 2002 and October 2003.

The 3 other datasets were provided by the studies of **Bourrié, 1978, Probst et al., 1990** and **Guérold et al., 1997**. All the streams have been resampled during the autumn 2003, the spring 2004 and the autumn 2004 (Table 1). The sampling dates have been chosen to be close to historical periods and associated hydrological conditions. Finally, 5 streams (BI, RR, HR, MR, BR) draining granite were also monitored from the end of the nineties (**Tixier 2005; Tixier and Guérold, 2005**).

### 2.3. Hydrological conditions

The discharge of the different streams and springs were not measured. So the different hydrologic conditions of the sampling periods have been compared by

checking the Moselle river discharge given in Fig. 3. This major river drains all the western side of the massif. The sampling during the springs 1974 and 2004 and the autumns 1988, 1995 and 2003 occurred at baseflow conditions, whereas spring 1989 and autumn 2004 corresponded to highflow conditions.

The comparison of silica concentrations, which behaviour is related to discharge, will be also used like an indicator of similar hydrologic conditions (**Idir et al. 1998; Ladouche et al. 2001**).

### 2.4. Data analysis

Table 2 summarizes the parameters studied and the analytical techniques used. Comparison of data measured at different time intervals was first done graphically by plotting old against recent values of each parameter. A stability area was empirically defined using the accuracy of methods routinely used in laboratories: $SO_4$, $NO_3$ and Ca + Mg (± 10 $\mu eq.L^{-1}$), Al (± 5 $\mu eq.L^{-1}$), Si (± 20 $\mu mol.L^{-1}$) and pH (±0.2 pH unit). For each parameter, we computed the number of values above and below this stability field. A mean annual change for each parameter was also calculated. The parametric simple or pared t-Student (a) was applied when conditions of normality and variance was respected. Otherwise, we used the non-parametric test of Mann-Whitney Rank Sum or Wilcoxon Signed Rank (b). The statistically changes are significant according to the selected p-value (* = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001, ns = no significant).

Time trends were tested using the multivariate seasonal Mann-Kendall test (SKT) (**Helsel and Hirsch 1992; Hirsch et al., 1982; Hirsch and Slack, 1984; Libiseller and Grimvall, 2002**). The estimation of the mean slope was obtained with the Sen Slope Estimator (c) (**Sen, 1968**) and the simple linear regression (SLR).

## 3. Results

### 3.1. May 1955 and October 2003

The shift in water chemistry of the stream investigated by Nisbet (1958) is shown in Fig. 4. Between 1955-56 and 2003-04, pH decrease from 5.2 to 4.2 pH unit (a, ***), Ca + Mg decrease from 162 to 73 $\mu eq.L^{-1}$ (b, **) and Si decrease from 75 to 65 $\mu mol.L^{-1}$.

195

196 **3.2. June 1974 and May 2004**

197

198 Between 1974 and 2004, sulphate concentrations decreased by more than 10 $\mu eq.L^{-1}$
199 in 23 out of 40 springs (b, **) and increased by more than 10 $\mu eq.L^{-1}$ in 9 springs (Fig.
200 5). The decrease seemed larger in the springs with high sulphate concentration in 1974.
201 No significant change was observed in springs draining greywacke (a, ns). **Bourrié,**
202 **1978** has measured the nitrate concentrations in 15 out of 40 springs only and the
203 comparison with the recent years has shown a large data scattering, without clear trend
204 (b, ns). Calcium and magnesium concentrations decreased by more than 10 $\mu eq.L^{-1}$ in
205 27 out of 40 springs (a, ***) and increased by more than 10 $\mu eq.L^{-1}$ in 7 springs (Fig.
206 5). The springs showing both, the highest Ca + Mg concentrations (> 200 $\mu eq.L^{-1}$) and
207 steepest decrease in base cations between 1974 and 2004 drained granites rich in
208 amphibole and biotite and greywacke. The pH increased by more than 0.2 pH (b, ***)
209 units in 23 out of 40 springs (reaching up to +2 pH units for the most acid springs) and
210 decreased by more than 0.2 pH units in 10 springs (Fig. 5). The pH stayed stable in
211 springs draining greywacke (b, ns). The silica concentrations remained stable (variations
212 between + 20 and - 20 $\mu mol.L^{-1}$) in 20 out of 40 springs between 1974 and 2004, and
213 increased or decreased by more than 20 $\mu mol.L^{-1}$ in the 20 remaining springs (Fig. 5).

214

215 **3.3. September 1988 – March 1989 and October 2003 - May 2004**

216 Concentrations in streams on granite watersheds were lower than in streams draining
217 sandstone (**Nedeltcheva et al., 2006a, 2006b**) for sulphate (granite < 135 $\mu eq.L^{-1}$ <
218 sandstone), nitrate (granite < 50-65 $\mu eq.L^{-1}$ depending to the season < sandstone) and
219 Ca + Mg (granite < 170 $\mu eq.L^{-1}$ < sandstone).

220 Between September 1988 and October 2003, sulphate concentrations decreased in 19
221 streams out of 32 streams (b, ns) and increased in 6 streams (Fig. 6). Between March
222 1989 and May 2004, sulphate concentrations decreased in 26 out of 30 streams (a, ***)
223 and increased in 2 streams (Fig. 6).

224 The variations in nitrate, alkaline earth cations and pH (Figs. 6 and 7) showed a reverse
225 trend in autumn and in spring. Between September 1988 and October 2003, nitrate
226 concentrations increased in 20 out of 32 streams (a, ***) and decreased in 2 streams

(Fig. 6). Conversely, between March 1989 and May 2004, nitrate concentrations decreased in 25 out of 30 streams (a, ***) and increased in 2 streams (Fig. 6). The shift in the main base cations was equally contrasted: between September 1988 and October 2003, Ca+Mg concentrations increased in 16 streams (b, *) and decreased in 8 streams (Fig. 6). As for the nitrates, between March 1989 and May 2004, Ca+Mg concentrations decreased in 22 streams (a, ***) and increased in 6 streams (Fig. 6). Between September 1988 and October 2003, pH decreased in 13 streams (b, ns) and increased in 8 streams (Fig. 7). At the opposite, between March 1989 and May 2004, pH increased (reaching up to +1 pH units for the most acid streams) in 20 streams (b, ***) and stayed stable in 9 streams (Fig. 7). The aluminium concentrations decreased by more than 5 $\mu eq.L^{-1}$ in 17 streams (b, ***) and increased in 1 streams (Fig. 7). The silica concentrations were stable in 30 streams between September 1988 and October 2003, and in 28 streams between March 1989 and May 2004 (Fig. 7).

### 3.4. October 1995 and December 2004

Between 1995 and 2004, sulphate concentrations decreased in 51 out of 62 streams (b, ***) (Fig. 8). Nitrate concentrations decreased in 21 streams (b, ***), between 1995 and 2004 and increased in only 3 streams (Fig. 8). At the same time, the Ca+Mg concentrations decreased in 40 streams (b, ***) and increased in 7 streams (Fig. 8). The pH decreased in 19 streams (b, ns), while they remained stable in 31 streams (Fig. 8). The increase of pH higher in streams that were initially the most acidified. On the contrary, we observed a pH decrease in the streams, which were initially close to neutrality or moderately acid (pH > 5.5). Simultaneously, the aluminium concentrations did not change in 36 streams, but decreased in 19 streams (b, **) (Fig. 8). The silica concentrations were stable in 48 streams between September 1988 and October 2003, and decreased in 9 streams (Fig. 8).

### 3.5. Monitoring of 5 streams between January 1998 and November 2005

Figure 9 shows the changes in water chemistry in 5 streams between 1998 and 2005. Sulphate concentrations decreased significantly and continuously (except a pick in

2003) in the five studied streams with a mean slope ranging from 2.47 to 2.77 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ according to the different statistical tests (b, *** and c, **). Nitrate concentrations follow seasonal variations with higher concentrations during winter and lower concentrations during summer. Despite this seasonal variation, the nitrate concentration decreased with a mean slope ranging from 0.93 to 0.60 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ according to the different statistical tests (a, ** and c, *). There was less clear trend in Ca+Mg concentration variations across the study period but the multivariate seasonal Mann-Kendall test define a mean slope ranging from 0.90 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (c, *). For aluminium and pH, the study period could be divided into periods from 1998 to 2002 and 2002 to 2006. On average, pH was higher and aluminium concentrations were lower in the second period. Aluminium and proton concentrations decreased respectively with mean slopes ranging from 1.10 to 0.93 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (b, ** and c, *) and from 1.13 to 0.78 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (b, ** and c, *).

### 3.6. Comparison of trend across the different studies

Table 3 summarizes the mean annual slopes of chemical parameters for each study, with associated test, and statistical signification. Sulphate decreased significantly in all studies except in streams draining greywacke in the 1974-2004 comparison and streams draining granite in the 1988-2003 comparison. If we focus only on significant trend, this decrease seems to be more and more important: -1.2 between 1974 and 2004, -1.5 to -1.9 between 1988-89 and 2003-04, -2.66 between 1995 and 2004 and -2.47 to 2,77 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ between 1998 and 2005. Moreover, the annual rate of sulphate decrease from 1995-2004 is coherent with that observed during the monitoring study 1998-2005. Because of important seasonal variation in nitrate concentrations, general trends across all studies could not be detected. Nevertheless, as with sulphate, the decrease from 1995-2004 (-0.8 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) is coherent with that observed during the monitoring study 1998-2005 (-0.93 to 0.60 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$). Significant changes in base cation were found only in studied with streams draining granite (except the 1955-2005 comparison), and contradiction was found between the 1995-2004 comparison (-3.1 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) and the monitoring period 1998-2005 (-0.90 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$). Since 1988, aluminium concentration significantly decreased in most studies. We found the lower decrease only during

291 autumnal comparisons (-0.23 and 0.36 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$). The proton concentration increase
292 only significantly in the 1995-2005 comparison. In the other studies, the protons
293 concentrations decrease significantly in spring comparisons.
294
295 **4. Discussion**
296 **Streamwater sampling.** The various samplings involved in this synthesis cover a
297 fifty years time span, but in each case the streams were selected with different criteria:
298 spatial location, geology or initial acidity. So the different comparisons did not involve
299 every time the same streams. As a result, variations in the proportion of acid streams
300 throughout the studied period can not be directly interpreted in terms of regional acidity
301 changes. In order to compare the mean change in concentrations between two dates, we
302 decided to compare them with recent concentrations monitoring. Sampling dates have
303 been selected to be close to historical periods and associated hydrological conditions.
304 Except for the 1989-2004 comparison, where flow conditions differed from the old to
305 the recent sampling, the hydrological periods and the silica concentrations were similar
306 enough to minimize the bias related to dilution/concentration effect on water chemistry.
307 The seasonal biological activity influences deeply water chemistry, especially, nitrate
308 concentrations, which are higher from October to March and lower from May to August
309 (**Probst et al. 1995b**). During the autumn 1988-2003 comparison, streams have been
310 sampled one month later in 2003 (October) than in 1988 (September). In spring, the
311 streams have been sampled later in 2004 (May) than in 1989 (March). The increase in
312 nitrate in autumn and the decrease in nitrate in spring are probably partly due to this
313 shift between the sampling dates rather than to a long-term variation of nitrate
314 concentrations. The combination of these biological and hydrological bias might led to
315 an underestimation of this parameter between autumn 1988 and 2003, and an
316 overestimation between springs 1989 and 2004.
317 **Analytical techniques.** The analytical data have been obtained at different periods
318 with different techniques for witch data quality may not be comparable. The chosen
319 approach is based on the definition of stability area. Finally, global trends obtained by
320 comparison at different time intervals were checked with recent continuous monitoring
321 in order to strengthen our conclusions.

322 The overall sulphate concentrations decreased with time whatever the time interval
323 investigated and the bedrock. The more recent rate of decrease is close to -3 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$
324 , a value already observed between 1986 and 1996 in the Strengbach stream draining
325 granite (**Dambrine et al., 2000**). These results are in agreement with those reported
326 between 1990 and 2001 by **Skjelkvale et al., 2003** in the following regions: -2.20
327 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (Vermont/Quebec), -2.26 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (Adirondacks ), -2.27 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$
328 (Appalachian Plateau) and -2.47 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$ (Upper Midwest) (**Skjelkvale et al., 2003**).
329 These mean rates are lower than those observed in Central Europe in the eighties and
330 nineties (**Skjelkvale et al., 2003; Stoddard et al., 1999**). This shift mirrored the
331 decrease in $SO_2$ emissions initiated in the seventies.
332 Assessment of long-term changes in nitrate concentrations can not be derived from this
333 study (see above). Nevertheless, the recent monitoring study (1998-2005) suggests a
334 decrease in nitrate concentration, which may be related to the slow decrease in nitrogen
335 emissions as well as to the improvement of forest health during this time span. This
336 decrease is comparable with the sites of the East (-0.87 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) and the West (-1.00
337 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) Central Europe (**Skjelkvale et al., 2003**). Higher winter peaks in 2002-
338 2004 might be related to the consequences of storm event of December 1999.
339 The Ca+Mg concentrations decrease strongly in most studies especially in spring. But
340 rates vary with the season. Recent changes are small in agreement with the results
341 obtained in the Strengbach catchment (**Probst et al. 1995**). If we compare these rates
342 with the base cations trends in streams and springs from other regions, it appears that
343 the decrease we observed is close to that measured in the: Maine Atlantic and Blue
344 Ridge North (-0.62 and -0.58 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$), Nordic Countries (-0.76 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) and
345 Alps (-1.35 $\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) (**Stoddard et al. 1999; Skjelkvale et al., 2003**).
346 The pH change was different according to the time span involved. The pH decreased in
347 the streams that were close to neutrality in the 1988-2003 and 1995-2004 autumn
348 comparisons. This fit the trend observed in many springs on sandstone in the Vosges
349 mountains from 1963 to 1995 (**Probst et al. 1999**). On granite, however, streamwater
350 pH has increased in spring since 1974, especially in the most acid ones. No definite
351 trend may be evidenced on greywacke, where streams have a higher acid neutralising
352 capacity. Finally, multiple sampling from 1998 to 2006 suggested an increase in pH. As

353 a mirror effect of acidity change, aluminium concentrations decreased between 1988
354 and 2005, with the exception of granite streams in autumn from 1988 to 2003.
355 Overall, the waters investigated become demineralised since thirty years. Sulphate
356 decreased at a similar rate than in the Northeast of the American continent, but less than
357 East European and South Scandinavian rates. Nitrate did not exhibit a perceptible trend,
358 owing to strong seasonal changes connected to biological cycles rather than to any
359 change in emission/input. Ca + Mg decreased at a similar rate than in the Alps, South
360 Scandinavia and some parts of the Canada and USA, but less than in the West Europe
361 and the East of the USA. Protons decreased at a faster rate than in other European and
362 American countries.
363 This demineralisation results from the decrease in sulphate and alkaline-earth cations
364 depositions during the eighties and nineties. In addition, this demineralisation was
365 probably amplified by soil base cations leaching during several decades (soil
366 impoverishment), and now by the lower acid inputs, which favour the retention of base
367 cations originating from mineral weathering in soils as a reverse trend. With time,
368 mineral weathering should compensate for the leached base cations and allow base
369 saturation and soil pH to rise again.

370 **5. Conclusions**

371

372 This work is the first synthesis in France of long-term changes of streams water
373 chemistry in forested areas. An overall decrease in sulphate concentrations is evident
374 since about thirty years as a response to lowered $SO_2$ emissions. This is accompanied by
375 a significant decrease in alkaline earth cations in more than half the streams studied.
376 These overall trends are in agreement with literature data throughout the northern
377 hemisphere and show a rate intermediate between those reported in the Northeast USA
378 or South Scandinavia and Central Europe. This fit well with the geographical
379 localisation of the Vosges mountains. Pollution in the Vosges mountains was lower in
380 the past than in Central Europe and soils are thicker than on the Scandinavian shield.
381 Stream acidity reacts to lowered sulphate deposition according to three trends
382 principally linked to the bedrock:
383 - on sandstone, extremely porous and poor in weatherable minerals, we note a
384 continuous acidification of springs

385 - on intermediate richness granite, the stream acidity during the spring floods has
386 decreased whereas no real change was observed in autumn
387 - on greywacke, rich in weatherable minerals (amphibole and iron-chlorite minerals),
388 the streams remained neutral.
389 This diversity of reactions can be analysed as a function of the soil richness in
390 weatherable minerals and the rate of mineral weathering, the mean residence time of
391 water in catchments, the sulphate storage and release during the last hundred years and
392 the future evolution of atmospheric pollutions. These parameters govern the stream
393 reactions to the decrease in acid atmospheric deposition, but also the streams reactions
394 to liming (**Angéli et al. personal communication; Hindar et al. 2003**).
395

396 **Acknowledgements**
397 We thank Louisette Gelhaye and Séverine Bienaimé for their helps in chemical analysis,
398 Jean-Marc Baudouin, Guillaume Tixier, the DIREN, RENECOFOR and Erwin Ulrich
399 for the provision of chemistry data, the ONF, the département des Vosges and the
400 Région Lorraine for their technical and financial supports.
401

402 **References**

403 Barrett, K., Aas, W., Hjellbrekke, A.G., Tarrason, L., Schaug, J., 2000a. An evaluation of trends
404 for concentrations in air and precipitation, in: Tarrason, L., Schaug, J. (Eds.),
405 Transboundary Acidification and Eutrophication in Europe, EMEP Summary Report
406 2000, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, pp. 41-48.
407 Bonneau, M., 1985. Le "nouveau dépérissement" des forêts. Symptômes, causes possibles,
408 importance éventuelle de la nature des sols. Science du Sol 4, 239-251.
409 Bonneau, M., 2005. Evolution of the mineral fertility of an acidic soil during a period of ten
410 years in the Vosges mountains (France). Impact of humus mineralisation. Annales des
411 Sciences Forestières 62, 253-260.
412 Boucher, O., Pham, M., 2002. History of sulfate aerosol radiative forcings. Geophysical
413 Research letters 29(9), 22(1)-22(4).
414 Bourrié, G., 1978. Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré.
415 Application aux granites des Vosges et de la Margeride, Louis Pasteur, Strasbourg, 174
416 pp.
417 CITEPA/Coralie/format Secten, 2005. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en
418 France. Séries sectorielles et analyses étendues. Mise à jour de février 2005, Centre

419 interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique, Paris, France,
420 pp.248.
421 Colin, G., 2003. Les forêts françaises après les tempêtes de décembre 1999, Inventaire Forestier
422 National. pp. 27.
423 Cooper, D.M., 2005. Evidence of sulphur and nitrogen deposition signals at he United kingdom
424 Acid Waters Monitoring Network sites. Environmental Pollution 137, 41-54.
425 Croise, L., Ulrich, E., Duplat, P. and Jaquet, O., 2002. RENECOFOR - Deux approches
426 indépendantes pour l'estimation et la cartographie des dépôts atmosphériques totauc hors
427 couvert forestier sur le territoire français. In: D. R. e. D. Office National des Forêts
428 (Editor), pp. 102.
429 Dambrine, E., Ulrich, E., Cénac, N., Durand, P., Gauquelin, T., Mirabel, P., Nys, C., Probst, A.,
430 Ranger, J., Zéphoris, M., 1995. Atmospheric deposition in France and possible relation
431 with forest decline, in: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds.), Forest decline and
432 atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg,
433 New York, pp. 286-299.
434 Dambrine, E., Pollier, B., Poszwa, A., Ranger, J., Probst, A., Viville, D., Biron, P. and Granier,
435 A., 1998. Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges mountains,
436 North-eastern France. Water, Air and Soil Pollution 105, 43-52.
437 Dambrine, E., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Belgrand, M. C., Paces, T., Novak, M., Buzek,
438 F., Cerny, J. and Groscheova, H., 2000. Spatial variability and long-term trend in mass
439 balance of N and S in Central European Forested catchments. In: E. D. Schulze (Editor),
440 Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems. Ecological Studies. Springer-
441 Verlag Berlin Heidelberg.
442 Didon-Lescot, J.F., Guillet, B., Lelong, F., 1998. Le nitrate des ruisseaux, indicateur de l'état
443 sanitaire et des perturbations de l'écosystème forestier. Exemple du Mont Lozère.
444 Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes
445 327, 107-113.
446 Ferrier, R.C., Jenkins, A., Wright, R.F., Schopp, W., Barth, H., 2001. Assessment of recovery of
447 European surface waters from acidification 1970-2000: an introduction to the special
448 issue. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 274-282.
449 Fritz, B., 1982. Caractéristiques chimiques des eaux de surface d'un bassin versant des Vosges
450 du sud. Recherches Géographiques à Strasbourg 19-21, 179-184.
451 Guérold, F., 1992. L'acidification des cours d'eau. Impact sur les peuplements de
452 macroinvertébrés benthiques : application au massif vosgien, Metz, 251 pp. Thèse de

453 doctorat de l'Université de Metz, mention :Sciences de la Vie, spécialité : Hydrobiologie,
454 251 pp.
455 Guérold, F., Boudot, J.P., Merlet, D., Rouiller, J., Vein, D., Jacquemin, G., 1997.. Evaluation de
456 l'état d'acidification des cours d'eau du département des Vosges, Rapport d'étude, pp.64.
457 Harriman, R., Watt, A.W., Christie, A.E.G., Collen, P., Moore, D.W., McCartney, A.G., Taylor,
458 E.M., Watson, J., 2001. Interpretation of trends in acidic deposition and surface water
459 chemistry in Scotland during the past three decades. Hydrology and Earth System
460 Sciences 5(3), 407-420.
461 Hedin, L. O., 1994. Stables isotopes, unstable forest. Nature 372, 725-726.
462 Hedin, L. O. and Likens, G. E., 1996. Atmospheric Dust and acid rain. Scientific American, 88-
463 92.
464 Helsel, D. R. and R.M., H., 1992. Statistical Methods in Water Resources, 49. Elsevier Science,
465 Amsterdam, Netherlands, 522 pp.
466 Hindar, A., Wright, R. F., Nilsen, P., Larssen, T. and Hogberget, R., 2003. Effects on stream
467 water chemistry and forest vitality after whole-catchment application of dolomite to a
468 forest ecosystem in southern Norway. Forest Ecology and Management 180, 509-525.
469 Hirsch, R. M. and Slack, J. R., 1984. A nonparametric trend test for seasonal data with serial
470 dependence. Water Resources Research 20, 727-732.
471 Hirsch, R. M., Slack, J. R. and Smith, R. A., 1982. Techniques of Trend Analysis for Monthly
472 Water Quality Data. Water Resources Research 18(1), 107-121.
473 Idir, S., Probst, A., Viville, D., Probst, J.L., 1999. Contribution des surfaces saturées et des
474 versants aux flux d'eau et d'éléments exportés en période de crue : traçage à l'aide du
475 carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach
476 (Vosges, France). Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la
477 terre et des planètes 328, 89-96.
478 Jenkins, A., Helliwell, R.C., Swingewood, P.J., Sefton, C., Renshaw, M., Ferrier, R.C., 1998.
479 Will reduced sulphur emissions under the Second Sulphur Protocol lead to recovery of
480 acid sensitive sites in UK ? Environmental Pollution 99, 309-318.
481 Kreiser, A.M., Rose, N.L., Probst, A., Massabuau, J.C., 1995. Relationship between lake-water
482 acidification in the Vosges mountains and $SO_2$ - $NO_X$ emissions in western Europe, in:
483 Landmann, G., Bonneau, M. (Eds.), Forest decline and atmospheric deposition effects in
484 the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York, pp. 363-370.
485 Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baque, D., Loubet, M., Probst, J.L., Bariac, T.,
486 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches
487 (Strengbach catchment, France). Journal of Hydrology 242, 255-274.

488 Landmann, G., Bonneau, M., Bouhot-Delduc, L., Fromard, F., Chéret, V., Dagnac, J. and
489 Souchier, B., 1995. Crown dammage in Norway spruce and Silver fir: relation to
490 nutritional status and soil chemical characteristics in the French mountains, in: G.
491 Landmann and M. Bonneau (Editors), Forest decline and atmospheric deposition effects
492 in the French mountains. Springer, Berlin, pp. 39-59.
493 Lefèvre, Y., 1997. Essai de mise en évidence d'une évolution récente du pH et de la teneur en
494 cations basiques de quelques sols forestiers des Vosges (nord-est de la France). Annales
495 des Sciences Forestières 54, 483-492.
496 Likens, G.E., Buttler, T.J., Buso, D.C., 2001. Long- and short-term changes in sulfate
497 deposition: Effects on the 1990 Clean Air Act Amendments. Biogeochemistry 52, 1-11.
498 Libiseller, C. and Grimvall, A., 2002. Performance of Partial Mann Kendall Tests for Trend
499 Detection in the Presence of Covariates. Environmetrics 13, 71-84.
500 Massabuau, J.C., Fritz, B., Burtin, B., 1987. Mise en évidence de ruisseaux acides (pH≤5) dans
501 les Vosges. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série III 305, 121-124.
502 McMurray, C., Hicks, B., McLean, B., Page, S., Polkowsky, B., Rothblatt, S., Shaw, D., Watts,
503 E., McLean, B., Russo, B., Stemshorn, B., Angle, R., Brulotte, R., Everell, M.D., Fawcett,
504 P., Girouard, M., Langdon, R., Lowe, J., Owen, O., Raizenne, M., Rockingham, T.,
505 Wallis, H., Farnsworth, P., Puckett, K., 2004. Progress Report 2004. United States-
506 Canada. Air Quality Agreement, United States Environment Protection Agency.
507 Mylona, S., 1996. Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur
508 concentrations and depositions. Tellus 48B, 662-689.
509 Nedeltcheva, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Stussi, J.-M., Boudot, J.-P., Angéli, N. and
510 Dambrine, E., 2006a. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on
511 stream water chemistry (Vosges mountains, North Eastern France). Chemical Geology, in
512 press.
513 Nedeltcheva, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Boudot, J.-P., Angéli, N. and Dambrine, E., 2006b.
514 Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges
515 Mountains). Annals of Forest Science, in press.
516 Nisbet, M., 1958. Aperçu chimique sur quelques ruisseaux des Vosges : le Rabodeau et ses
517 affluents. Annales de la station d'hydrobiologie 7, 270-284.
518 Odén, S., 1968. The acidification of air and precipitation and its consequences in the natural
519 environment. Ecology Committee Bulletin Stockholm, Sweden. National Science
520 Research Council. Translation Consultants TR-1172. 1, 1-86.

521 Party, J.-P., Probst, A., Dambrine, E. and Thomas, A. L., 1995. Critical Loads of acidity to
522 surface waters in the Vosges massif (North-East of France). Water, Air and Soil Pollution
523 85, 2407-2412.
524 Party, J.-P., 1999. Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers
525 français : facteurs, mécanismes et tendances, Louis Pasteur, Strasbourg, 248 pp.
526 Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B. and Fichter, J., 1998. Mise en évidence directe de
527 l'acidification d'un sol forestier à Aubure (Bassin versant du Strengbach, Haut-Rhin).
528 Ecologie 29(1-2), 407-410.
529 Poszwa, A., Wickman, T., Dambrine, E., Ferry, B., Dupouey, J.L., Helle, G., Schleser, G.,
530 Breda, N., 2003. A Retrospective Isotopic Study of Spruce Decline in the Vosges
531 Mountains (France). Water, Air and Soil Pollution: Focus 3(1), 201-222.
532 Prechtel, A., Alewell, C., Armbruster, M., Bittersohl, J., Cullen, J.M., Evans, C.D., Helliwell,
533 R.C., Kopacek, J., Marchetto, A., Matzner, E., Meesenburg, H., Moldan, F., Moritz, K.,
534 Vesely, J., Wright, R., 2001. Response of sulphur dynamics in European catchments to
535 decreasing sulphate deposition. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 311-325.
536 Probst, A., Fritz, B., Ambroise, D., Viville, D., 1987. Forest influence on the surface water
537 chemistry of granitics basins receiving acid precipitation in the Vosges massif, France.
538 Forest Hydrology and Watershed Management 167, 109-120.
539 Probst, A., Massabuau, J.C., Probst, J.L., Fritz, B., 1990. Acidification des eaux de surface sous
540 l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences
541 pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. Comptes-Rendus de
542 l'Académie des Sciences de Paris, Série III 311, 405-411.
543 Probst, A., Probst, J.L., Massabuau, J.C., Fritz, B., 1995a. Surface water acidification in the
544 Vosges mountains : relation to bedrock and vegetation cover, in: Landmann, G., Bonneau,
545 M. (Eds.), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains.
546 Springer, Berlin, Heildelberg, New York, pp. 371-386.
547 Probst, A., Fritz, B., Viville, D., 1995b. Mid-term trends in acid precipitation, streamwater
548 chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges mountains, France).
549 Water, Air and Soil Pollution 79, 39-59.
550 Probst, A., Party, J.-P., Février, C., Dambrine, E., Thomas, A. L. and Stussi, J.-M., 1999.
551 Evidence of springwater acidification in the Vosges Moutains (North-East France):
552 influence of bedrock buffering capacity. Water, Air and Soil Pollution 114(3-4), 391-411.
553 Sen, P. K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. Journal of the
554 American Statistical Association 63, 1379-1389.

555 Skjelkvale, B.L., Stoddard, J.L., Andersen, T., 2001. Trends in surface water acidification in
556 Europe and North America (1989-1998). Water, Air and Soil Pollution 130, 787-792.
557 Skjelkvale, B.L., Stoddard, J., Jeffries, D.S., Torseth, K., Hogasen, T., Bowman, J., Licsko, I.,
558 Lyulko, I., Mannio, J., Monteith, D.T., Mosello, R., M., Rogora, M., Rzychon, Srybny,
559 A., Talkop, R., D., Vesely, J., Wieting, J., Wilander, A., Wordztynowicz, A., 2003.
560 Trends in surface water chemistry: 1990-2001, in: Skjelkvale, B.L.(Ed.): The 15-year
561 report: Assessment and monitoring of surface waters in Europe and North America;
562 acidification and recovery, dynamic modelling and heavy metals, Norwegian Institute for
563 Water Research.
564 Skjelkvale, B.L., Stoddard, J.L., Jeffries, D.S., Torseth, K., Hogasen, T., Bowman, J., Mannio,
565 J., Monteith, D.T., Mosello, R., M., Rogora, M., Rzychon, D., Vesely, J., Wieting, J.,
566 Wilander, A., Wordztynowicz, A., 2005. Regional scale evidence for improvements in
567 surface water chemistry 1990-2001. Environmental Pollution 137, 165-176.
568 Stoddard, J.L., Jeffries, D.S., Lukewille, A., Clair, T.A., Dillon, P.J., Driscoll, C.T., Forsiu, M.,
569 Johannessen, M., Kahl, J.S., Kellogg, J.H., Kemp, A., Mannio, J., Monteith, D.T.,
570 Murdoch, P.S., Patrick, S., Rebsdorf, A., Skjelkvale, B.L., Stainton, M.P., Traaen, T., Van
571 Dam, H., Webster, K.E., Wieting, J., Wilander, A., 1999. Regional trends in aquatic
572 recovery from acidification in North America and Europe. Nature 401, 575-578.
573 Tarrason, L., Fagerli, H., Jonson, J. E., Klein, H., Van Loon, M., Simpson, D., Tsyro, S.,
574 Vestreng, V., Wind, P., Posch, M., Solberg, S., Spranger, S., Cuvelier, K., Thunis, T.,
575 White, L., 2004. EMEP Report 2004. Transboundary acidification, eutrophication and
576 ground level ozone in Europe, Norwegian Meteorological Institute.
577 Thimonier, A., Dupouey, J. L., Le Tacon, F., 2000. Recent Losses of Base Cations from Soils of
578 Fagus sylvatica Stands in Northeastern France. Ambio 29(6), 314-321.
579 Thomas, A.L., Dambrine, E., King, D., Party, J.P., Probst, A., 1999. A spatial study of the
580 relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges,
581 Northeastern France). Journal of Hydrology 217, 35-45.
582 Tixier, G., 2005. L'acidification anthropique des eaux de surface. Effets sur les communautés de
583 macro invertébrés benthiques. Autoécologie et réponses d'espèces caractéristiques des
584 ruisseaux de tête de bassin des Vosges, Thèse, Université de Metz, Metz, 270 pp.
585 Tixier, G., Guérold, F., 2005. Plecoptera response to acidification in several headwater streams
586 in the Vosges Mountains. Biodiversity and Conservation 14, 1525-1539.
587 Ulrich, E., Williot, B., Landmann, G., 1993. les dépôts atmosphériques en France de 1850 à
588 1990, INRA, Nancy.

589 Vuorenmaa, J., 2004. Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973-2000).
590 Environmental Pollution 128, 351-362.
591 W.G.E., 2004. Review and assessment of air pollution effects and their recorded trends,
592 National Environment Research Council, United Kingdom, pp.70.
593 Wright, R.F., Alewell, C., Cullen, J.M., Evans, C.D., Marchetto, A., Moldan, F., Prechtel, A.,
594 Rogora, M., 2001. Trends in nitrogen deposition and leaching in acid-sensitive streams in
595 Europe. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 299-310.
596
597
598 **Legends**
599 Fig. 1. Long-term trends of: (a) annual emissions of $SO_2$, $NO_2$ and $NH_3$ ($10^3$ $t.yr^{-1}$) in
600 France (**Barret et al., 2000; CITEPA, 2005**) and (b) annual bulk precipitation
601 concentrations of $S\text{-}SO_4$, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NH_4$ and Ca ($mg.L^{-1}$) in the North of Vosges
602 mountains (**BAPMON/Cenac and Zephoris, 1990 in Ulrich et al., 1993; Croise et al.,**
603 **2002; Dambrine et al., 1995**).
604
605 Fig. 2. Geographic location of the 140 streams and springs studied and associated
606 sampling periods: (a) Bourrié 1978, (b) Probst et al. 1990 et (c) Guérold et al. 1997. The
607 solid grey line represents the 500m elevation.
608
609 Fig. 3. Hydrologic regime of the Moselle River downstream of the catchments studied
610 (Rupt-sur-Moselle), during the 3 seasonal comparisons (data from DIREN Lorraine). S
611 = spring or A = autumn.
612
613 Fig. 4. Water chemistry of the stream "Basse des Escaliers" on sandstone between May
614 1955 and October 2003: pH, Ca+Mg, Si.
615
616 Fig. 5. Chemical evolution of 40 springs between June 1974 and May 2004: $SO_4$,
617 Ca+Mg, pH, and Si. The chemical variations between the two dotted lines are no
618 significant.
619
620 Fig. 6. Water chemistry in: 32 streams between September 1988 and October 2003 (left)
621 and 30 streams between March 1989 and May 2004 (right): $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg. Black

622 circles = sandstone watersheds; grey circles = granite watersheds. The area between the
623 two dotted lines defines the stability area. The chemical variations between the two
624 dotted lines are no significant.
625
626 Fig. 7. Water chemistry in: 32 streams between September 1988 and October 2003 (left)
627 and 30 streams between March 1989 and May 2004 (right): pH, $Al^{2+}$, Si. Black circles =
628 sandstone watersheds; grey circles = granite watersheds. The area between the two
629 dotted lines defines the stability area. The chemical variations between the two dotted
630 lines are no significant.
631
632 Fig. 8. Water chemistry in 62 streams between November 1995 and December 2004:
633 $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. The chemical variations between the two dotted lines
634 are no significant.
635
636 Fig. 9. Water chemistry in 5 streams on granite between 1998 and 2005 ($3^{rd}$ order
637 mobile means): $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{2+}$, pH.
638
639 Table 1. Synthesis of historical studies, samplings periods and major environmental
640 parameters of studied sites.
641
642 Table 2. Summary of analytical procedures used in since 1955. Bold types indicate an
643 acidification of the samples by nitric acid (0.2% $HNO_3$) before analysis. ni = no
644 information, AAS = atomic absorption spectrometry, IC = ionic chromatography, ICP =
645 inductively coupled plasma spectrometry, AAS = atomic absorption spectrometry and
646 AAS-GF = atomic absorption spectrometry on a graphite furnace.
647
648 Table 3. Synthesis of mean annual rate of concentration evolution in $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg,
649 $Al^{2+}$ and $H^+$ ($\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) by periods and by dominant substrata. The statistical tests (t)
650 used: (a) simple or pared t-Student, (b) Mann-Whitney rank sum or Wilcoxon signed
651 rank, (c) Sen slope estimator. SLR = simple linear regression, SKT = multivariate
652 seasonal Mann-Kendall test. p-value: * = <0.05, ** = <0.01, *** = <0.001, ns = no
653 significant.

654

655

656 **Tables**

657

| authors | Nisbet (1958) | Bourrié (1978) | Probst et al. (1990) | | Guérold et al. (1997) | this study |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Samplings | **1955-57** | **1974** | **1988-89** | | **1995** | **1998-2005** |
| | May 1955 to Mar. 1957 | Jun. 1974 | Sep.1988 and Nov..1988 | Mar. 1989 | Oct. 1995 to Nov. 1995 | Jan. 1998 to Nov. 2005 |
| Resamplings | **1995-2003** | **2004** | **2003-04** | | **2004** | - |
| | Nov. 1995 to Oct. 2003 | May 2004 | Oct. 2003 | May 2004 | Dec. 2004 | - |
| catchments | 1 | 40 | 30-32 | | 62 | 5 |
| granites | - | 33 | 22 | 22 | 62 | 5 |
| sandstones | 1 | - | 10 | 8 | - | - |
| greywackes | - | 7 | - | - | - | - |
| mean catchment elevation | 696 m | 1042 m | 780 m | | 996 m | 929 m |

658

659 Table 1. Synthesis of historical studies, samplings periods and major environmental
660 parameters of studied sites.

661

662

663

664

665

666

667

668

| | M.Nisbet | G. Bourrié | A. Probst et al. | Guérold et al. | this study |
|---|---|---|---|---|---|
| filtration | ni | 0,45µm | 0,45µm | 0,45µm | 0,45µm |
| pH | ni | with gentle spinning | with gentle spinning | with gentle spinning | with gentle spinning |
| Al | - | - | AAS-GF | **AAS-GF** | ICP |
| Ca<br>Mg | complexometry (EDTA) | AAS | AAS | **AAS** | |
| $SO_4$ | - | colorimetry | IC | IC | |
| $NO_3$ | - | colorimetry | | | colorimetry |
| Si | colorimetry | colorimetry | colorimetry | - | ICP |

669

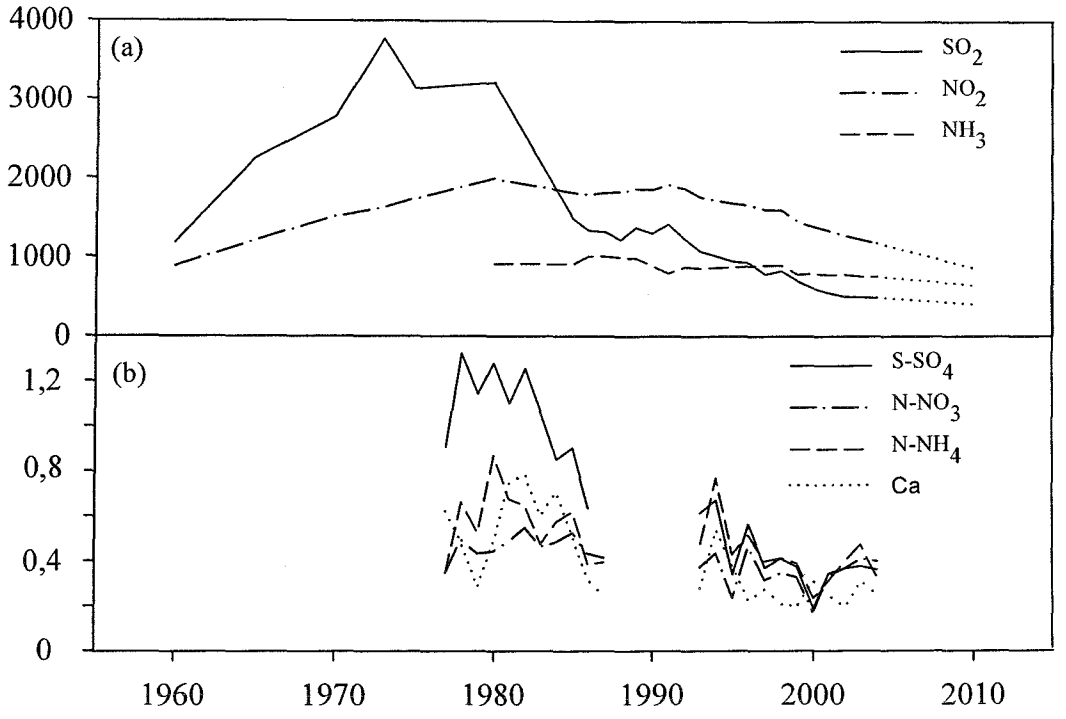
670 Table 2. Summary of analytical procedures used in since 1955. Bold types indicate an
671 acidification of the samples by nitric acid (0.2% HNO3) before analysis. ni = no
672 information, AAS = atomic absorption spectrometry, IC = ionic chromatography, ICP =
673 inductively coupled plasma spectrometry, AAS = atomic absorption spectrometry and
674 AAS-GF = atomic absorption spectrometry on a graphite furnace.

| periods | bedrock | n | | $SO_4$ | | | $NO_3$ | | | Ca+Mg | | | $Al^{2+}$ | | | $H^+$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mean | t | p | mean | t | p | mean | t | p | mean | t | p | mean | t | p |
| 1955-2005 | sandstones | 1 | | - | - | - | - | - | - | **-0,8** | b | ** | - | - | - | **1,5** | a | *** |
| spring 1974 - 2004 | granites | 33 | | **-1,2** | b | ** | -0,2 | b | ns | **-0,7** | a | *** | - | - | - | **-0,2** | b | *** |
| | greywackes | 7 | | 0,0 | a | ns | - | - | - | 0,8 | a | ns | - | - | - | 0,0 | b | ns |
| autumn 1988 -2003 | granites | 22 | | -0,2 | b | ns | **1,6** | a | *** | **1,8** | b | * | 0,1 | b | ns | 0,0 | b | ns |
| | sandstones | 8 | | **-1,5** | a | ** | 0,0 | a | ns | 0,2 | a | ns | **-0,2** | b | ** | 0,0 | a | ns |
| spring 1989 - 2004 | granites | 22 | | **-1,9** | a | *** | **-2,3** | a | *** | **-2,4** | a | *** | **-0,9** | b | *** | **-0,4** | b | *** |
| | sandstones | 8 | | **-1,8** | a | ** | -2,7 | a | ns | -1,1 | b | ns | **-1,0** | b | * | **-0,4** | b | * |
| autumn 1995-2004 | granites | 62 | | **-2,7** | b | *** | **-0,8** | b | *** | **-3,1** | b | *** | **-0,4** | b | ** | -0,1 | b | ns |
| 1998-2005 | granites | 5 | SLR | **-2,47** | b | *** | **-0,93** | a | ** | -1,23 | b | ns | **-1,10** | b | ** | **-1,13** | b | ** |
| | | | SKT | **-2,77** | c | ** | **-0,60** | c | * | **-0,90** | c | * | **-0,93** | c | * | **-0,78** | c | * |

675

676 Table 3. Synthesis of mean annual rate of concentration evolution in $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{2+}$ and $H^+$ ($\mu eq.L^{-1}.yr^{-1}$) by periods and by
677 dominant substrata. The statistical tests (t) used: (a) simple or pared t-Student, (b) Mann-Whitney rank sum or Wilcoxon signed rank, (c)
678 Sen slope estimator. SLR = simple linear regression, SKT = multivariate seasonal Mann-Kendall test. p-value: * = <0.05, ** = <0.01, ***
679 = <0.001, ns = no significant.

680 **Figures**




681
682 Fig. 1. Long-term trends of: (a) annual emissions of $SO_2$, $NO_2$ and $NH_3$ ($10^3$ t.yr$^{-1}$) in
683 France (**Barret et al. 2000; CITEPA, 2005**) and (b) annual bulk precipitation
684 concentrations of S-$SO_4$, N-$NO_3$, N-$NH_4$ and Ca (mg.L$^{-1}$) in the North of Vosges
685 mountains (**BAPMON/Cenac and Zephoris 1990 in Ulrich et al., 1993; Croise et al.,**
686 **2002; Dambrine et al., 1995**).

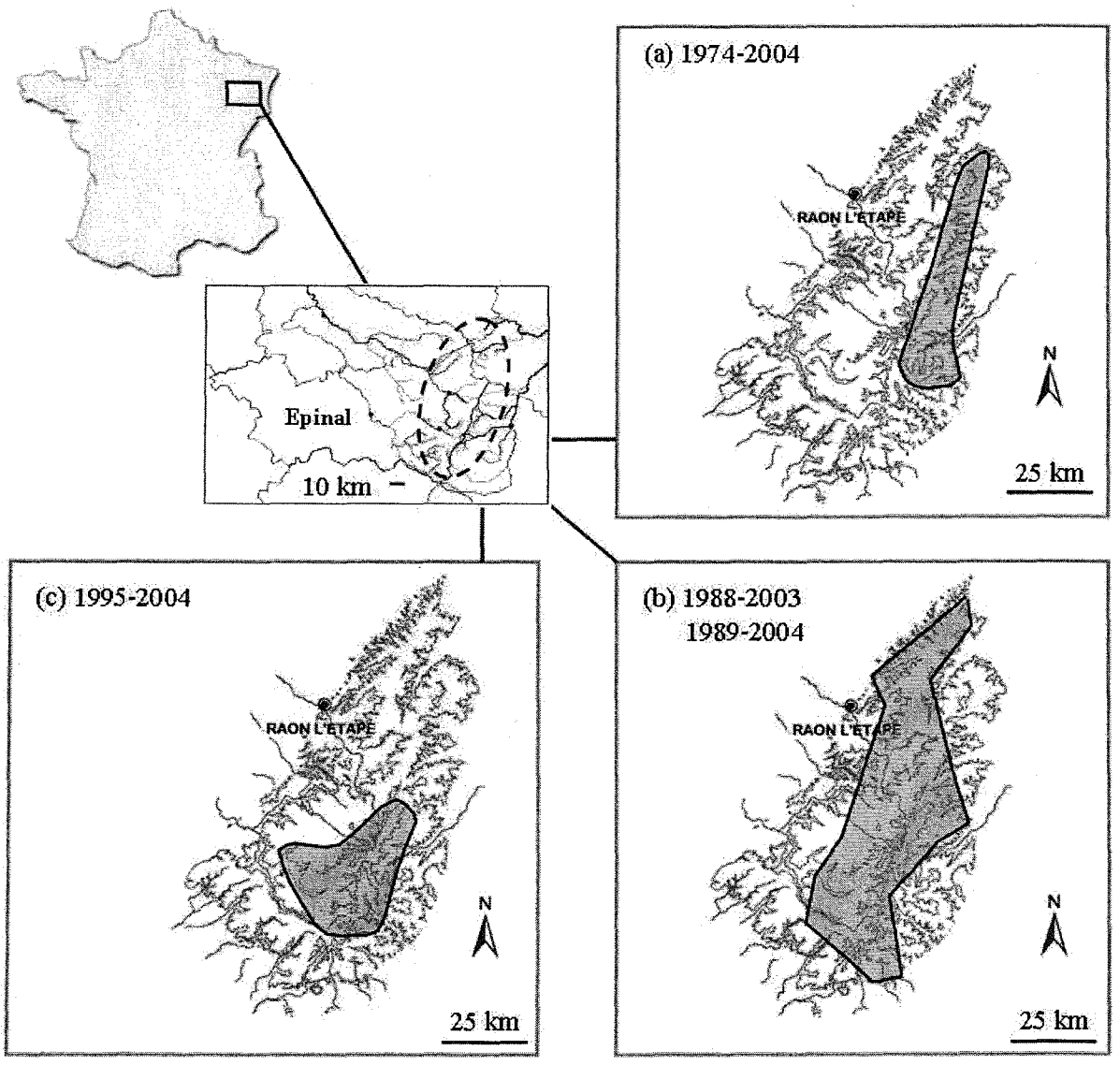



Fig. 2. Geographic location of the 135 streams and springs studied and associated sampling periods: (a) Bourrié 1978, (b) Probst et al. 1990 et (c) Guérold et al. 1997. The solid grey line represents the 500m elevation.

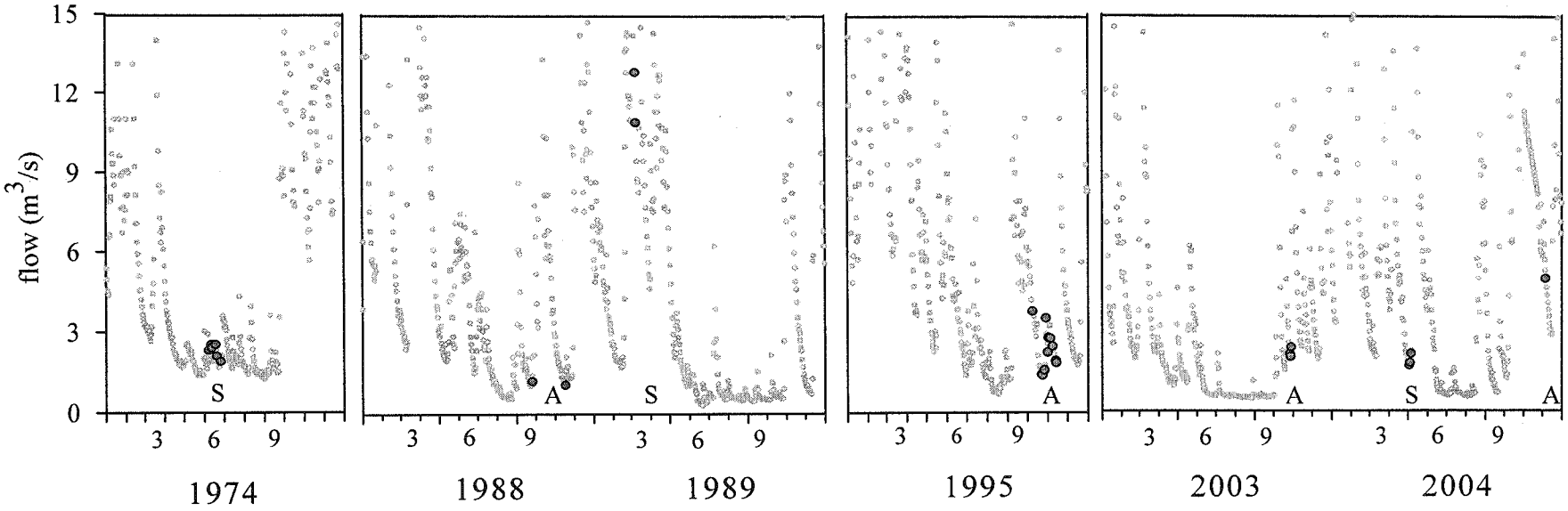



Fig. 3. Hydrologic regime of the Moselle River downstream of the catchments studied (Rupt-sur-Moselle), during the 3 seasonal comparisons (data from DIREN Lorraine). S = spring or A = autumn.

SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20149
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

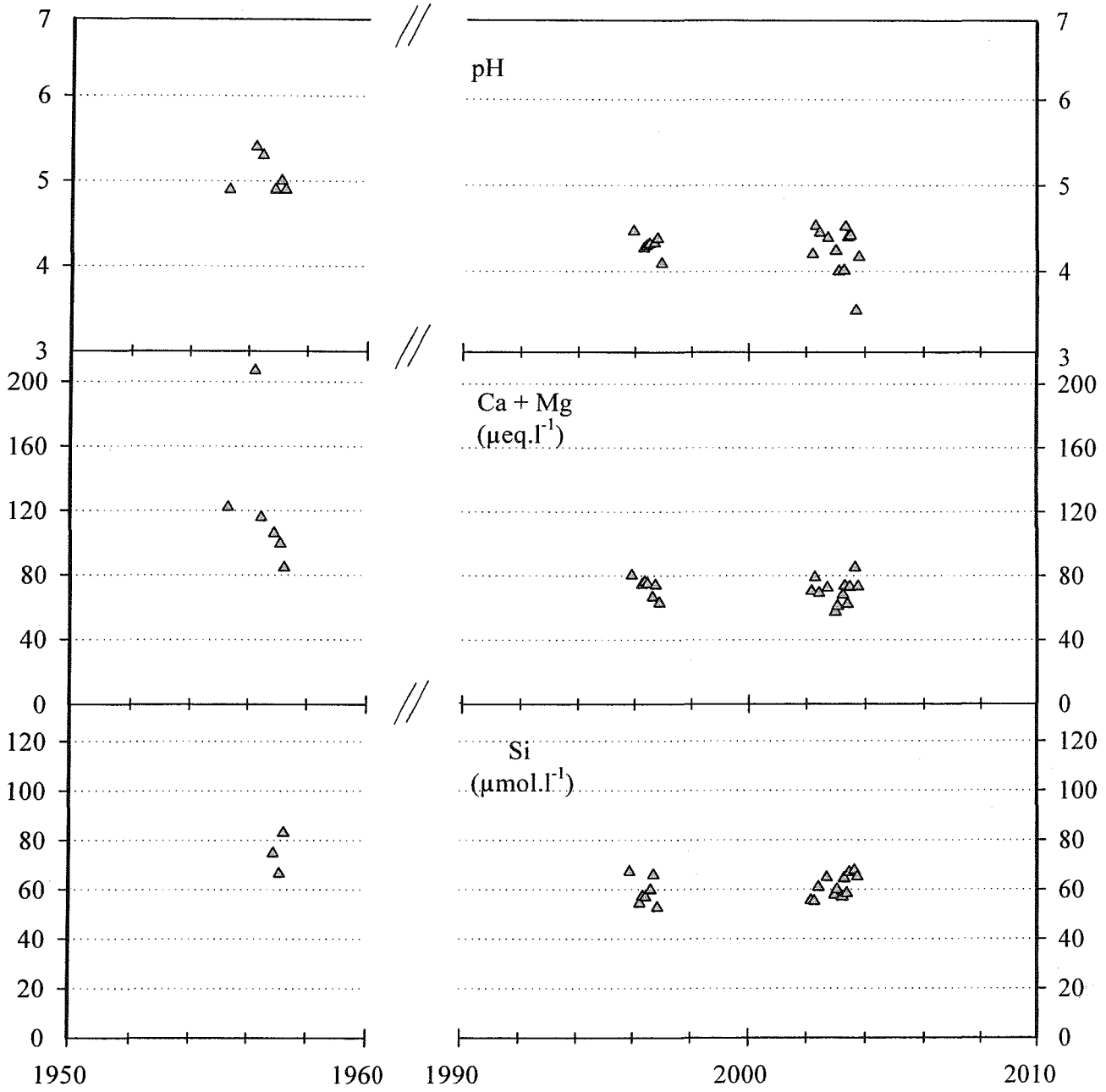



Fig. 4. Water chemistry of the stream "Basse des Escaliers" on sandstone between May 1955 and October 2003: pH, Ca+Mg, Si.

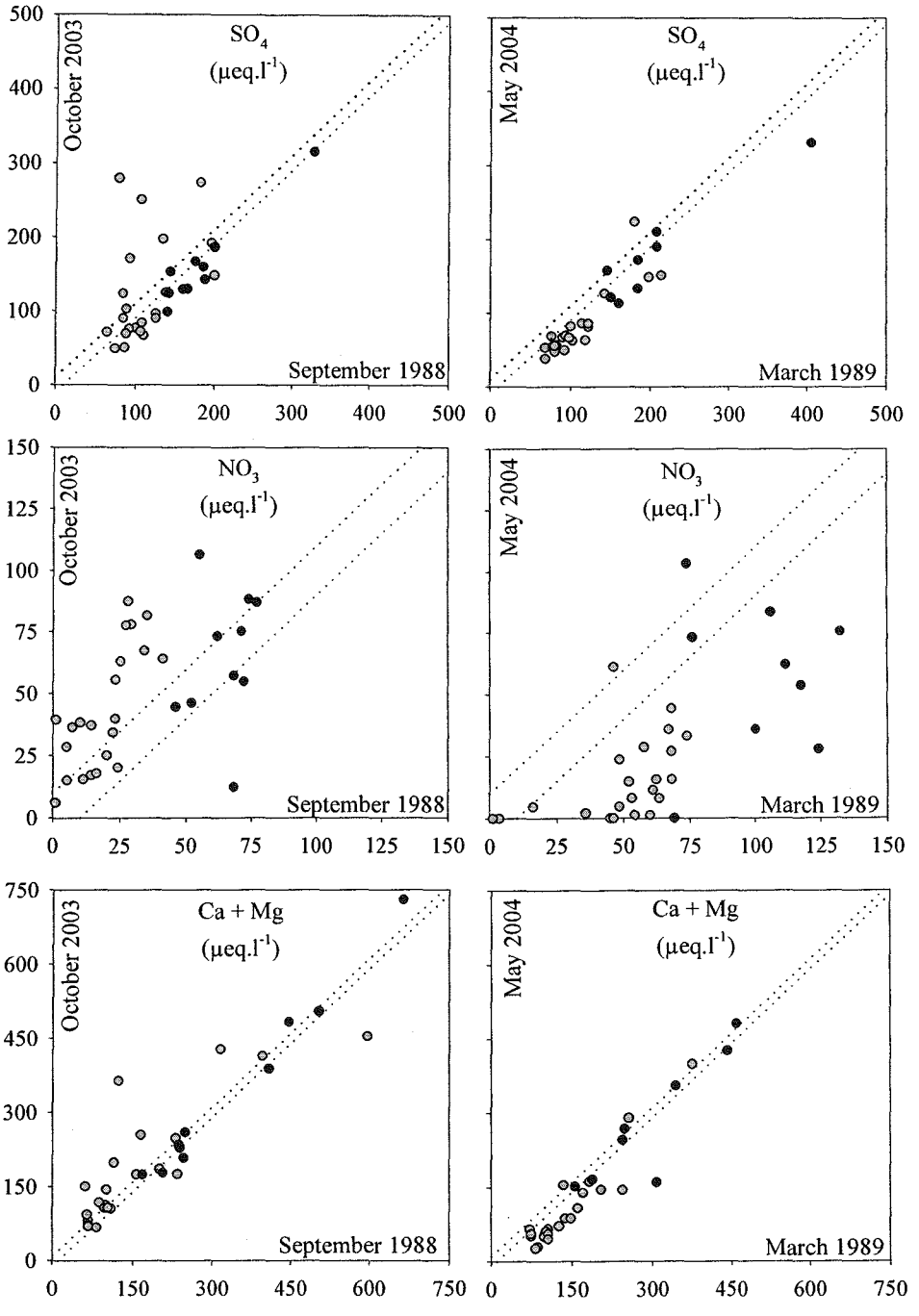



Fig. 6. Water chemistry in: 32 streams between September 1988 and October 2003 (left) and 30 streams between March 1989 and May 2004 (right): $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg. Black circles = sandstone watersheds; grey circles = granite watersheds. The area between the

two dotted lines defines the stability area. The chemical variations between the two dotted lines are no significant.

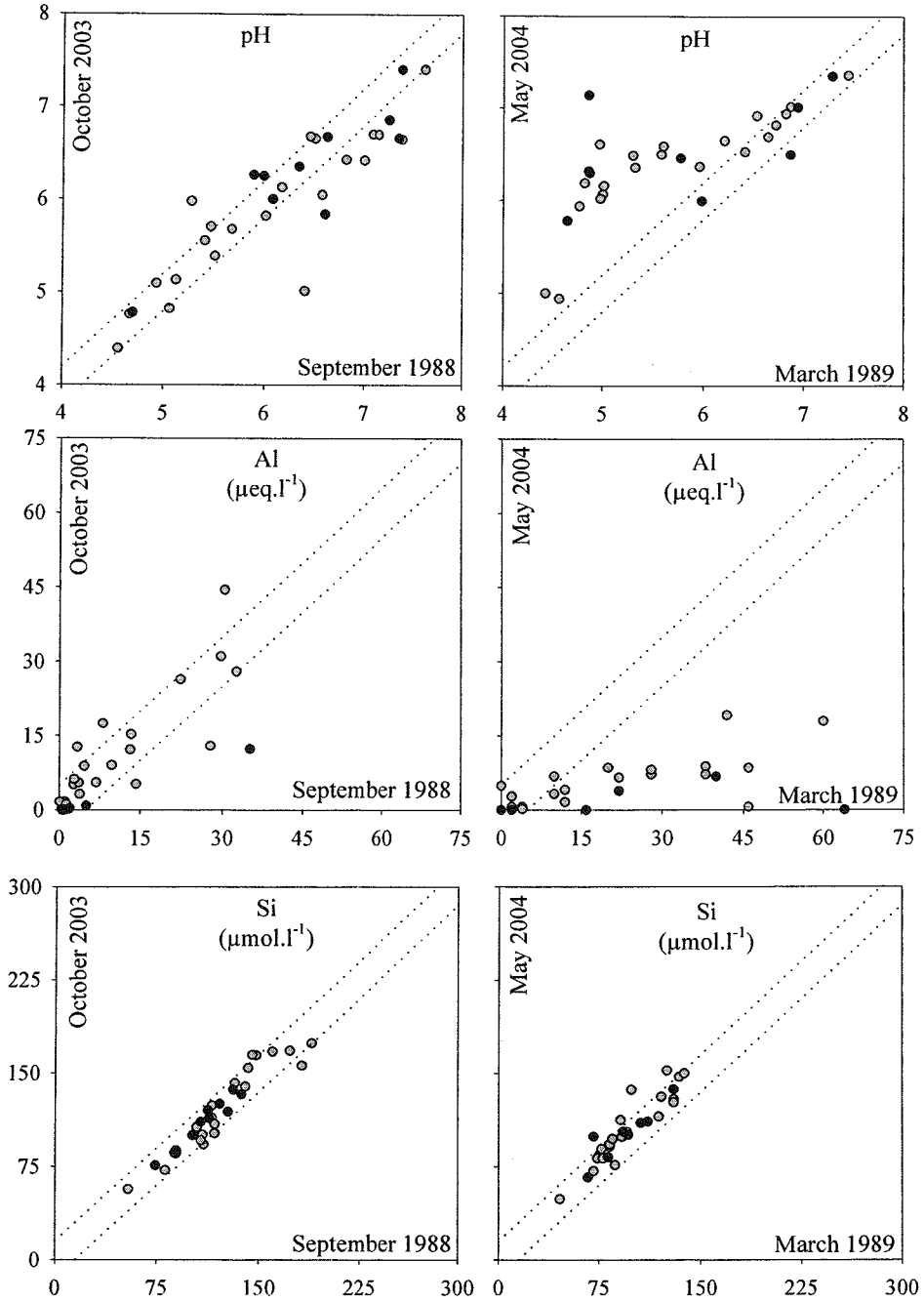



Fig. 7. Water chemistry in: 32 streams between September 1988 and October 2003 (left) and 30 streams between March 1989 and May 2004 (right): pH, $Al^{2+}$, Si. Black circles = sandstone watersheds; grey circles = granite watersheds. The area between the two

dotted lines defines the stability area. The chemical variations between the two dotted lines are no significant.

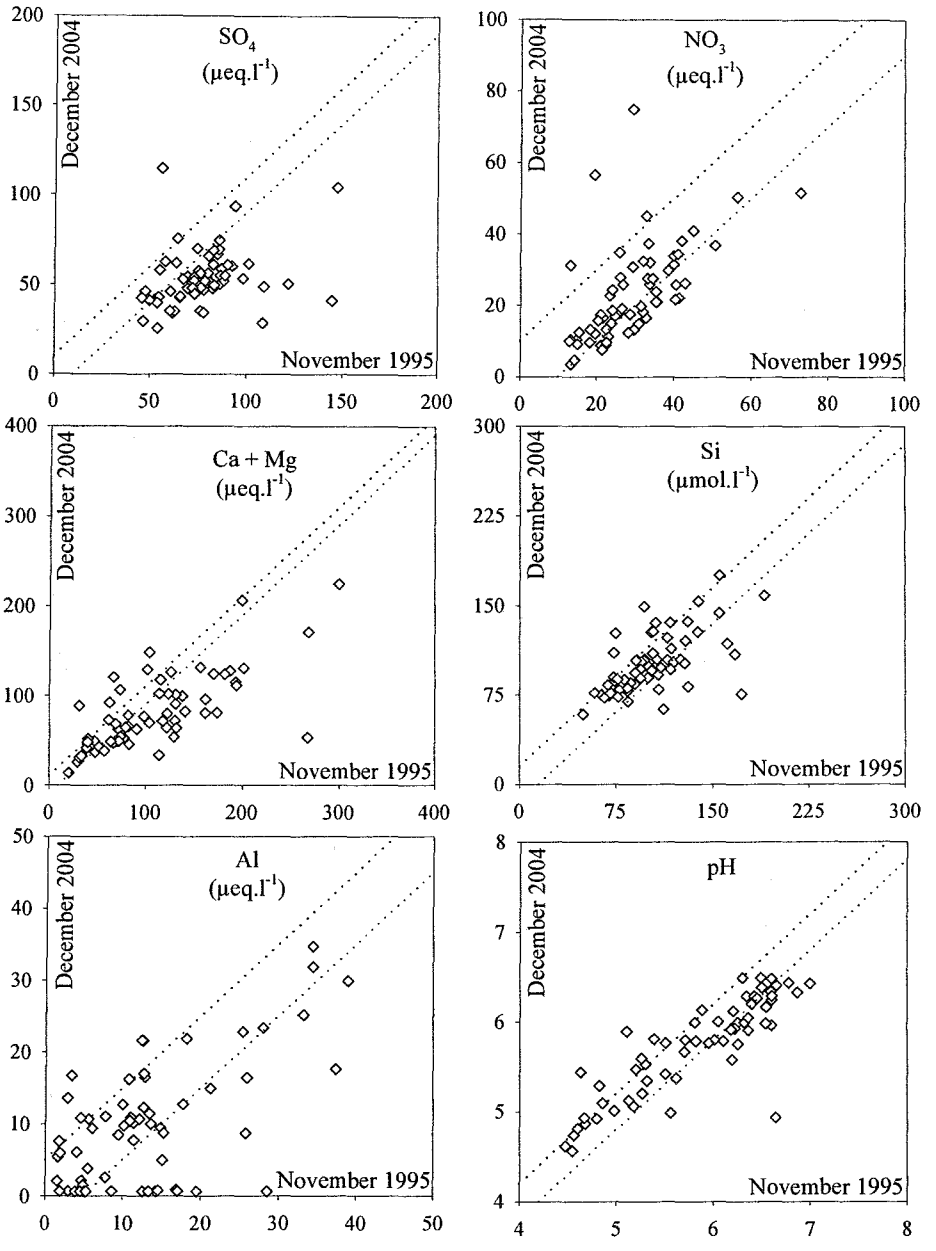



Fig. 8. Water chemistry in 62 streams between November 1995 and December 2004: $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. The chemical variations between the two dotted lines are no significant.

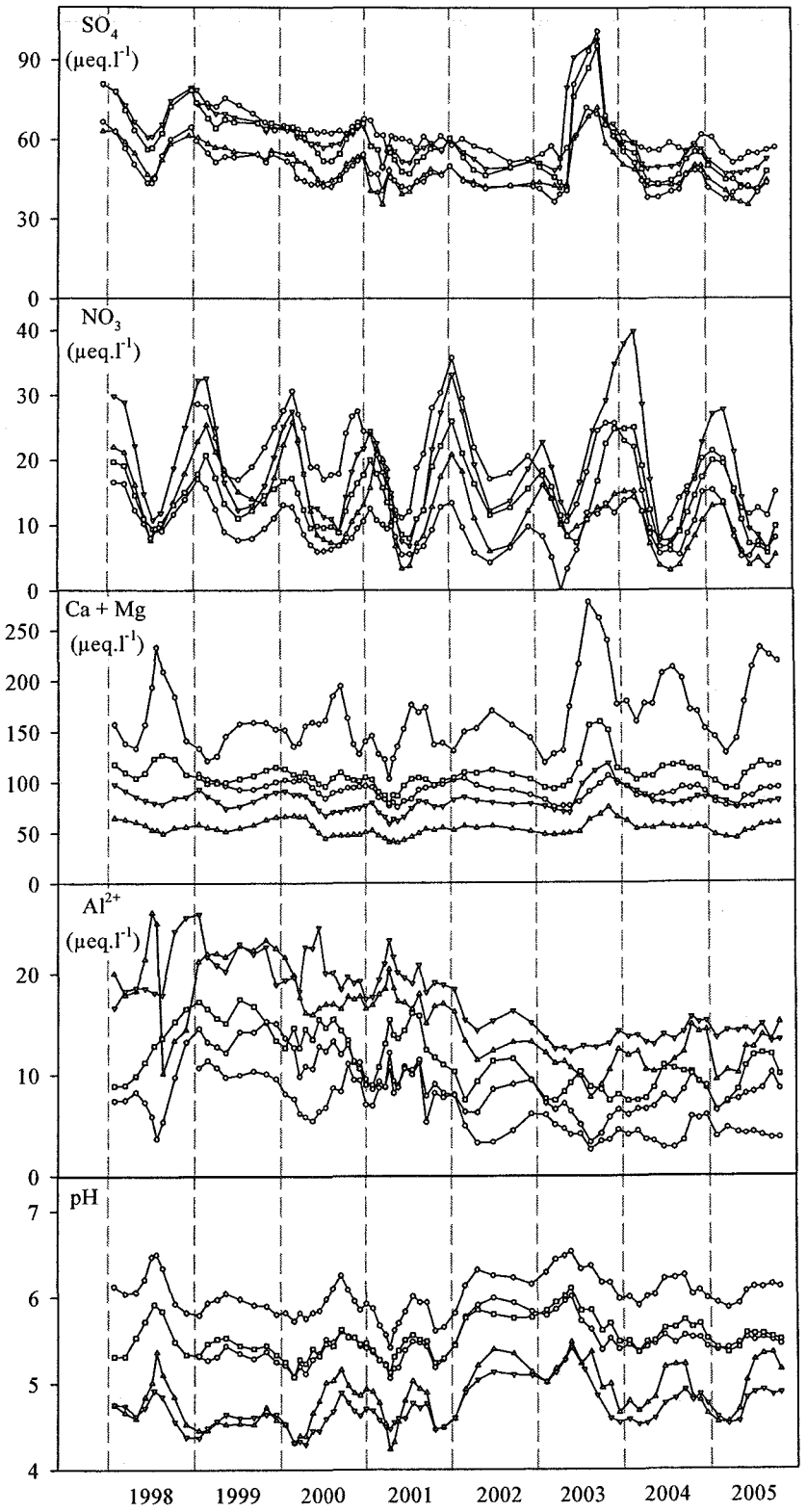



Fig. 9. Water chemistry in 5 streams on granite between 1998 and 2005 (3rd order mobile means): $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{2+}$, pH.

# Essais de restauration forcée par amendement calcomagnésien

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

# 2. ESSAIS DE RESTAURATION FORCEE PAR AMENDEMENT CALCOMAGNESIEN :

## 2.1 Amendements des écosystèmes

Pour améliorer la santé des forêts et accélérer la restauration des écosystèmes aquatiques acides, de nombreux pays en Europe et aux Etats-Unis ont mené depuis 20 ans des politiques actives d'amendement à grande échelle. Les produits classiquement utilisés sont des carbonates de calcium et de magnésium. Les ions Ca et Mg compensent les carences provoquées par l'acidification et le drainage en restaurant le complexe d'échange des sols et en augmentant la minéralisation des eaux. Ces nutriments deviennent en outre disponibles pour la végétation et l'ensemble des organismes vivants des sols et des eaux. Les ions $CO_3^{2-}$ neutralisent les protons présents dans les solutions de sols et les eaux de surface selon les équations (44) et (45), augmentant ainsi les valeurs du pH des milieux.

Calcaire

$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- - + Ca^{2+}$

$H_2O + CO_{2\,(aq.)} \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$

soit

$$CaCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (44)$$

Dolomie

$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} + Mg^{2+}$

$2HCO_3^- + 2H^+ \leftrightarrow 2H_2CO_3 \leftrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

soit

$$CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+}\ 2CO_2 + 2H_2O \qquad (45)$$

Les doses appliquées sur les bassins versants varient principalement entre 1 et 5 $t.ha^{-1}$ de produit selon les études : 1 à 2,5 $t.ha^{-1}$ (Bakker et al. 1998 ; Bakker, 1999 ; Bonneau et Nys, 1997 ; Daldoum, 1992 ; Hultberg et al., 1995), 2 à 5,5 $t.ha^{-1}$ (Appelberg et al., 1995 ; Borg et al., 1995 ; Brahmer, 1994 ; Burns, 1996 ; Ekstrom et Horstrom, 1995 ; Hindar, 2005 ; Hindar et al., 1995, 1996, 2003 ; Hultberg et al., 1995 ; Klimo et al., 1999 ; Meiwes, 1995 ; Miller et al., 1995 ; Nystrom et al., 1995 ; Picard et al., 1999 ; Svenson et al.,1995 ; Traanen et al., 1997). Les doses inférieures à 1 $t.ha^{-1}$ sont très rarement utilisées (Dickson et al., 1995 ;

Makun et al., 1994 ; Sikstrom, 1997 ; Raspe et al., 1998 ; Westling et Hultberg, 1990/91) de même que les doses amendées supérieures à 10 $t.ha^{-1}$ (Dalziel et al., 1994 ; Hindar et al., 1996).

L'objectif des opérations d'amendement est de limiter l'acidité permanente ou saisonnière des écosystèmes cibles. Les périodes d'épandage choisies sont soit au printemps (Dalziel et al., 1994 ; Dickson et al., 1995 ; Fransman et Nyhlgard, 1995 ; Ilvonen et al., 1995 ; Miller et al., 1995 ; Vatzur et Handbold-Rosar, 1996), soit en automne (Burns, 1996 ; Daldoum, 1992 ; Driscoll et al., 1996 ; Hindar, 2005 ; Hindar et al., 1995, 2003 ; Nyberg, 1998 ; Smallage et Leopold, 1995 ; Westling et Hultberg, 1990/91). Très peu d'études ont été réalisées durant l'été afin de limiter les perturbations des organismes aquatiques en pleine croissance (Brandrud et Roelofs, 1995 ; Ekstrom et Horstrom, 1995 ; Matzner et Miews, 1990/91 ; Nyberg, 1998).

La taille des particules utilisées dans le cadre des amendement varie et se regroupe en deux catégories selon les études : entre 0,2 et 1 mm (Dalziel et al., 1994 ; Hindar, 2005 ; Hindar et al., 1996, 2003 ; Miller et al., 1995) ou supérieure à 2 mm (Brahmer, 1994 ; Cirmo et Driscoll, 1996 ; Driscoll et al., 1996 ; Raspt et al., 1998 ;). Cette dualité réside dans le fait qu'une plus grande finesse du matériau augmente les vitesses de dissolution et de neutralisation de l'acidité (Menendez et al., 2000). La taille des particules est donc un compromis entre efficacité à court terme et pérennité de l'amendement à plus long-terme.

La vitesse de dissolution des produits dépend tout d'abord des propriétés de chacune des particules (composition minéralogique, taille), mais également des conditions extérieures telles que la pression partielle en $CO_2$ de l'atmosphère, la température et l'acidité du sol. La solubilité plus importante de $CaSO_4$ ($Ksp = 7{,}1.10^{-5}$) par rapport à $CaCO_3$ ($Ksp = 4{,}96.10^{-9}$) favorise le drainage de Ca en profondeur (Belkacem et Nys, 1993). Parallèlement, les carbonates de calcium se dissolvent plus progressivement dans les sols, non seulement par leur solubilité plus lente, mais aussi parce que la cation Ca s'adsorbe, dans ce cas, sur les matières organiques des horizons de surface des sols (Nye et Ameloko, 1987).

La rétention en Ca et Mg est différente dans les sols. Lors d'un amendement par de la dolomie, Ca s'adsorbe plus rapidement sur le complexe d'échange, alors que Mg migre plus rapidement dans les sols (Kreutzer, 1995). L'application de $CaCO_3$ produit principalement des effets restent confinés à la surface des sols (0-7 cm) (Belkacem et Nys, 1993 ; Bonneau et Nys, 1997 ; Brahmer et al., 1994 ; Curtin et Smile, 1983 ; Hultberg et al., 1995 ; Mohamed et al., 1993) alors que l'apport de $CaSO_4$ influence l'ensemble du sol (Belkacem et Nys, 1993 ; Sun et al., 2000). La combinaison du gypse et des calcaires permet d'obtenir les avantages de

ces deux produits (bon stockage en surface et neutralisation effective en profondeur, ainsi que dans les ruisseaux)

Les pays scandinaves sont les pionniers au niveau de l'amendement des lacs et des bassins versants. De nombreuses études ont ainsi été réalisées en Suède (Appelberg et al., 1995 ; Bramryd et Fransman, 1995 ; Dickson et al., 1995; Ekstrom et Horstrom, 1995 ; Fransman et Nihlgård, 1995 ; Henrikson et al., 1995 ; Hultberg et al, 1996 ; Norstrom et Jacks, 1992 ; Nyberg, 1998 ; Nyström et al., 1995 ; Persson et al., 1995 ; Svenson et al., 1995 ; Westling et Hultberg, 1990/91 ; Westling et Zetterberg, in press) et en Norvège (Hindar, 2005 ; Hindar et al., 1996, 2003 ; Traaen et al., 1997) afin de mieux comprendre les mécanismes de neutralisation de l'acidité par amendement à grande échelle. Les Etats-Unis (Cirmo et Driscoll, 1996 ; Driscoll et al., 1996 ; Johnson et al., 1995 ; Newton et al. 1996), l'Allemagne (Brahmer, 1994 ; Raspt et al., 1998) et les pays anglo-saxons (Dalziel et al., 1994 ; Grieve, 1990 ; Miller et al., 1995 ; Weatherley et al., 1989) ont également réalisés de nombreux amendements à l'échelle des têtes de bassin.

Les effets des amendements sur les sols ont été évalués dans de nombreuses publications. Les effets les plus fréquents sont une baisse des concentrations en Al dans les sols, une augmentation du pH et des concentrations en Ca et Mg (taux de saturation et CEC (Belkacem et Nys, 1993 ; Dalziel et al., 1994 ; Ingerslev, 1997 ; Matzner et Meiwes, 1990/91 ; Meiwes, 1995 ; Mohamed et al., 1993 ; Sun et al., 2000 ; Tarabulla, 2000 ; Vatzur et Handbold-Rosar, 1991). L'épandage de $CaSO_4$ à moins d'influence sur le pH mais les autres effets sont visibles sur l'ensemble du profil (Belkacem et Nys, 1993; Sun et al., 2000). L'apport de $CaCO_3$ le pH augmente fortement, mais surtout dans les horizons de surface (Belkacem et Nys, 1993 ; Bonneau et Nys, 1997 ; Brahmer, 1994 ; Curtin et Smile, 1983 ; Hultberg et al., 1995 ; Mohamed et al., 1993). La substitution de l'Al par Ca sur le complexe d'échange provoque l'augmentation du rapport Ca/Al (plus rapide avec l'apport de $CaSO_4$) (Belkacem et Nys, 1993 ; Matzner et Meiwes, 1990/91 ; Sun et al., 2000) et la baisse des concentrations en Al dans l'ensemble du profil (Bonneau et Nys, 1997 ; Bramryd et Fransman, 1995; Curtin et Smile, 1983 ; Mohamed et al., 1993 ).

L'apport de carbonates peut également provoquer une migration de Ca et Mg avec $NO_3$ du fait d'une augmentation de la fréquence de minéralisation et de nitrification (Bonneau et Nys,

1997 ; Curtin et Smile, 1983 ; Matzner et Meiwes, 1990/91) et peut augmenter la concentration en nitrate des nappes selon Kreutzer (1995) pour les sols sableux drainant.

La réaction de la composition des eaux à un amendement varie beaucoup en fonction du type de sol et de l'amendement apporté. Les produits couramment utilisés sont : la dolomie, le calcaire ou le calcaire dolomitique. Lorsqu'ils sont apportés sur l'ensemble du bassin versant à une dose supérieure ou égale à 3 t/ha, ils provoquent soit une augmentation nette et durable du pH, de Ca+Mg, de la conductivité et de l'ANC (Cirmo et Driscoll, 1996 ; Dalziel et al., 1994 ; Driscoll et al., 1996 ; Fransman et Nyhlgård, 1996 ; Hindar, 2005 ; Hindar et al., 2003 ; Traaen et al., 1997 ; Westling et Zetterberg, in press), soit une augmentation temporaire lors des crues (Brahmer, 1994 ; Hultberg et al., 1995 ; Raspt et al., 1998).
L'apport de dolomie provoque surtout une augmentation des teneurs en Mg (Brahmer, 1994 ; Hindar, 2005 ; Hindar et al., 2003), le calcium étant préférentiellement retenu sur la CEC, alors que l'apport de calcaire dolomitique entraîne généralement une augmentation conjointe de Ca et Mg (Fransman et Nihlgård, 1996 ; Nyström et al., 1995).
Différents résultats s'observent en fonction des doses de produit apportées (Hindar, 2005; Westling et Zetterberg, in press), et des caractéristiques des sites, en particulier de la faible profondeur des sols qui favorise une migration rapide du Ca vers les ruisseaux (Dalziel et al., 1994; Hindar, 2005), du temps de transfert de l'eau (Brahmer, 1994) ainsi que du choix d'amender ou non les zones humides (Dalziel et al., 1994 ; Hindar et al., 1996 ; Hultberg et al., 1995;). L'appréciation des effets du chaulage sur les concentrations en Ca et Mg des ruisseaux peut être rendue difficile par le fait que l'amendement provoque souvent une augmentation du drainage de nitrate (Hindar, 2005 ; Hindar et al., 1996, 2003 ; Johnson et al., 1995 ; Newton et al. 1996 ; Traaen et al., 1997)

L'un des objectifs premiers des amendements est l'amélioration de la santé des forêts dont les sols sont appauvris en nutriments. Les amendements spécifiques aux forêts sont en généralement à base de dolomie, puisque les carences en Mg sont une des causes principales du jaunissement et de la défoliation des arbres (Bonneau et Nys, 1997 ; Dambrine et al., 1998 ; Mohamed et al., 1993 ; Landmann et Bonneau, 1998).

Les amendements améliorent généralement rapidement la nutrition en Ca et Mg des arbres déficients (Bonneau et al., 1992 ; Huettl et Zoettl, 1993 ; Lebourgeois et al., 1993 ; Nys, 1981) et l'on observe une augmentation des concentrations en nutriments dans les parties

à croissance active de l'arbre (aiguilles et écorce, Ingerslev, 1997). Plusieurs auteurs constatent que les traitements combinant Ca et Mg ont des effets bénéfiques plus rapides sur les conifères que les traitements monoélément (Bonneau et al., 1997 ; Bonneau et Nys, 1997 ; Mohamed et al., 1993). Ces traitements combinés sont également plus favorables à long-terme à la croissance radiale des arbres (Gruat, 1995). Les concentrations en Al et Mn diminuent rapidement à court terme dans les aiguilles, tandis que les concentrations en Cu, Ca, Mg et Zn sont affectés sur une plus longue période (Tarabulla, 2000). Enfin la croissance des espèces réagit différemment aux amendements composites. Les hêtres et les épicéas ont une croissance limitée par les apports en N et P (Picard et al., 1999). Ainsi les épicéas présentent un gain de croissance de 20 % en présence d'un amendement NPKCa alors que les hêtres ne montrent qu'un gain de 11 %. Ceci n'est valable sur le long-terme que dans les stations présentant des carences nettes.

Enfin le développement de la strate herbacée est aussi fortement influencé par les opérations d'amendement. Des espèces neutrophiles à nitrophiles peuvent apparaître (Hallbacken et Zhang, 1997 ; Picard et al., 1993). Le fonctionnement de l'humus est amélioré par les apports de Ca, et la nutrition des plantes est ainsi améliorée. On passe parfois d'humus acides de type mor ou moder vers des humus de type mull acide et mull (Deleporte et Tillier, 1999 ; Kreutzer, 1995 ; Picard et al., 1993 ; Toutain et al., 1993). L'amélioration de l'activité biologique accélère la minéralisation et la libération d'azote rapidement assimilée par les herbacées (Picard et al., 1993).

La faune du sol est également affectée par l'amélioration de son habitat. Selon Deleporte (1993), on note des modifications (diversité et abondance) concernant les communautés, des changements dans les interactions entre les groupes biologiques, apparitions et disparitions d'espèces, une augmentation de la biomasse bactérienne et fongique (Bonneau et Nys, 1997 ; Huhta et al., 1983 ; Kreutzer, 1995;), une augmentation de la densité et du nombre d'individus et d'espèces de lombriciens (Bonneau et Nys, 1997 ; Deleporte, 1993 ; Deleporte et Tellier, 1999 ; Kreutzer, 1995 ; Robinson et al., 1992, 1996 ; Toutain et al, 1993), et une augmentation des macroarthropodes et des mollusques à test calcaire (Gardeufors, 1992 ; Geoffroy et Molfetas, 1983).

Les facteurs les plus importants permettant de définir la qualité des eaux nécessaire à la vie des organismes aquatiques sont les concentrations en phosphore, le pH et les concentrations

en Al et Ca. Un amendement calcique intervient sur les 3 derniers paramètres et tend à favoriser l'amélioration de l'habitat aquatique. En cas de succès, les truites montrent un meilleur taux de survie et de croissance (Traanen, 1997). L'amélioration des eaux en tête de bassin par amendement favorise également la qualité des lacs en aval, permettant ainsi une réintroduction rapide des poissons (Dalziel, 1994 ; Nyberg, 1998). L'amendement direct des lacs améliore l'abondance et la richesse en espèces du zooplancton (Ekstrom et Horstrom, 1995 ; Fjellheim et Raddum, 1995) et en crustacés (Ilvonen et al., 1995 ; Nyberg, 1998). Inversement, il banalise la faune benthique et induit parfois des périodes d'anoxie. On peut également assister à la destruction de peuplements de sphaignes dans les zones tourbeuses, et nous voyons ici que des opérations d'amendement mal conduites sont néfastes à la biodiversité et à la pérennité d'habitats particuliers (Traanen, 1997). L'aménagement des zones de fraie des ruisseaux et lacs pour permettre la recolonisation des différentes espèces est également nécessaire (Fjellheim et Raddum, 1995).

## 2.2 Objectifs et originalité de l'approche

Une opération d'amendement présente à la fois des objectifs appliqués et fondamentaux. Les **objectifs appliqués** sont :

- la resaturation du complexe d'échange des sols en nutriments Ca et Mg, afin de permettre à la végétation de s'approvisionner correctement dans les sols, sans stress nutritionnel et carence.
- la neutralisation de l'acidité des solutions des sols et des ruisseaux.
- la restauration forcée de la qualité des eaux et de la biodiversité aquatique perdue au cours des périodes d'acidification.

Les **objectifs scientifiques fondamentaux** sont la compréhension du chemin et des temps de transfert de l'eau et des éléments minéraux de la surface du sol à l'exutoire du bassin versant. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter au produit apporté un traceur hydrologique, le chlore et des traceurs isotopiques ($^{26}Mg$, $^{87}Sr$ et $^{34}S$). Le calcium et les sulfates seront également utilisés pour caractériser certains aspects de la dynamique hydrochimique des sites d'études. Cette approche d'amendement de bassins versants forestiers en montagne, bien que déjà pratiquée à grande échelle dans plusieurs pays de l'hémisphère nord, est une première en France. Jusqu'ici les essais d'amendement étaient situés à l'échelle de la parcelle forestière, et non à l'échelle du bassin versant. De plus le suivi couplé de la qualité des eaux, des sols et des organismes vivants (végétation, organismes aquatiques), suite à l'amendement, réalisée par plusieurs organismes de recherches dans le cadre de ce projet, est une approche rare et originale.

## 2.3 Matériels et Méthodes

### 2.3.1 Critères de sélection des sites amendés

Nous avons sélectionné plusieurs bassins versants situés dans les forêts domaniales du Val de Senones et de Cornimont pour recevoir les amendements calcaires parce qu'ils répondent à plusieurs critères d'acidification et d'appauvrissement minéral :

- ils sont situés sur des roches pauvres en minéraux altérables avec CaO + MgO < 1,5 % (Bonneau et Fichter, 1991), que ce soit pour le granite du Ventron (CaO + MgO = 1,4 %) à Cornimont ou le grès vosgien (CaO + MgO = 0,37 %) dans le Val de Senones. L'altération des roches n'est susceptible de libérer que très peu d'éléments vers les sols, limitant fortement les nutriments disponibles pour l'ensemble des organismes vivants.

- les peuplements sont sujets à des taux de défoliations et de jaunissement des peuplements importants (Landmann et al., 1998b ), traduisant les fortes carences magnésiennes de la végétation. Les sites de la Basse des Escaliers (BE), du Gentil Sapin (GS) et de la Courbeligne (CL) présentent des taux de défoliation forts sur la moitié supérieure des bassins versants, et des taux de jaunissement moyens (25-50 % du feuillage) sur l'ensemble des bassins versants (Thomas, 1994). De plus le site BE a été fortement touché par la tempête de 1999 et les parasites de type Scolytes (*Ips typographus* L.). Les sites de Cornimont présentent également des taux de défoliation important (20%) pour les placettes de sapins et de hêtres (Nys et al., 2004). Les taux de jaunissement associés touchent 10 à 25 % du feuillage.

- des rapports Ca/Al et Mg/Al dans les horizons organiques sous résineux et dans les horizons minéraux sont largement inférieurs aux seuils critiques cités dans la littérature (Bonneau et al., 1992). Ces rapports sont inférieurs à 0,02 pour Ca/Al et Mg/Al dans les 30 premiers cm des 12 sols analysés à Cornimont. Les 12 sols du Val de Senones présentent quant à eux des rapports inférieurs à 0,06 pour Ca/Al et 0,03 pour Mg/Al.

- les aiguilles de l'année sont pauvres en Mg (<1,2 g/kg) (Bonneau, 1993). Pour les aiguilles de l'année échantillonnées dans le Val de Senones avant amendement, les concentrations en Mg sont inférieures à 0,7 g/kg pour les épicéas, inférieures à 1 pour les sapins. Les mêmes concentrations moyennes ont été trouvées à Cornimont pour les mêmes espèces. Pour ces

sites, les analyses foliaires réalisées sur des feuilles de hêtre montrent également des concentrations en Mg très faibles (inférieure à 0,5 g/kg).

- ils ont des sources historiquement acides. Il a été démontré dans la première partie de ce travail que les sites du Val de Senones (BE), étudiés depuis très longtemps (Nisbet, 1958) présentaient actuellement une acidification des eaux importante (perte d'une unité pH) et une déminéralisation marquée (concentrations en Ca et Mg en baisse de 30 %) par rapport à la situation d'il y a 50 ans. Les ruisseaux WS et LF ont été étudiés par Guérold et al. (1997) et dans le cadre de notre étude depuis début 2002. Ces ruisseaux présentent des pH stabilisés depuis quelques années, mais toujours acides (< 5) ainsi que des concentrations en Ca (< 1 $mg.L^{-1}$) et Mg (< 0,3 $mg.L^{-1}$) très faibles.

Différents critères techniques entrent en lignes de compte pour la sélection de ces sites. La taille des bassins versants amendés était inférieure à 130 hectares pour des raisons de coût d'épandages. En effet ces opérations d'amendement en forêt sont encore peu courantes en France, d'autant plus en zone montagneuse. Les coûts sont donc encore élevés (300 à 400 € /ha) et nécessitent de cibler des bassins versants de tailles moyennes avant de réaliser ces opérations à plus petite échelle. Enfin, il fallait trouver des bassins versants témoins, comparables en terme de couverture forestière, de géologie, de pédologie et d'hydrochimie afin de pourvoir différencier correctement les effets propres à l'amendement des changements naturels.

### 2.3.2 Caractéristiques environnementales

#### a) Val de Senones : Vosges gréseuses

Trois bassins versants forestiers parallèles tous situés sous une même ligne de crête ont été sélectionnés, équipés et étudiés dans le cadre de l'opération d'amendement pilote :

- la Basse des Escaliers (BE). Ce bassin versant s'étend sur 123 ha et son altitude moyenne est de 829 m. Il a été choisi pour l'opération d'amendement calcomagnésien. Il est couvert à 57 % de chaumes et à 43 % de forêts. La forêt actuelle est un mélange de conifères (*Abies alba* Mill., *Picea abies* L. ; 0-180 ans) et de hêtres (*Fagus sylvatica* L.; 0-30 ans). 30 % du couvert forestier résineux a subit des dégâts majeurs pendant la tempête de 1999. Une zone humide restreinte est située sur un replat à l'aval du bassin. Il a été équipé de lysimètres destinés à recueillir les eaux des sols à différentes niveau après amendement.

- la Basse de la Courbeligne (CL) Ce bassin versant s'étend sur 200,3 ha et son altitude moyenne est de 755 m. Il constitue le premier bassin versant témoin. Son ruisseau servira de témoin hydrochimique non-traité. Il est couvert à 39 % de chaumes et à 61 % de forêts. La forêt actuelle est un mélange de conifères (*Abies alba* Mill., *Picea abies* L. ; 0-180 ans) et de hêtres (*Fagus sylvatica* L.; 90-120 ans). 30 % du couvert forestier résineux a subi des dégâts majeurs et 5 % des dégâts mineurs pendant la tempête de 1999.

- la Basse du Gentil Sapin (GS). Ce bassin versant mesure 222,2 ha et son altitude moyenne est de 786 m. Il constitue le second bassin témoin. Les solutions de sols collectées serviront de témoin hydrochimique non-traité. Il est couvert à 48 % de chaumes et à 52 % de forêts. La forêt actuelle est un mélange de conifères (*Abies alba* Mill., *Picea abies* L. ; 0-180 ans). 16 % du couvert forestier résineux a subit d'important dégâts pendant la tempête de 1999. Une zone humide importante est située à mis pente. Le ruisseau de ce bassin versant n'a pu être utilisé comme témoin dans la suite de cette étude en raison d'une faille géologique le recoupant le ce qui entraîne un bilan hydrologique et hydrochimique très différent de ceux de BE et CL.

Les coordonnées des exutoires de ces bassins sont respectivement N48°27'58.4'' / E007°05'46.9'' pour BE, N48°26'23.8'' / E007°03'53.9'' pour CL et N48°27'08.2'' / E007°04'49.5'' pour GS.

La figure 2.1 présente les équipements des différents sites et la délimitation des zones humides temporaires et permanentes. On note l'absence de zone humide permanente pour le bassin versant CL, une zone humide permanente restreinte pour BE, et des zones humides temporaires et permanentes étendues pour le bassin GS. Ceci est lié à la présence d'un replat très marqué pour le bassin GS et absent ou faiblement marqué pour CL et BE. On note également des pentes croissantes entre BE, GS et CL.

Le substrat géologique des trois bassins versants est le grès vosgien (figure 2.2). Néanmoins, la limite inférieure des bassins versants CL et GS est très proche de la limite géologique avec les grès de Senones (Figure 2.2). On note la présence résiduelle de conglomérat principal sur les sommets, et dépôts morainiques et amoncellements de blocs quaternaires sur les replats.

Les sols des bassins versants BE, CL et GS ont été cartographiés à l'échelle du 1/10000 et leur distribution spatiale a été analysée par Nys et al. (2004), Party (2002) et Thomas et al. (1998). La synthèse de ces travaux pédologiques est présentée figure 2.3. Ce sont des sols très acides à dominante podzolique sur l'ensemble de la zone. Ils varient entre des Rankosols et Podzosols humiques sur les sommets et les hauts de pentes, aux Podzosols ocriques et humiques en exposition sud et ocriques en exposition nord. Des tourbières à sphaignes ou des sols à gley humiques sont également présentes dans les zones humides de BE et GS. La séquence pédogénétique est également très influencée par les pentes et l'exposition des versants. Les sols ont été prélevés dans 7 fosses creusées dans chacun des bassins versants BE et GS (Nys et al., 2004). Les paramètres chimiques des horizons organiques et minéraux des sols de BE et GS avant amendement sont résumés dans le tableau 2.1. Ce sont des sols très sableux, acides et riches en aluminium, très désaturés en bases. Les rapports C/N sont proches de 20. Les sols des sites GS et BE sont comparables. On note juste une acidité significativement moins importante pour GS (pH, $H^+_{cohex}$, $Al_{cohex}$).

Enfin, la figure 2.4 met en évidence l'importance des zones de landes sur les crêtes sur les trois bassins versants, ainsi que les forts taux de dégâts constaté sur les 3 sites par l'ONF suite à la tempête de 1999. Ces landes sont artificielles et totalement liées à l'activité humaine.

Les travaux de Nys et al. (2004) ont mis en évidence la présence de 4 types de sites différenciés sur les bassins versants du Val de Senones :

- **Les enclos** sont caractérisés par une végétation arbustive très importante (recouvrement compris entre 35 et 70 %). Les espèces qui se sont développées sont surtout des ligneux : la callune (*Calluna vulgaris* L.), le sorbier des oiseleurs (*Sorbus aucuparia* L.), le Saule marsault (*Salix capraea* L.), le hêtre (*Fagus sylvatica* L.), le sapin (*Abies alba* Mill), la ronce (*Rubus* gr. *fruticosus* L.). On trouve également le Laurier de St Antoine (*Epilobium angustifolium* L.), espèce très abroutie par le Cerf,

- **les pelouses** hors enclos où la plupart des espèces sont totalement dominées par le pâturage du Cerf. Elles se présentent en général comme des tapis herbeux dominé par la canche (*Deschampsia flexuosa* L.) et comprenant également de la callune (*Calluna vulgaris* L.) et de la myrtille (*Vaccinium myrtillus* L.) surabrouties, un peu de fougère (*Dryopteris carthusiana* Vill.), du gaillet des rochers (*Galium saxatile* L.), de la laîche à pilules (*Carex pilulifera* L.) et deux luzules (*Luzula luzuloides* Lam. et *Luzula sylvatica* Huds.)

- **les forêts** : elles ont en commun plusieurs espèces que l'on n'a trouvé que dans ces formations : la fougère aigle (*Pteridium aquilinum* L.), l'oxalis petite oseille (*Oxalis acetosella* L.), le maïanthème (*Maianthemum bifolium* L.) et les lycopodes (*Huperzia selago* L., *Lycopodium annotinum*).

- les forêts d'épicéa : il s'agit de peuplements très clairs, très ouverts, où alternent en général fourrés denses et "pelouses" dominées par les "graminoïdes" : agrostide (*Agrostis* sp.), canche flexueuse (*Deschampsia flexuosa*), molinie (*Molinia coerulea*), luzule blanchâtre (*Luzula luzuloides*), grande luzule (*Luzula* sylvatica) ainsi que le jonc diffus (*Juncus effusus* ).

- les forêts de sapin : peuplements assez clairs à base de sapin, où le hêtre est aussi présent en strate arborescente. Ces deux espèces sont également présentes dans la strate herbacée sous forme de plantules. Si l'on excepte le Polytric (*Polytrichum formosum* Hedw.) et le Dicranum (*Dicranum scoparium* Hedw.), c'est surtout là également que les mousses et les hépatiques se rencontrent.

| | BE | | | | | | GS | | | | | | comparaison des sites | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Horizon organique | | | Horizon minéral | | | Horizon organique | | | Horizon minéral | | | Horizon organique | | | Horizon minéral | | |
| | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | test | probabilité | tendance | test | probabilité | tendance |
| Argile (g/kg) | 14 | 68 | 29 | 18 | 96 | 21 | 14 | 64 | 25 | 18 | 85 | 44 | a | ns | - | b | ns | - |
| Limons fins (g/kg) | 14 | 75 | 25 | 18 | 84 | 34 | 14 | 67 | 22 | 18 | 78 | 33 | a | ns | - | a | ns | - |
| Limons grossiers (g/kg) | 14 | 41 | 16 | 18 | 44 | 23 | 14 | 49 | 14 | 18 | 52 | 14 | a | ns | - | a | ns | - |
| Sables fins (g/kg) | 14 | 146 | 36 | 18 | 149 | 39 | 14 | 189 | 56 | 18 | 179 | 38 | a | ** | GS>BE | a | ns | - |
| Sables grossiers (g/kg) | 14 | 670 | 79 | 18 | 627 | 82 | 14 | 632 | 82 | 18 | 606 | 89 | a | ns | - | a | ns | - |
| Densité terre fine | 14 | 1,07 | 0,29 | 18 | 1,32 | 0,33 | 14 | 1,13 | 0,19 | 18 | 1,34 | 0,15 | a | ns | - | b | ns | - |
| pH eau | 14 | 4,13 | 0,65 | 18 | 4,17 | 0,33 | 14 | 4,15 | 0,67 | 18 | 4,33 | 0,40 | a | ns | - | b | * | GS>BE |
| pH KCl | 14 | 3,05 | 0,55 | 18 | 3,34 | 0,22 | 14 | 3,01 | 0,45 | 18 | 3,43 | 0,18 | a | ns | - | b | ns | - |
| C/N | 14 | 22,9 | 2,3 | 18 | 22,2 | 2,4 | 14 | 22,7 | 3,3 | 18 | 23,4 | 4,1 | a | ns | - | b | ns | - |
| ECEC cohex (mmol+/kg) | 14 | 4,41 | 1,42 | 18 | 4,61 | 1,81 | 14 | 3,72 | 1,53 | 18 | 2,75 | 1,40 | a | ns | - | a | *** | GS<BE |
| H+ cohex (mmol+/kg) | 14 | 1,06 | 0,25 | 18 | 0,36 | 0,26 | 14 | 1,09 | 0,46 | 18 | 0,28 | 0,20 | a | ns | - | a | ns | - |
| Al cohex (mmol+/kg | 14 | 0,26 | 1,53 | 18 | 3,82 | 1,29 | 14 | 2,51 | 1,40 | 18 | 2,64 | 1,51 | a | ns | - | a | ** | GS<BE |
| Ca cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,37 | 0,15 | 18 | 0,09 | 0,05 | 14 | 0,24 | 0,13 | 18 | 0,05 | 0,02 | b | ns | - | b | ** | GS<BE |
| Mg cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,08 | 0,02 | 18 | 0,03 | 0,01 | 14 | 0,07 | 0,03 | 18 | 0,02 | 0,01 | a | ns | - | b | ** | GS<BE |
| K cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,05 | 0,01 | 18 | 0,04 | 0,02 | 14 | 0,06 | 0,01 | 18 | 0,04 | 0,01 | a | ns | - | a | ns | - |
| Na cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,02 | 0,01 | 18 | 0,01 | 0,01 | 14 | 0,02 | 0,01 | 18 | 0,01 | 0,00 | b | ns | - | b | ns | - |
| Mn cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,01 | 0,00 | 18 | 0,01 | 0,00 | 14 | 0,01 | 0,00 | 18 | 0,01 | 0,00 | b | ns | - | b | ns | - |

Tableau 2.1 Principaux paramètres des horizons organiques et éluviaux (CAo et E jusqu'à -30 cm) et les horizons minéraux d'accumulation (BHV et Bs jusqu'à -75 cm) des sols du bassin versant amendé (BE) et du bassin témoin (GS) avant l'opération de chaulage. Les ions échangeables ont été extraits à la cobaltihexamine (1M). CEC = capacité d'échange cationique. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

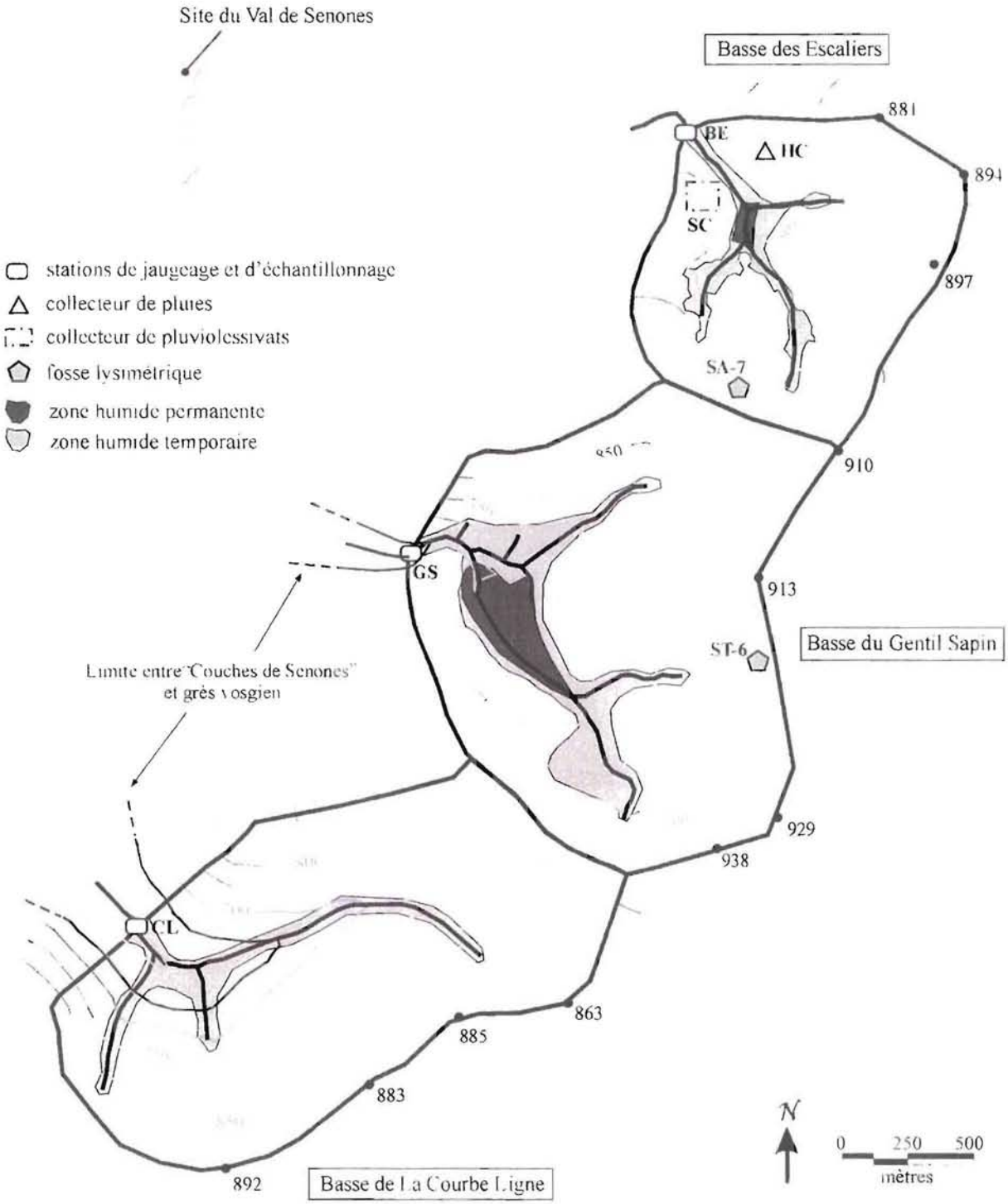



Figure 2.1 Présentation géographique et équipements des 3 bassins versants du Val de Senones : BE (amendé), GS et CL (témoins). Points culminants, topographie (équidistance = 50 m), zones humides permanentes et maximales, limites entre les Couches de Senones et le grès vosgien à 650 m d'altitude, collecteur de pluies et de pluviolessivats, fosses lysimétriques, et stations d'acquisitions des débits et/ou des concentrations des ruisseaux.

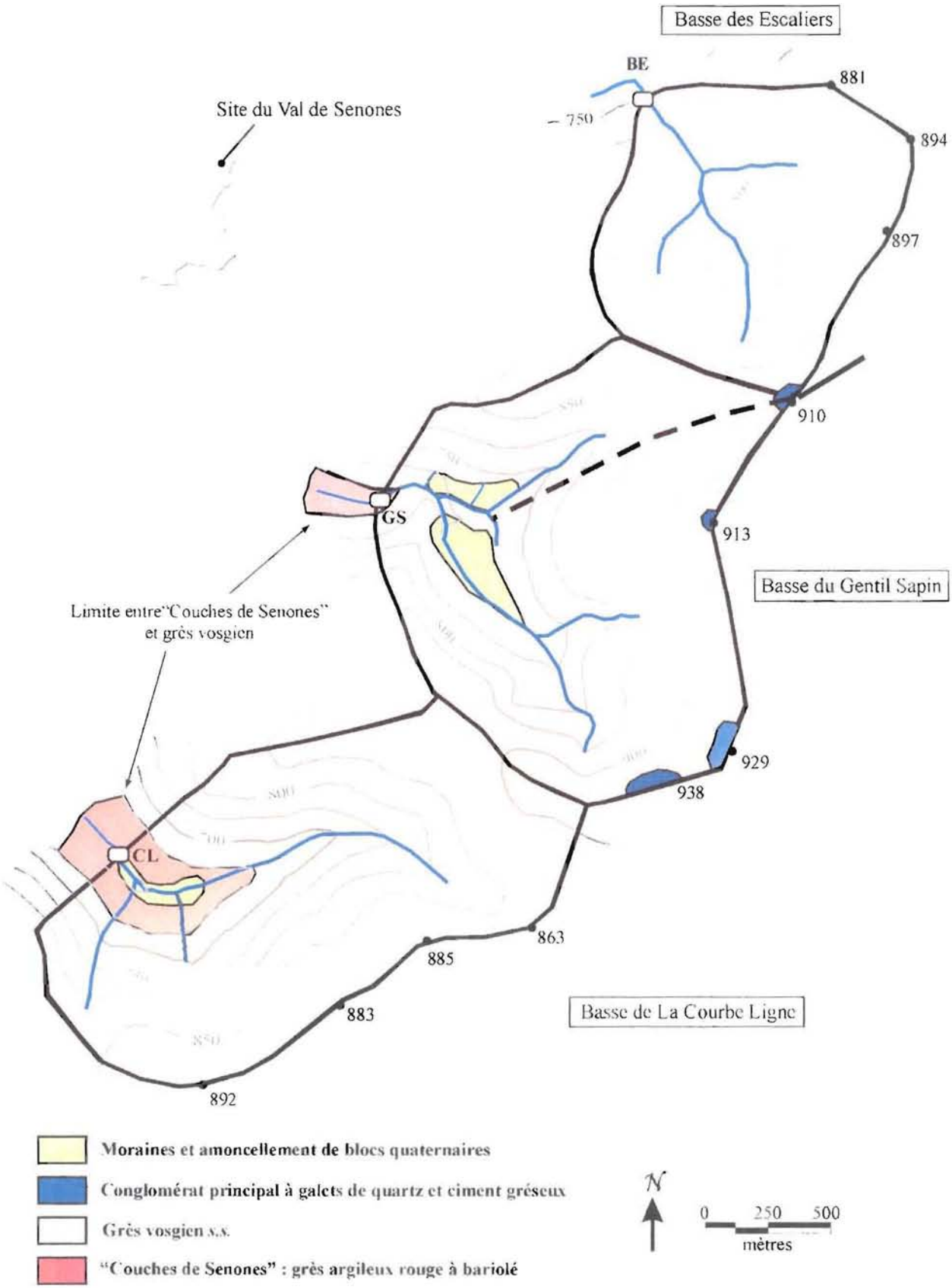



Figure 2.2 Carte géologique des 3 bassins versants du Val de Senones (CL, GS et BE). Equidistance = 50 m (d'après la carte géologique de CIREY-SUR-VEZOUZE au 1/50000$^{ème}$).

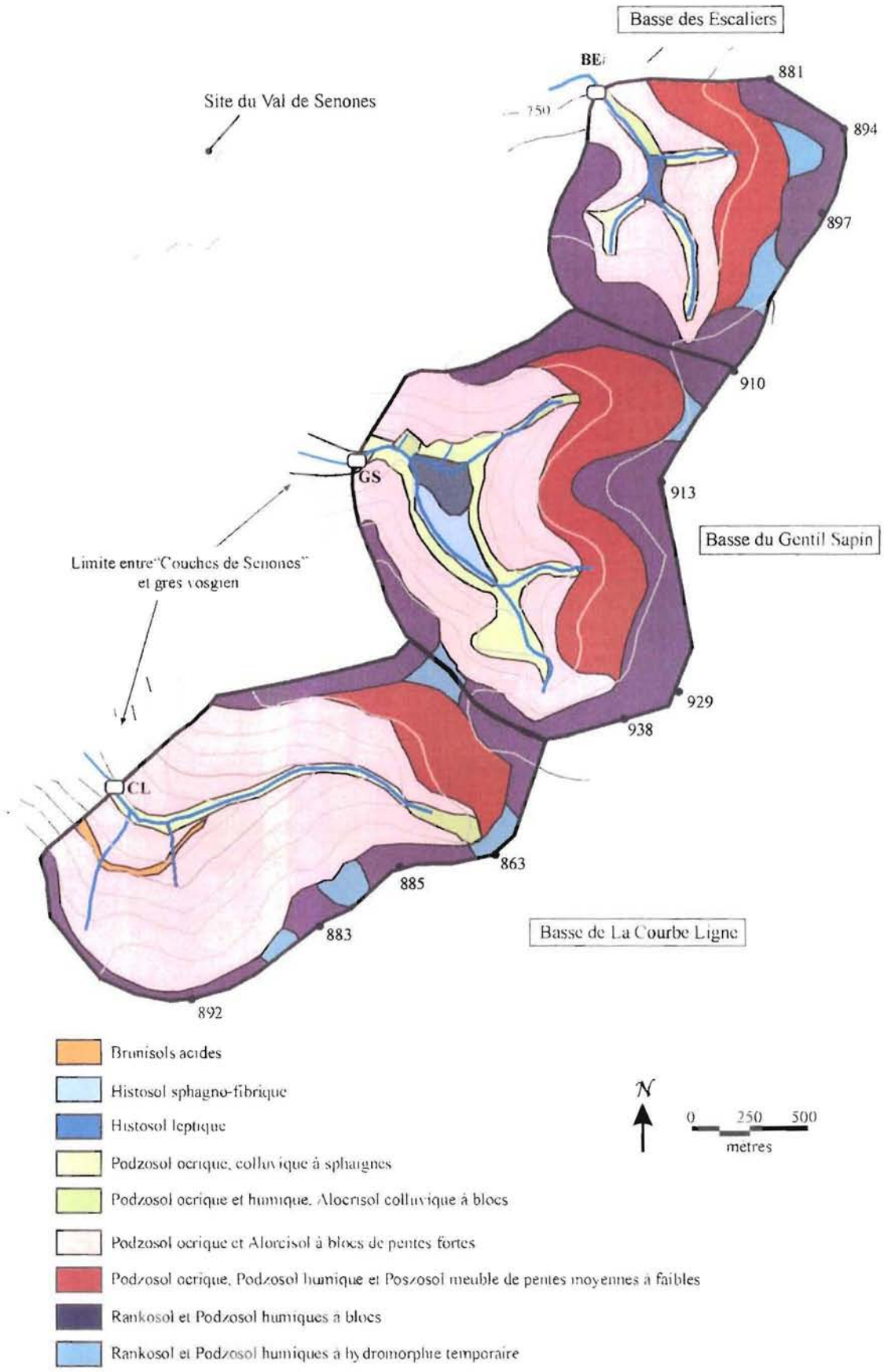



Figure 2.3 Carte pédologique des 3 bassins versants du Val de Senones (CL, GS et BE). Equidistance = 50 m (Party, 2002 ; Thomas, 1994).

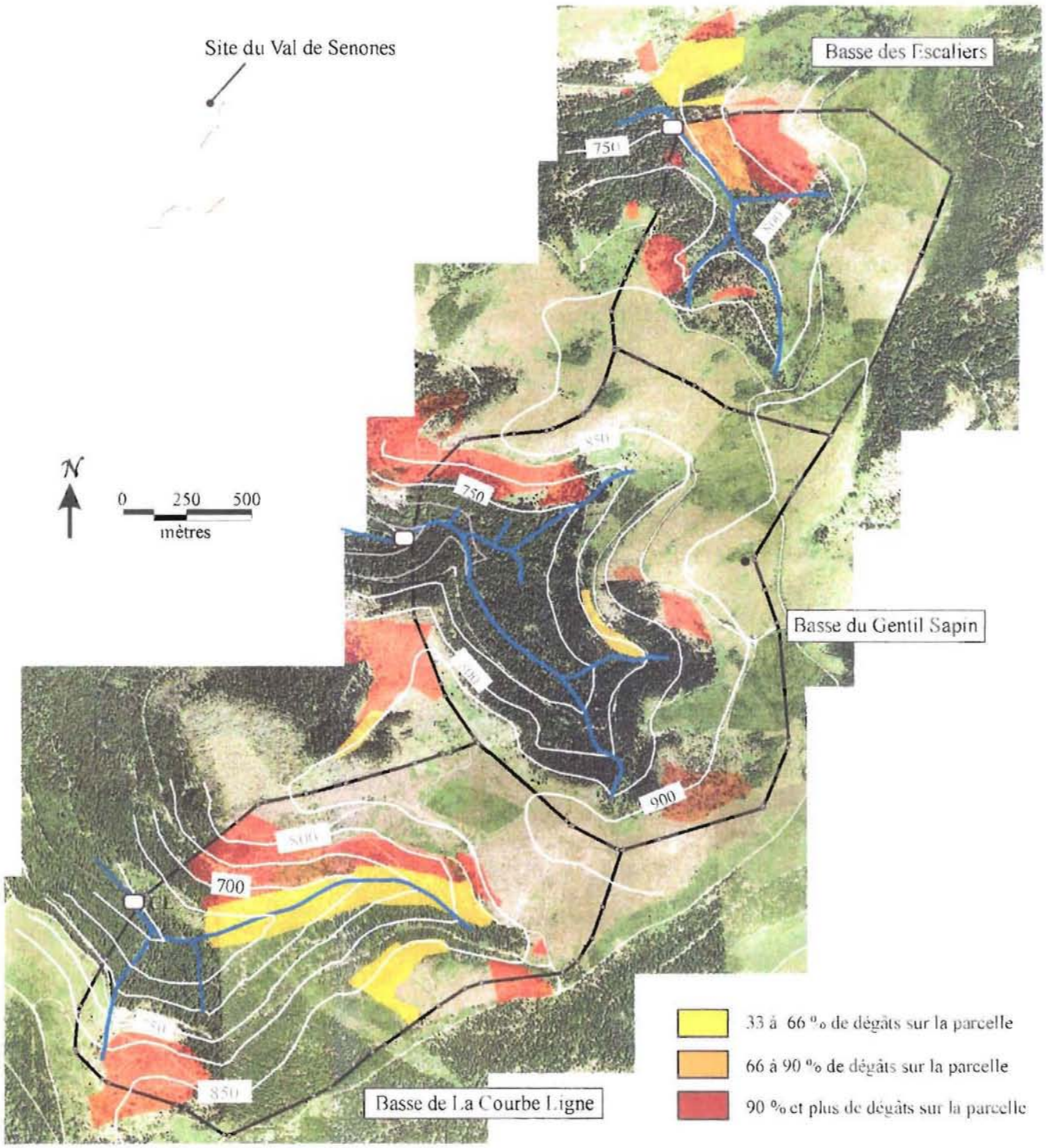



Figure 2.4 Carte de la couverture forestière (photos aériennes de l'IGN d'après PhotoExploreur) des 3 bassins versants du Val de Senones (BE, GS et CL) avec les pourcentages de dégâts sur les parcelles forestières suite à la tempête de décembre 1999 (données de l'agence ONF de Saint-Dié-des-Vosges). Equidistance = 50 m

### b. Cornimont : Vosges cristallines

Deux bassins versants ont été sélectionnés, l'un pour être amendé, l'autre pour servir de témoin :

- la Goutte du Longfoigneux (LF). Ce bassin versant s'étend sur 124 ha et son altitude moyenne est de 861 m. C'est le bassin versant choisi pour être amendé. Trois points de prélèvements sont réalisés le long du ruisseau : LF haut (951 m), LF centre (741 m) et LF bas (618 m). Il est couvert à 95 % de forêts. La forêt actuelle est un mélange de conifères (*Abies alba, Picea abies*) et de hêtres (*Fagus sylvatica*). Une zone humide restreinte est située à l'amont du bassin.

- le Rau de Wassongoutte (WS). Ce bassin versant témoin s'étend sur 124 ha et son altitude moyenne est de 895 m. Son ruisseau servira de témoin hydrochimique non-traité. Il est couvert à 96 % de forêts. La forêt actuelle est un mélange de conifères (*Abies alba., Picea abies*) et de hêtraies (*Fagus sylvatica*). Une zone humide restreinte est située à l'aval du bassin.

Les coordonnées des points de collecte des eaux de ruisseau de ces bassins sont respectivement N47°57'58.2'' / E006°51'54.8'' pour LF-bas, N47°57'44.8'' / E006°52'10.0'' pour LF centre, N47°57'23.1'' / E006°52'36.9'' pour LF haut et N47°58'24.4'' / E006°53'13.7'' pour WS.

La figure 2.5 présente les équipements des différents sites et la délimitation des zones humides temporaires et permanentes. On note que ces zones humides sont plus vastes pour le bassin versant LF que pour WS. De plus la zone humide de LF est située plus en amont que celle de WS. Les pentes des versants sont identiques pour les deux sites. Le substrat géologique des deux bassins est le granite du Ventron de type II (figure 2.6). Celui-ci est riche en plagioclases, biotite et parfois cordiérite (CaO (1,2 %), MgO (0,9 %), $Na_2O$(3,7 %), et $K_2O$ (5,4 %) et $SiO_2$ (72,3 %)). On note la présence de formations glaciaires résiduelles d'âge Würm à l'aval du bassin amendé LF.
Les sols des bassins versants LF et WS ont été cartographiés à l'échelle du 1/10000 et analysés (Party, 2002 ; Nys et al., 2004). Ces travaux sont présentés figure 2.7. Les sols sont très acides et à dominante podzolique sur l'ensemble des bassins versants. Ils varient entre des Rankosols et Podzosols humiques sur les sommets et les hauts de pentes, aux Podzosols ocrique et humique sur les pentes. Les zones influencées par les zones humides et

permanentes sont principalement caractérisées par des Histosols et des Colluviosols. Les sols ont été prélevés dans 7 fosses pour chacun des bassins versants LF et WS. Les paramètres chimiques des horizons organiques et minéraux des sols de LF et WS avant amendement sont résumés par le tableau 2.2. Comme pour les sols sur grès vosgien, ces sites sont très sableux, acides et riches en aluminium, très désaturés en bases. On note tout de même un enrichissement des horizons de surface en argile et limon fins par rapport aux horizons profonds. Les rapports C/N sont également proches de 20. Les pH sont légèrement moins acides que sur grès, et les concentrations en aluminium total beaucoup plus élevées. Les sols des sites amendés LF et témoins WS sont comparables. On note juste une différence de texture avec des sols plus sableux et des concentrations en Ca plus importantes dans le bassin versant témoin WS.

Enfin, la figure 2.8 met en évidence une couverture forestière totale des deux bassins versants, et les dégâts quasi inexistants constatés sur les 2 sites par l'ONF suite à la tempête de 1999. D'après Nys et al. (2004), on distingue en effet facilement trois groupes de peuplements :

- des sapinières plus ou moins mêlées de hêtre, à basse altitude ;

- des sapinières à hêtres plutôt jeunes et denses à adultes

- les peuplements les plus élevés en altitude sont composés d'une vieille sapinière et d'un mélange sapin/hêtre/épicéa. Ces peuplement, dont la végétation de fond est semblable à celle des autres placettes (pour les principales : polytric, myrtille, grande luzule, luzule blanchâtre, fougères, canche flexueuse, jeunes hêtres et jeunes sapins), se distinguent par la présence du Sceau de Salomon de montagne (*Poligonatum multiflorum* L.), de jonc (*Juncus effusus* L.), du Maïanthème (*Maianthemum bifolium* L.), de la grande fétuque (*Festuca altissima* All.), du framboisier (*Rubus idaeus* L.) et du gaillet des rochers (*Galium saxatile*).

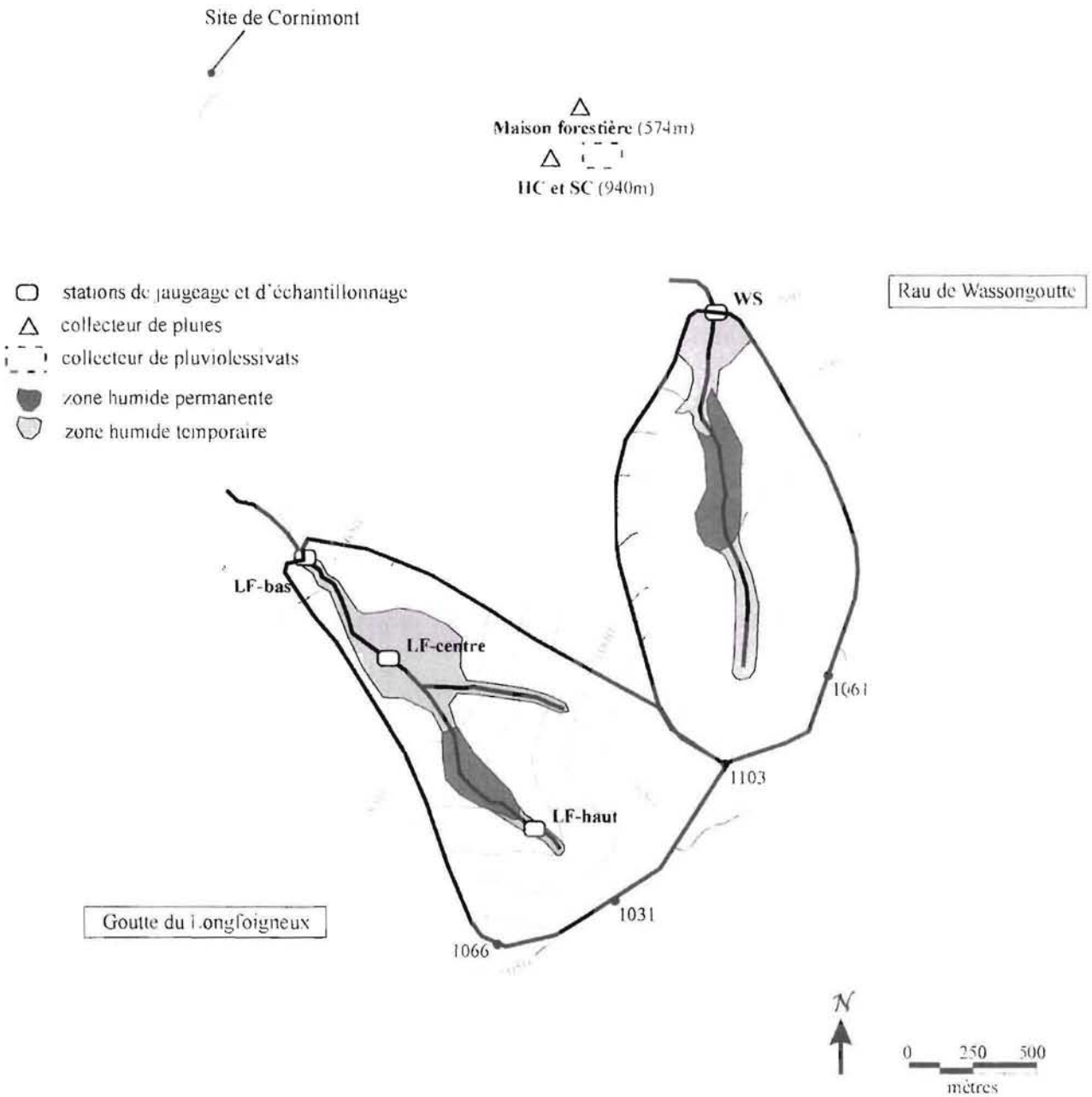



Figure 2.5 Présentation géographique et équipements des 2 bassins versants de Cornimont : LF-haut, LF-centre et LF-bas (amendé), WS (témoin). Points culminants, topographie (équidistance = 50 m), zones humides permanentes et maximales, collecteurs de pluies et de pluviolessivats et stations d'acquisitions des débits et/ou des concentrations des ruisseaux.

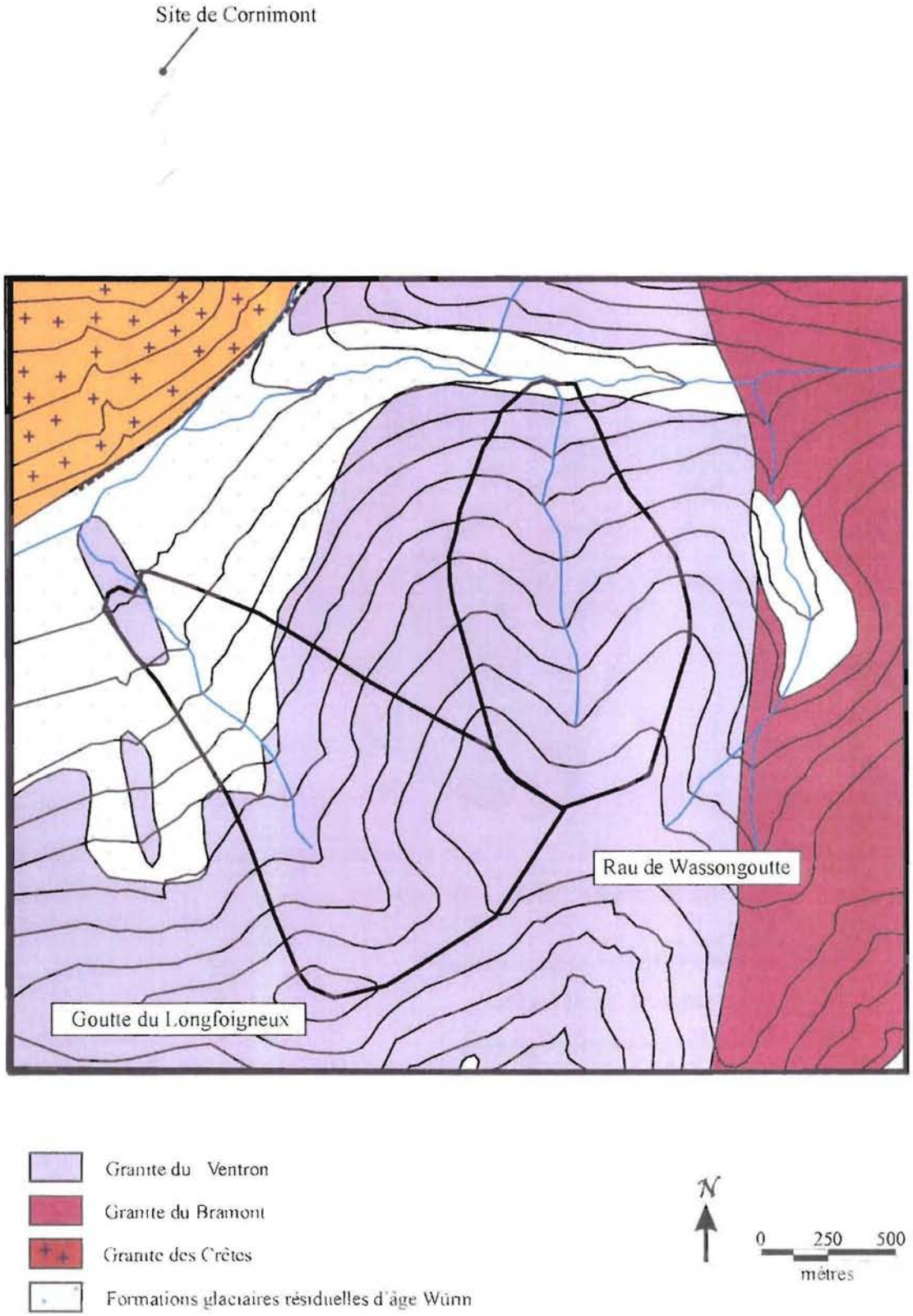



Figure 2.6 Carte géologique des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (d'après la carte géologique de MUNSTER au 1/50000ème).

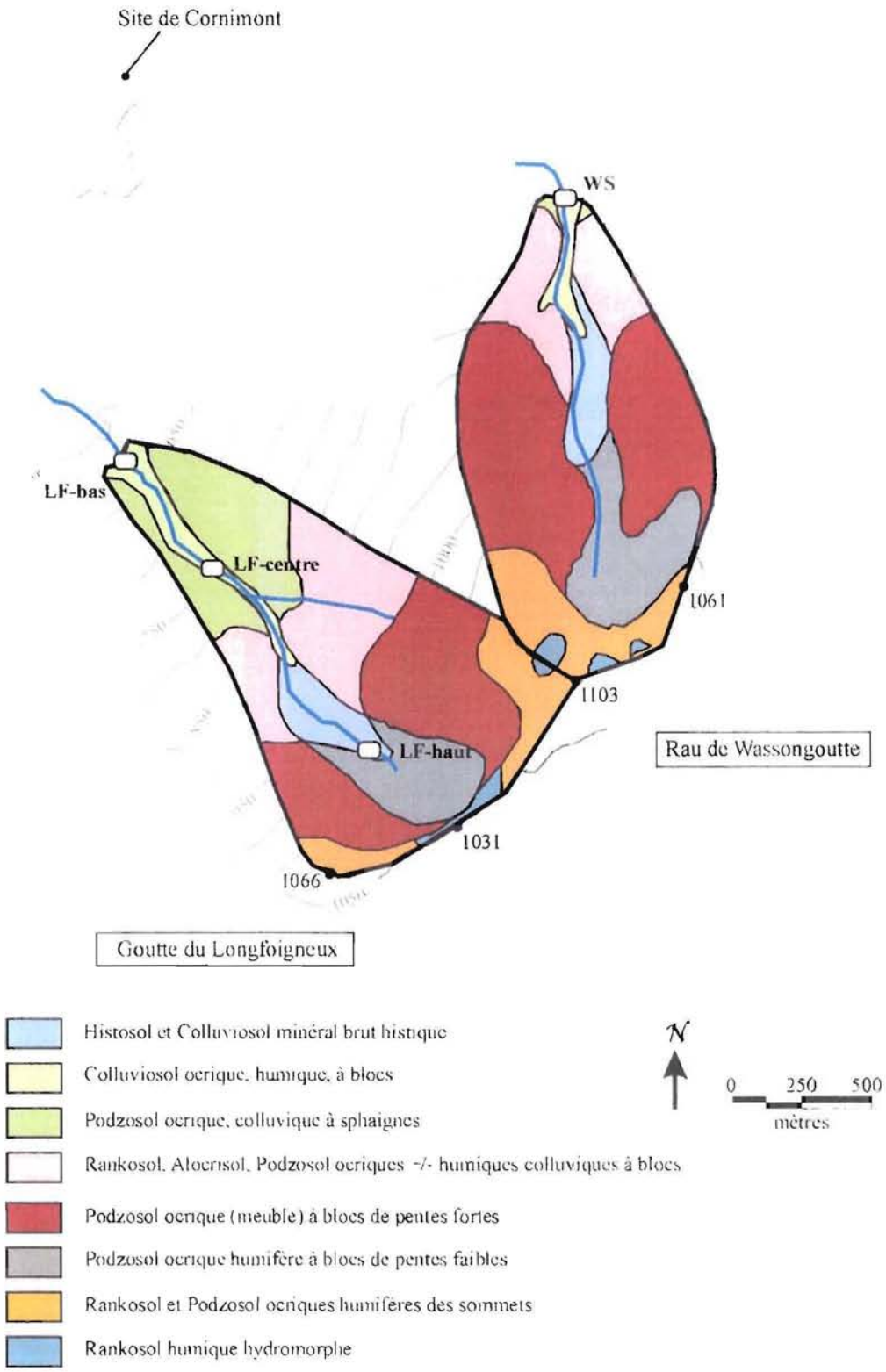



Figure 2.7 Carte pédologique des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (Party , 2002).

SCD UHP NANCY 1
Sciences
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

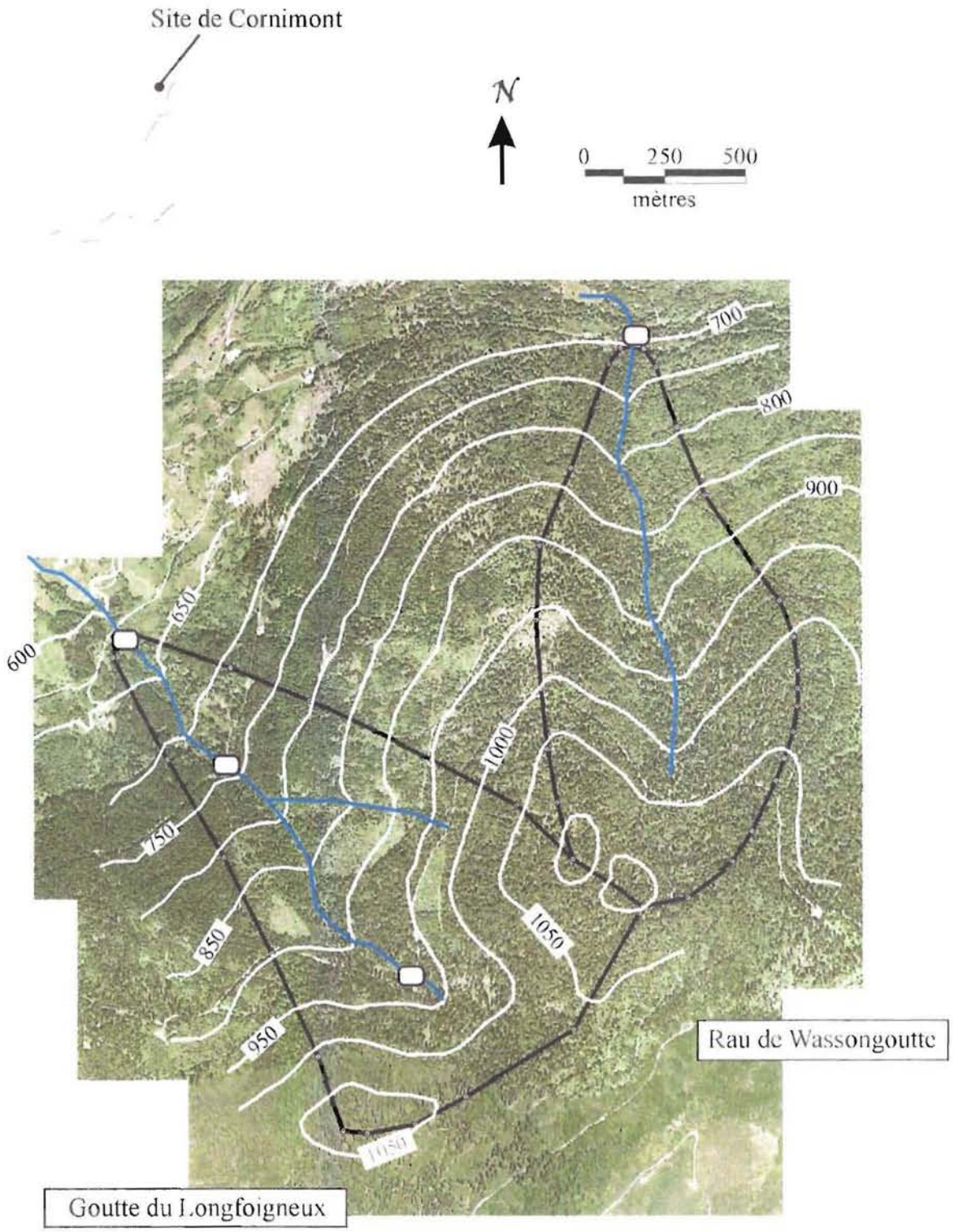



Figure 2.8 Couverture forestière des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (photos aériennes de l'IGN d'après PhotoExploreur).

| | LF | | | | | | WS | | | | | | comparaison des sites | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Horizon organique | | | Horizon minéral | | | Horizon organique | | | Horizon minéral | | | Horizon organique | | | Horizon minéral | | |
| | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | n | moyenne | écart-type | test | probabilité | tendance | test | probabilité | tendance |
| Argile (g/kg) | 14 | 119 | 48 | 18 | 97 | 31 | 14 | 115 | 33 | 18 | 80 | 27 | b | ns | - | a | ns | - |
| Limons fins (g/kg) | 14 | 120 | 51 | 18 | 142 | 41 | 14 | 111 | 24 | 18 | 92 | 26 | b | ns | - | b | ** | LF>WS |
| Limons grossiers (g/kg) | 14 | 67 | 28 | 18 | 71 | 13 | 14 | 53 | 17 | 18 | 51 | 18 | a | ns | - | a | *** | LF>WS |
| Sables fins (g/kg) | 14 | 134 | 51 | 18 | 139 | 43 | 14 | 100 | 41 | 18 | 93 | 44 | b | ns | - | a | ** | LF>WS |
| Sables grossiers (g/kg) | 14 | 560 | 157 | 18 | 552 | 68 | 14 | 622 | 87 | 18 | 685 | 96 | a | ns | - | a | *** | LF<WS |
| Densité terre fine | 14 | 0,59 | 0,14 | 18 | 0,60 | 0,15 | 14 | 0,67 | 0,22 | 18 | 0,70 | 0,27 | b | ns | - | a | ns | - |
| pH eau | 14 | 4,05 | 0,14 | 18 | 4,42 | 0,06 | 14 | 4,22 | 0,45 | 18 | 4,58 | 0,28 | b | ns | - | a | ns | - |
| pH KCl | 14 | 3,46 | 0,06 | 18 | 3,94 | 0,14 | 14 | 3,45 | 0,19 | 18 | 3,92 | 0,14 | b | ns | - | a | ns | - |
| C/N | 14 | 19,3 | 2,2 | 18 | 24,0 | 1,9 | 14 | 20,5 | 3,1 | 18 | 25,1 | 4,1 | b | ns | - | b | ns | - |
| ECEC cohex (mmol+/kg) | 14 | 4,40 | 2,25 | 18 | 3,08 | 1,84 | 14 | 5,90 | 1,98 | 18 | 2,72 | 1,60 | a | ns | - | b | ns | - |
| H+ cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,36 | 0,34 | 18 | 0,14 | 0,23 | 14 | 0,48 | 0,33 | 18 | 0,14 | 0,14 | a | ns | - | b | ns | - |
| Al cohex (mmol+/kg | 14 | 3,90 | 1,75 | 18 | 2,76 | 1,16 | 14 | 4,80 | 1,29 | 18 | 2,51 | 1,30 | a | ns | - | b | ns | - |
| Ca cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,08 | 0,04 | 18 | 0,04 | 0,02 | 14 | 0,30 | 0,63 | 18 | 0,04 | 0,05 | b | ns | - | b | * | LF>WS |
| Mg cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,08 | 0,05 | 18 | 0,03 | 0,04 | 14 | 0,15 | 0,20 | 18 | 0,03 | 0,05 | b | ns | - | a | ns | - |
| K cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,10 | 0,05 | 18 | 0,05 | 0,05 | 14 | 0,12 | 0,07 | 18 | 0,04 | 0,05 | a | ns | - | b | ns | - |
| Na cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,04 | 0,01 | 18 | 0,03 | 0,02 | 14 | 0,04 | 0,02 | 18 | 0,04 | 0,05 | a | ns | - | b | ns | - |
| Mn cohex (mmol+/kg) | 14 | 0,02 | 0,01 | 18 | 0,01 | 0,00 | 14 | 0,02 | 0,01 | 18 | 0,01 | 0,00 | b | ns | - | b | ns | - |

Tableau 2.2 Principaux paramètres des horizons organiques et éluviaux (CAo et E jusqu'à -30 cm) et horizons minéraux d'accumulation (BHV et Bs jusqu'à -75 cm) des sols du bassin versant amendé (LF) et du bassin témoin (WS) avant l'opération de chaulage. Les ions échangeables ont été extraits à la cobaltihexamine (1M). CEC = capacité d'échange cationique. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.

### 2.3.3 Equipements et suivis de sites

#### a) Equipements

L'ensemble des localisation des installations sur les sites est résumé sur les figures 2.1 et 2.5 précédentes du paragraphe 2.3.2.

#### b) Prélèvements et analyses

**(i) précipitations**

Les hauteurs de pluie journalière ont été mesurées de janvier 2002 à décembre 2005 par des pluviomètres de type Météorologie Nationale pour les deux sites du Val de Senone. Le site du Donon se trouve à 800 m d'altitude à l'extrémité Nord de la ligne de crête qui forme l'armature des bassins versants à environ 5,8 km de BE. Le site de Moussey se situe à 450 m d'altitude à l'aval des bassins versants étudiés.

Pour les analyses chimiques, les pluies hors couvert (HCBE) ont été collectées deux fois par mois de décembre 2002 à décembre 2005 (n = 68) par un collecteur ouvert de 40 cm de haut et 30 cm de diamètre placé à l'exutoire de BE. Les apports annuels d'éléments déposés par les précipitations hors couvert ont été calculés en multipliant les concentrations mesurées par les précipitations moyennes mesurées à Moussey et au Donon. Les pluviolessivats (SC) ont été collectées par 3 collecteurs (du même type que ceux utilisés hors couvert) placés à proximité du pluviomètre hors couvert, sous un bosquet d'épicéa adulte suivant le transect : (1) contre le tronc, (2) sous la canopée dense et (3) dans l'ouverture à mi-distance entre les troncs de deux arbres. Les concentrations moyennes ont été obtenues par moyenne des concentrations mesurées dans les trois collecteurs.

Les pluies journalières ont été mesurées de novembre 2003 à décembre 2005 par des pluviomètres de même types sur les sites de Cornimont. Le pluviomètre se trouve à 570 m d'altitude à 0,8 km à l'ouest de l'exutoire du bassin versant amendé. Les pluies hors couvert (HC) ont également été collectés toutes les 3 semaines en vue d'analyse chimique par un pluviomètre situé sur le versant opposé à WS et LF (940 m) de décembre 2003 à décembre 2005 (n = 31). Le collecteur est identique à celui des sites du Val de Senones. Les apports annuels d'éléments déposés par les précipitations hors couvert ont été calculés en multipliant les concentrations mesurées par les précipitations moyennes mesurées à Cornimont. Les

pluviolessivats (SC) ont été collectées à la même fréquence par un pluviomètre placé à quelques mètres de HC, sous la canopée.

Les apports annuels sous couvert ont été calculés pour chaque période en multipliant les concentrations moyennes par les volumes moyens récoltés sous couvert par les trois pluviomètres. Les dépôts sous couvert ont été calculés en suivant la méthode de Ulrich (Ulrich, 1983) : la totalité de la différence entre les flux de N, S, Cl et Na dans les précipitations sous couvert et les précipitations hors couvert a été attribué au dépôt sec. Les dépôts secs de Ca, Mg et K ont été calculés en multipliant les dépôts secs de Na par le rapport des concentrations entre Ca, Mg ou K et Na dans les pluies. Ceci revient à considérer que les rapports de concentrations entre dépôts humides et dépôts secs sont identiques. A l'échelle du bassin versant, pour calculer le dépôt total d'éléments minéraux par les précipitations, nous avons multiplié le dépôt humide calculé par hectare par la superficie totale du bassin versant, et additionné le produit du dépôt sec par hectare par la surface forestière.

**(ii) solutions de sol**

Des lysimètres ont été installés sur la partie sommitale hors couvert du bassin versant amendé BE (SA-7) et du bassin versant témoin GS (ST-6), un an après l'amendement. Les collecteurs lysimétriques sont des tuyaux en PVC normal ou pression de 1,2 m de longueur, et 12 cm de diamètre, découpés en gouttière ouverte sur 1 m de longueur, et enfoncés à force dans le sol en place et parallèlement à la pente, à partir d'une large fosse dans les différents horizons, à -20 (horizon A1, x1), -40 (horizon E, x1), -70 (horizon Bs, x2), -140 (horizon C, x1) et -160 cm (horizon C/R, x1) pour ST6 et -15 (horizon A1, x2), -30 (horizon E, x2), -60 (horizon Bs, x2), -90 (horizon C, x1) et -140 cm (horizon C/R, x1) pour SA7. Après installation des lysimètres, la fosse est rebouchée en respectant l'ordre des horizons. Les eaux de drainage collectées par les gouttières sont conduites par des tuyaux en polyéthylène souple vers des bidons de prélèvement en polyéthylène haute densité placés dans un caisson accessible par une trappe. Les eaux lysimétriques ont été collectées après chaque épisode de pluie, d'octobre 2004 à octobre 2005 (n = 8 à 20 en fonction des profondeurs). Les flux drainés à partir des solutions de sols profondes ont été estimés en multipliant les flux de drainage totaux du ruisseau BE en 2004 et 2005 par les concentrations moyennes des solutions des horizons profonds du site témoin ST-6. Pour vérifier que les deux tubes en PVC normal et renforcé utilisés pour la conception des gouttières ne polluaient pas les eaux collectées, nous avons réalisé un test de lessivage. Les deux types de PVC ont été placés dans l'eau ultrapure pendant

1, 2, 4, 5 et 60 jours. Les teneurs en éléments chimiques dans les eaux ont ensuite été analysés afin de quantifier les échanges entre PVC et solution. Les échantillons lessivés pendant 60 jours ont étés à nouveau replacés 10 jours dans de l'eau ultrapure renouvelée. Les concentrations en Fe, Al, Si, Mg, Mn, Cl et P sont inférieures à 50 $\mu g.L^{-1}$ dans les eaux finales après 60+10 jours de contact. La figure 2.9 ci-dessous présente les tendances des concentrations en Ca, Na, K et $S\text{-}SO_4$.

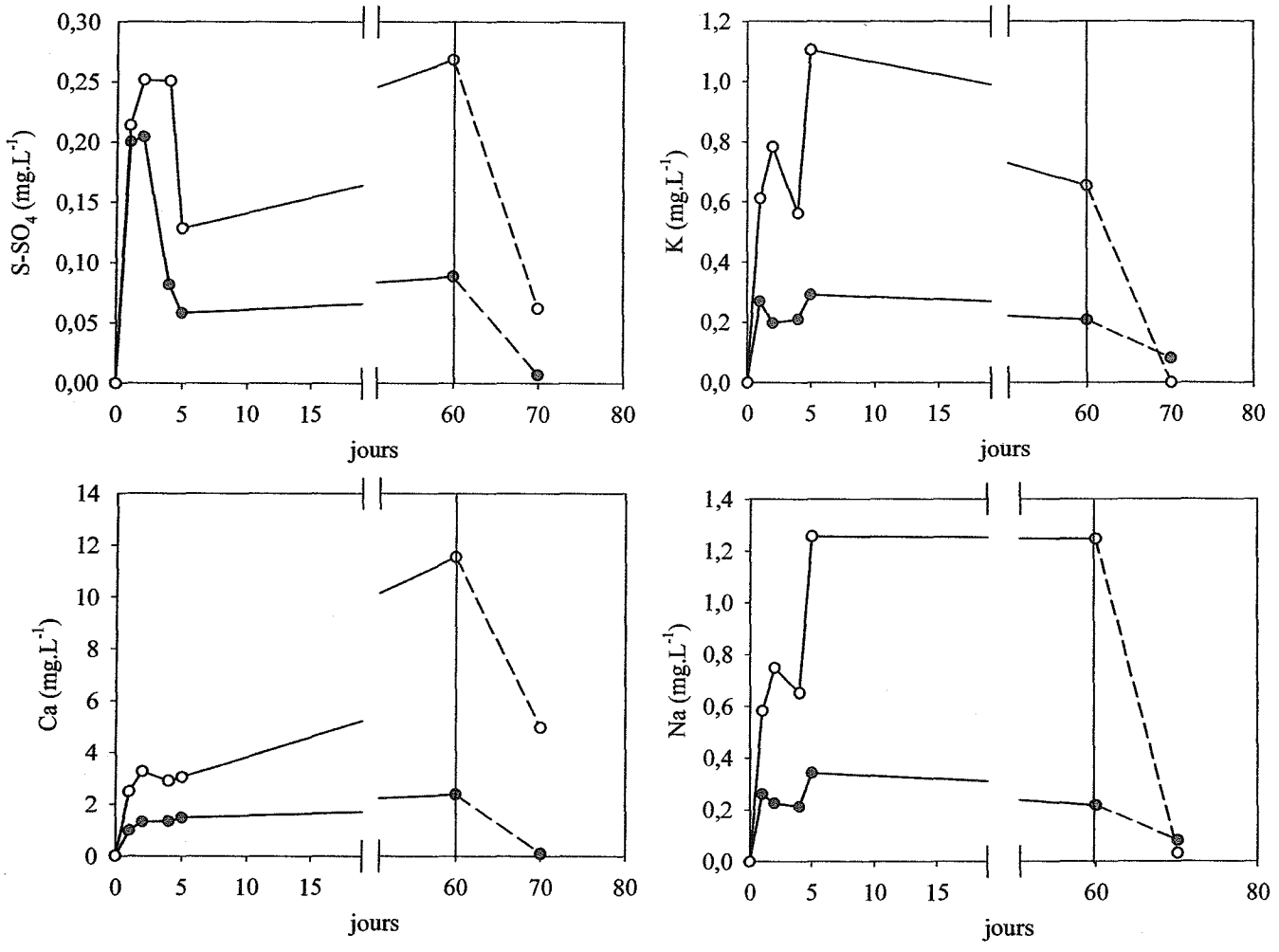



Figure 2.9 Tendances des concentrations des eaux au contact du PVC utilisé, normal (cercles blancs) ou pression (cercles gris) à 60 jours, puis à 70 jours après changement de l'eau ultrapure (trait noir vertical).

Les concentrations en $S\text{-}SO_4$ présentent une augmentation les 5 premiers jours, puis baissent brutalement. Elles restent stables jusqu'à 60 jours pour le PVC pression puis tendent vers 0, 10 jours après que l'eau ultrapure est été changée et augmentent fortement par la suite, mais baisse également après le changement de l'eau (concentrations divisées par 5). Les

concentrations en Ca suivent une évolution similaire, mais les teneurs lors des premiers jours sont peu importantes en comparaison de celles obtenues à 60 jours (près de 12, $mg.L^{-1}$ de Ca pour le PVC normal). Après le changement de l'eau ultrapure, les concentrations baissent fortement pour le PVC pression (concentrations proches de 0) et normal (< 5 $mg.L^{-1}$). Enfin, les concentrations en K et Na présentent les mêmes évolutions avec une augmentation rapide des concentrations entre le 1er et le 5ème jour, puis une stabilisation des concentrations jusqu'au 60ème jour. Après le changement de l'eau ultrapure, les concentrations tendent vers 0 pour les éléments Na et K au contact des deux PVC. En dehors de Ca, les tuyaux ne semblent donc pas relarguer d'éléments au-delà de 5 jours de contact. Le changement de l'eau ramène ces concentrations à moins de à 50 $\mu g.L^{-1}$. Les concentrations en Ca sont élevées, particulièrement pour les eaux longtemps au contact du PVC normal, mais le renouvellement des eaux atténue cette pollution

**(iii) eaux de surface**

Un seuil en V en métal a été maçonné sur les ruisseau de BE, LF-bas et WS. Les plans de ces seuils sont situés en annexe IV. La physionomie du site GS a permis d'utiliser les roches présentes comme seuil naturel. Les hauteurs d'eau, mesurées par un capteur à ultrason (ALCYR) et les conductivités et températures ont été mesurées au pas de temps horaire de juin 2003 à décembre 2005 pour les sites BE et GS et novembre 2003 à décembre 2005 pour les sites LF et WS. La relation entre hauteur d'eau et débit a été mesurée au cours de campagnes de jaugeage au seau et dilution de sel (CEMAGREF, 1994).
Les ruisseaux du Val de Senones ont été prélevés de janvier 2002 à décembre 2005 pour CL (n = 34), GS (n = 57 avant amendement et n = 78 après) et BE (n = 48 avant amendement et n = 78 après).
Les ruisseaux de Cornimont ont été prélevés de janvier 2002 à décembre 2005 pour LF-bas (n = 22 avant amendement et n = 135 après), LF-centre (n = 15 avant et n = 20 après), LF-haut (n = 12 avant et n = 18 après) et WS (n = 22 avant et 132 après).

La figure 2.10 ci-dessous présente quelques unes des dispositifs utilisés pour équiper les bassins versants amendés et témoins.

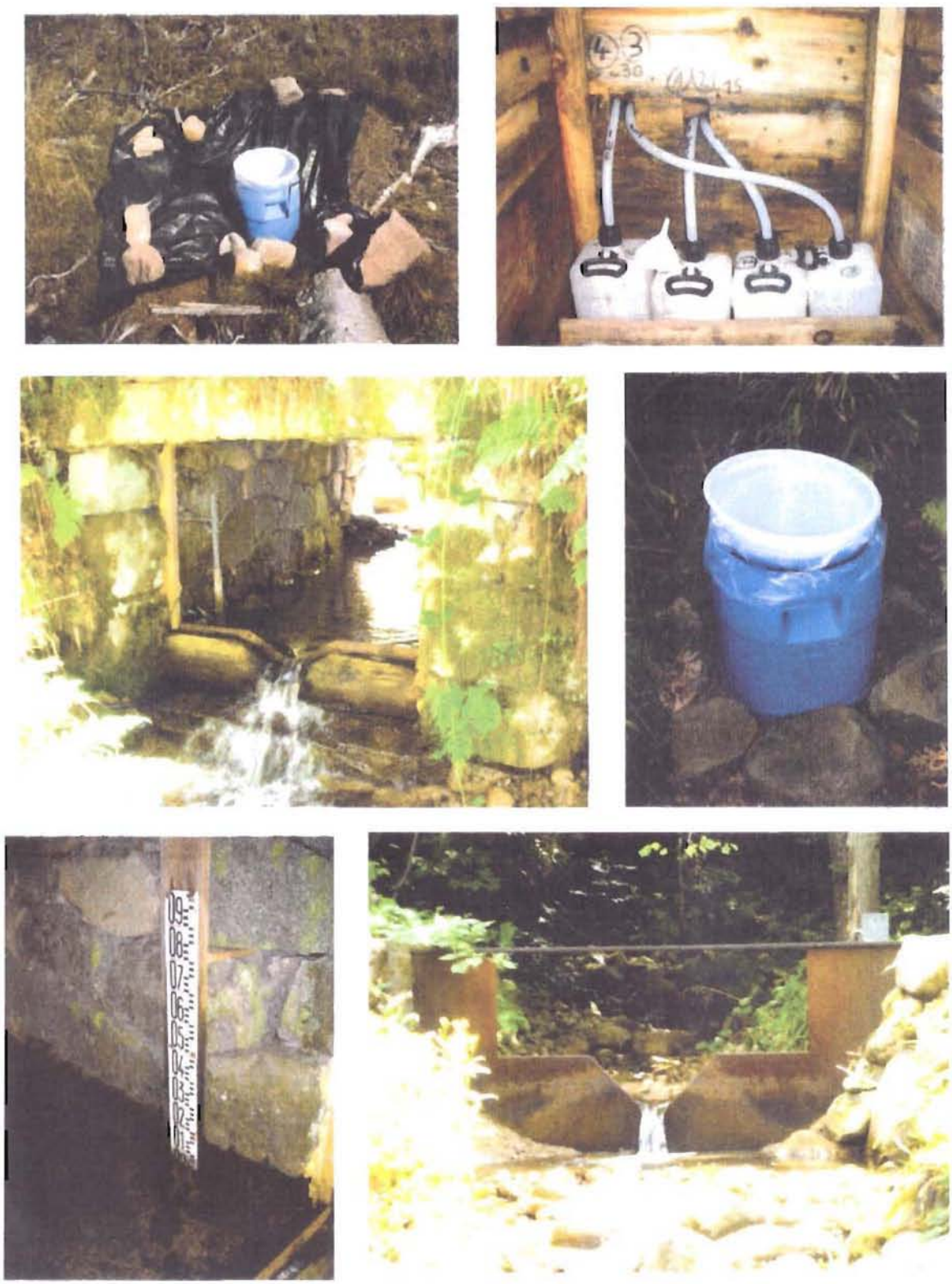


Figure 2.10 Installations sur les 4 bassins versants : collecteur de pluies hors couvert HCBE (en haut à gauche), les collecteurs lysimétriques de SA7 sur le bassin versant BE (en haut à droite), le seuil du ruisseau WS (au centre à gauche), le collecteur de pluviolessivats SC1 (au centre à droite), règle de hauteurs d'eau dans le ruisseau WS (en bas à gauche), le seuil du ruisseau LF (identique à BE, en bas à droite).

Les paramètres chimiques analysés pour ces différents types d'eau sont : pH, conductivité, Ca, Mg, K, Na, Al, Mn, Fe, Si, $NH_4$, $NO_3$, Cl, $SO_4$, COD.

Les pluies et pluviolessivats ont été analysés intégralement par le Lab.2 selon les méthodes décrites au paragraphe 1.3.3. Les solutions de sols ont été analysées intégralement au Lab.1 avec les méthodes également décrites au paragraphe 1.3.3. Les ruisseaux BE, CL, GS, WS, LF-bas, LF-centre, et LF-haut ont été analysés conjointement par les Lab.1 et 2. Ces données ont donc été harmonisées selon les résultats obtenus lors de l'intercalibration, avant de croiser les bases de données.

### 2.3.4 Produits d'amendement

Le bassin versant gréseux BE a été amendé à raison de 2,5 $t.ha^{-1}$ d'un mélange de 1,67 $t.ha^{-1}$ de $CaCO_3$, 0,47 $t.ha^{-1}$ de $MgCO_3$, 0,25 de $t.ha^{-1}$ $CaSO_4$, 0,08 de $t.ha^{-1}$ KCl et 0,03 $t.ha^{-1}$ de $Ca_3(PO_4)_2$. Le bassin versant granitique LF a été amendé à raison de 2,8 $t.ha^{-1}$ d'un mélange de 1,94 $t.ha^{-1}$ de $CaCO_3$, 0,47 $t.ha^{-1}$ de $MgCO_3$, 0,29 de $t.ha^{-1}$ $CaSO_4$ et 0,08 de $t.ha^{-1}$ KCl. La granulométrie du produit épandue est pour 80 % inférieure à 0,08 mm. Deux carbonates de Ca et Mg ont été utilisés, une dolomie à 35 % de Mg et un calcaire magnésien à 10 % de Mg. Les produits ont été séchés à 90-100°C avant d'être broyés. La table 2.3 résume les différents produits et quantités épandues sur les deux sites. L'opération a été réalisée par l'entreprise allemande Rheinkalk-KDI GmbH&CoKG.

Les proportions des différents produits ont été choisies d'après les recommandations de la littérature sur des sites forestiers similaires carencés puis amendés (Bonneau et al., 1992 ; Bonneau et Nys, 1997 ; Nys, 1981). Le logiciel REGESOL a permis d'évaluer, à partir des analyses des horizons de surface des sols des sites, les quantités de nutriments nécessaires aux arbres pour pouvoir effectuer une rotation complète (50 à 60 ans) sans carence. Les quantités ainsi retenues doivent permettre de ressaturer suffisamment les sols pour limiter les stress nutritionnels pendant quelques décades. La dolomie et le calcaire dolomitique sont peu solubles et permettent la neutralisation de l'acidité en surface et la libération lente de Ca et Mg disponibles pour la végétation. Le gypse plus soluble, doit faciliter la migration de Ca en profondeur avec le sulfate, vers le ruisseau. Le chlorure de potassium et le phosphate de calcium sont apportés afin d'éviter des déséquilibres nutritionnels en K et P provoqués par l'apport de Ca et Mg (Bonneau et al., 1992 ; Bonneau et Nys, 1997). Lle Cl est destiné à servir de traceur hydrologique pour évaluer le temps de résidence des eaux dans les bassins versants.

L'amendement de BE a été effectuée en deux périodes par hélicoptère : la première partie a été réalisée le 06/10/03 ($CaCO_3$ et $MgCO_3$), juste avant une période de crue importante, la seconde partie de l'amendement ($CaSO_4$, KCl et $H_2PO_4$) a été effectuée le 20/11/03. L'amendement de LF a été réalisé le 21 et le 22/11/03. Les conditions météorologiques et des problèmes techniques d'approvisionnement en produit sont les causes de ce calendrier. Les

périodes ont été choisies pour permettre aux écosystèmes de profiter des effets bénéfiques de l'amendement au moment où les eaux sont les plus acides (fontes hivernales).

**BE**

| produit | quantité (kg/ha) | quantité totale (t) | origine des produits | forme |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 1042 | 128 | carrière Forêt Noire | $CaCO_3$ |
| MgO | 223 | 27 | carrière Forêt Noire | $MgCO_3$ |
| Gypse | 10% du total | 10% du total | carrière Forêt Noire | $CaSO_4$ |
| $K_2O$ | 105 | 13 | potasse d'Alsace | KCl |
| $P_2O_5$ | 50 | 6 | phosphate naturel d'Israël | $Ca_3(PO_4)_2$ |
| $CaCO_3$ | 1675 | 206 | | |
| $CaSO_4$ | 253 | 31 | | |
| $MgCO_3$ | 468 | 58 | | |
| KCl | 83 | 10 | | |
| $H_2PO_4$ | 44 | 5 | | |
| Ca | 744 | 92 | | |
| Mg | 134 | 16 | | |
| K | 44 | 5 | | |
| Cl | 39 | 5 | | |
| $CO_3$ | 1005 | 124 | | |
| $SO_4$ | 179 | 22 | | |

**LF**

| produit | quantité (kg/ha) | quantité totale (t) | origine des produits | forme |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 1210 | 150 | carrière Forêt Noire | $CaCO_3$ |
| MgO | 225 | 28 | carrière Forêt Noire | $MgCO_3$ |
| Gypse | 10% du total | 10% du total | carrière Forêt Noire | $CaSO_4$ |
| $K_2O$ | 105 | 13 | potasse d'Alsace | KCl |
| $CaCO_3$ | 1945 | 241 | | |
| $CaSO_4$ | 294 | 36 | | |
| $MgCO_3$ | 473 | 59 | | |
| KCl | 83 | 10 | | |
| Ca | 864 | 107 | | |
| Mg | 135 | 17 | | |
| K | 44 | 5 | | |
| Cl | 39 | 5 | | |
| $CO_3$ | 1167 | 145 | | |
| $SO_4$ | 207 | 26 | | |

Tableau 2.3 Types de produits et quantités épandues pour les bassins versants BE dans le Val de Senones et LF pour le bassin versant LF à Cornimont.

| | Ca | Mg | Na | Si | temps de contact |
|---|---|---|---|---|---|
| dolomie 10 | 8,0 | 0,5 | 0,9 | 0,8 | 2 h |
| dolomie 35 | 50 | 3,0 | 2,5 | 0,3 | 2 h |
| gypse | 559 | 5,3 | 6,4 | 0,4 | 2 h |
| phosphate | 60 | 2,1 | 4,7 | 0,3 | 2 h |
| blanc | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 24h |

Tableau 2.4 Solubilité des différents produits de l'amendement. 0,5g de chaque produit a été mélangé à 50 mL d'eau ultrapure et agité pendant 2 h (blanc à 24 h. Le tableau présente les concentrations obtenues pour Ca, Mg, Na et Si ($mg.L^{-1}$).

Le tableau 2.4 présente la solubilité des produits utilisés au cours de l'amendement dans l'eau ultrapure après 2h ou 24 h d'agitation. Les proportions solide/liquide sont de 0,5 g pour 50 mL d'eau. Les conditions réelles d'épandages correspondent respectivement à 252 et 269 $g.m^{-2}$ de produit total au sol pour BE et LF. Les lames d'eau moyennes annuelles de pluies étant de 1396 mm au Val de Senones et 1560 mm à Cornimont, le drainage annuel de produit est donc en moyenne de 0,18 $g.L^{-1}$. Le ratio réel de l'opération d'amendement est 50 fois inférieur à celui réalisée au cours de cet essai. On note que la dolomie 35 est plus soluble que la dolomie 10. La solubilité du phosphate est proche de celle de la dolomie 35 et celle du gypse est environ 10 fois plus élevée. Les concentrations en silice sont proches des concentrations du blanc, quels que soient les produits.

### 2.3.5 Méthodes statistiques

Pour comparer les horizons des sols et les ruisseaux témoins et amendés avant et après amendement, nous avons utilisé deux tests statistiques en fonction des conditions de variance et de normalité :

- lorsque la distribution des variables respecte les conditions de normalité et de variance, on utilisera un test t de Student simple paramétrique (**a**).
- lorsque les conditions de normalité et/ou de variance ne sont pas respectées, on utilisera un test de somme des rangs de Wilcoxon appelé aussi test de Mann-Whitney-Wilcoxon non-paramétrique (**b**)

Les variations statistiques seront significatives pour une probabilité p de 95% (* = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001, ns = non significatif). Ces tests ont été réalisés sous SigmaStat 3.1.

### 2.3.6 Méthodes de calcul des flux

Le bilan hydrologique annuel a été calculé par différence entre les précipitations moyennes mesurées à l'exutoire de BE et LF-bas et le flux annuel drainé à l'exutoire de BE et LF-3. Les flux d'éléments chimiques annuellement drainés à l'exutoire des deux ruisseaux amendés ont été calculés en multipliant les drainages totaux en 2004 et 2005 par les concentrations en éléments pour chaque période. Les flux de produits exportés ont été estimés par différence entre les flux totaux après amendement et les flux calculés en multipliant les concentrations moyennes pondérées des ruisseaux amendés (BE ou LF-3) avant amendement par le drainage pendant la période après amendement. Le déficit de drainage mesuré sur GS et son comportement hydrochimique atypique ne permettent pas de réaliser une différence entre les flux du ruisseau BE depuis l'amendement et du ruisseau GS, afin d'obtenir les flux de produits exportés. Par contre, la bonne cohérence hydrologique et chimique des ruisseaux témoin WS et amendé LF-3 permettent de déduire les flux de produits exportés en faisant la différence des flux totaux annuels des deux ruisseaux. Les résultats obtenus étant cohérent avec la première méthode, par souci d'homogénéité, nous ne présenteront que cette première méthode pour les deux sites. Les estimations de durée des stocks restants sont obtenus en extrapolant le flux de produit exporté sur les 12 derniers mois dans le ruisseau amendé. Le produit exporté en 12 mois est ainsi mis en parallèle des stocks encore potentiellement disponibles afin de proposer une durée théorique avant épuisement total du produit d'amendement par drainage.

## 2.4 Réponses des eaux à l'amendement : Val de Senones

### 2.4.1 Précipitations et pluviolessivats

La première étape a été de comparer les pluviométries obtenues en suivis journaliers au col du Donon (715 m) et à Moussey (450 m) d'une part, et les pluviométries bimensuelles ou mensuelles des sites de la Basse des Escaliers (780 m) à l'Abreschviller (400 m), où les prélèvements ont lieu respectivement tous les 14 et 28 jours. Le tableau 2.5 ci-dessous résume les hauteurs de précipitations pour les années hydrologiques 2002-2003, 2003-2004 et 2004-2005.

| année hydrologique | périodes | | Précipitations (mm) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Moussey | Donon | Abreschviller | HCBE | Δ Do-Mo |
| 2002-2003 | du 01-09-2002 | au 31-08-2003 | 1381 | 1332 | 1106 | | 49 |
| 2003-2004 | du 01-09-2003 | au 31-08-2004 | 1412 | 1360 | 1222 | 1389 | 52 |
| 2004-2005 | du 01-09-2004 | au 31-08-2005 | 1476 | 1423 | | 1980 | 53 |

Tableau 2.5 Précipitations annuelles hors-couvert entre 2002 et 2005 pour les sites de Moussey (450 m), du Donon (715 m), d'Abreschviller (400 m) et de la Basse des Escaliers HCBE (780 m). Δ Do – Mo = différence entre les pluies cumulées des sites du Donon et de Moussey (en mm).

On note tout d'abord une forte similitude entre les pluies du Donon et de Moussey, malgré une différence d'altitude de 265 m. La différence moyenne annuelle entre ces 2 sites n'est que de 52 mm. Le site d'Abreschviller, plus bas et surtout plus abrité, présente un déficit de pluie par rapport aux deux premiers sites de 208 mm en moyenne sur les deux premières années hydrologiques. La pluviométrie à la Basse des Escaliers (HCBE) est en bonne adéquation avec les sites de Moussey et du Donon pour l'année 2003-2004, mais très nettement supérieure pour l'année 2004-2005.

La figure 2.11 présente le détail mensuel cumulé obtenus au Donon et de Moussey pour les 3 années hydrologiques étudiées. On note des précipitations plus faibles sur le début et la fin de l'année 2003 par rapport à la fin de l'année 2002 et le début de l'année 2004. Si l'on étudie non plus les années hydrologiques mais les précipitations des années civiles, on constate effectivement des pluies plus faible en 2003 pour Moussey (1050 mm) et le Donon (1036 mm) qu'en 2004 (respectivement 1540 et 1481 mm). Ce qui reflète la sécheresse bien connue

de 2003. L'année hydrologique 2004-2005 présente une répartition homogène des pluies au cours de l'année pour les deux sites.

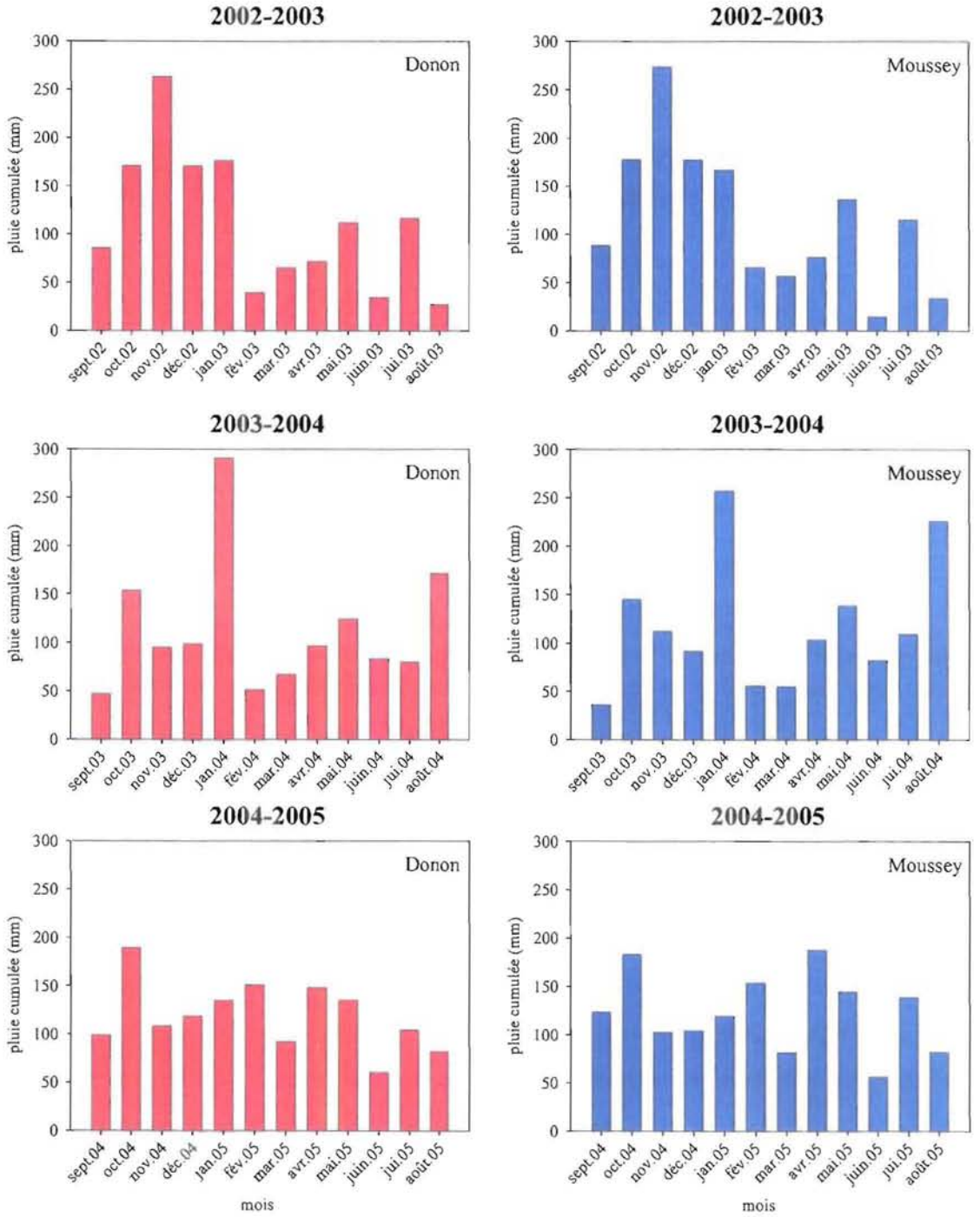



Figure 2.11 Hauteurs de pluie mensuelles hors couvert (cumul des hauteurs d'eau journalières) entre au col du Donon (715 m) et à Moussey (450 m) pour les années hydrologiques de 2002 à 2005.

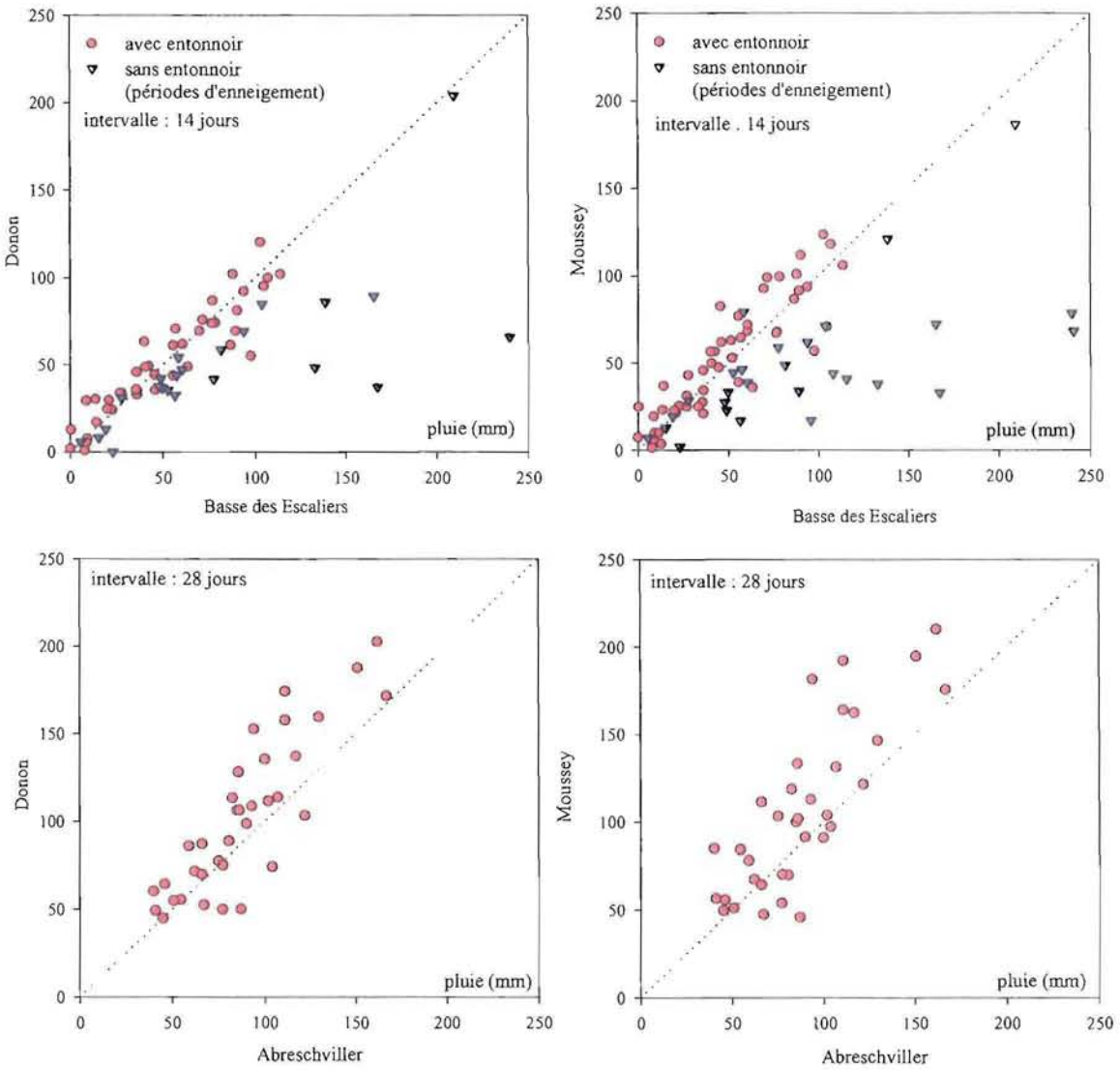



Figure 2.12 Comparaison des hauteurs de pluies hors couverts obtenues aux col du Donon (715 m) et à Moussey (450 m) par rapport aux sites de la Basse des Escaliers (780 m) et de l'Abreschviller (400 m).

La figure 2.12 compare les quantités de pluie cumulées (sur 14 ou 28 jours selon les sites) entre les sites du Donon et de Moussey d'une part, et de la Basse des Escaliers (HCBE) et d'Abreschviller d'autre part. On note encore une fois une excellente adéquation entre les sites du Donon et de Moussey et de la Basse des Escaliers. Néanmoins lorsqu'en période hivernale, les précipitations hors-couvert sont mesurées dans ce dernier sans entonnoir, on note une forte surestimation des pluies par rapport aux autres sites. Ceci explique les différences de bilan pour l'année 2004-2005 constatées plus haut. Cet hiver très enneigé renforce le biais lié aux décalages de mesures avec ou sans l'entonnoir. Cet effet peut être du au pas de temps de prélèvement plus important ou a des effets de vents accumulant artificiellement la neige au

niveau du pluviomètre. Le site d'Abreschviller montre un décalage net pour une très grande majorité des points qui confirme les décalages entre ce sites et les autres déjà évoqués plus hauts. Les pluies journalières mesurées au Donon et à Moussey seront donc utilisées pour les calculs de flux par la suite.

Les compositions des pluies (HC) et des pluviolessivats (SC) collectés sur le site BE est résumée dans le tableau 2.6 ci-dessous. Dans cette comparaison, nous n'avons pas intégré les données des 4 mois qui ont suivi l'amendement pour ne pas tenir compte du produit directement tombé dans les pluviomètres lors de l'épandage, ou sur les aiguilles des arbres et lessivé durant l'hiver et la fonte. Les précipitations sont moins acides que les solutions de sol et les eaux du ruisseau. Les concentrations en Ca, Mg, K, Na, Cl, $SO_4$ et $NO_3$, sont entre 2 et 5 fois plus élevées dans les pluviolessivats que dans les pluies. Par contre, le pH ne varie pas entre pluviomètres hors couvert et sous couvert.

| | HC | | SC | |
|---|---|---|---|---|
| pH | 5,00 | (0,39) | 5,02 | (0,28) |
| $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$) | 0,01 | (0,02) | 0,01 | (0,02) |
| Ca ($mg.L^{-1}$) | 0,45 | (0,55) | 1,78 | (2,50) |
| Mg ($mg.L^{-1}$) | 0,09 | (0,07) | 0,43 | (0,63) |
| K ($mg.L^{-1}$) | 0,57 | (0,60) | 3,08 | (2,65) |
| Na ($mg.L^{-1}$) | 0,65 | (0,52) | 1,18 | (1,74) |
| S-$SO_4$ ($mg.L^{-1}$) | 0,65 | (0,41) | 1,66 | (1,95) |
| N-$NO_3$ ($mg.L^{-1}$) | 0,60 | (0,51) | 1,62 | (2,44) |
| N-$NH_4$ ($mg.L^{-1}$) | 1,08 | (1,10) | 1,64 | (1,80) |
| Cl ($mg.L^{-1}$) | 1,28 | (0,88) | 2,57 | (2,23) |
| Si ($\mu g.L^{-1}$) | 16 | (18) | 92 | (170) |
| $Al_T$ ($mg.L^{-1}$) | 12 | (17) | 38 | (49) |
| Mn ($\mu g.L^{-1}$) | 4 | 8) | 65 | (98) |
| Fe ($\mu g.L^{-1}$) | 9 | (8) | 33 | (36) |
| DOC ($mg.L^{-1}$) | 3,97 | (2,79) | 14,67 | (13,09) |

Tableau 2.6 Paramètres chimiques des pluies (HC) et pluviolessivats (SC) entre décembre 2002 et décembre 2005. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 68 pour HC et n = 201 pour SC1, 2 et 3) et l'écart-type associé (entre parenthèses).

Les figures 2.13 et 2.14 présentent les concentrations des différents éléments chimiques mesurés au cours de ces 3 années pour les différents pluviomètres. De nombreux éléments présentent des variations décroissantes selon l'ordre suivants : SC2, SC1, SC3 et HC.

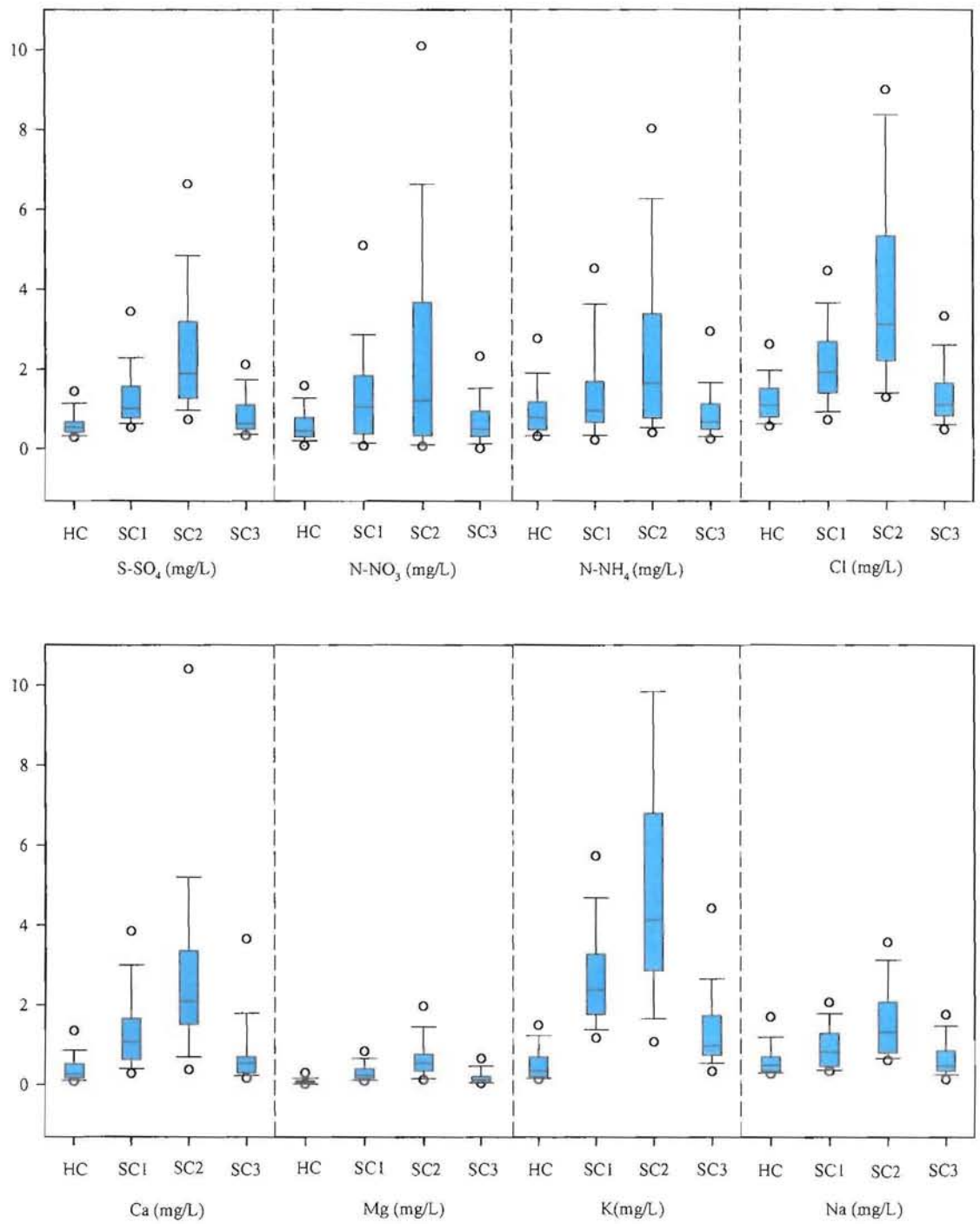



Figure 2.13 Concentrations des pluies (HC) et des pluviolessivats (SC1 à 3) à la Basse des Escaliers entre des années 2002 à 2005 (n = 68). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les 25ème et 75ème percentiles, les barres extérieures des 10ème et 90ème percentiles et les cercles les 5ème et 95ème percentiles.

Ces paramètres sont : $S\text{-}SO_4$, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NH_4$, Ca, Mg, K, Na, COD, Si, Mn, Fe et Al. Ceci est lié à la localisation des pluviomètres : SC2 contre le tronc, collecte des eaux plus concentrées parce qu'elles ont drainées une plus grande surface de l'arbre, puis SC1 qui est sous la canopée, collecte des eaux un peu moins concentrées et enfin SC3 qui est situé dans une trouée entre deux canopées collecte des eaux dont les concentrations sont proches de celles du pluviomètre hors-couvert HC. Seuls les pH très stables et les phosphates ne semblent pas suivre cet ordre.

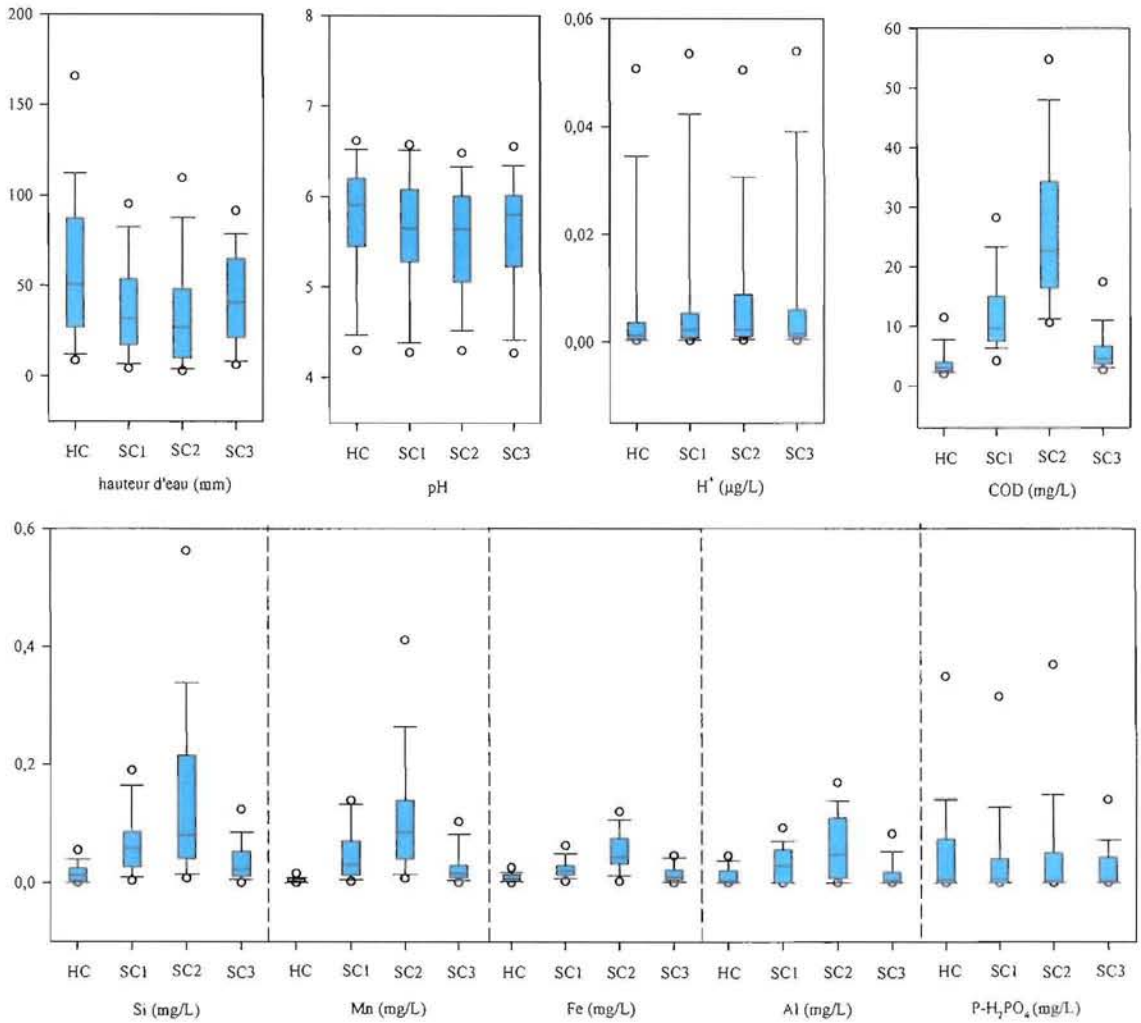



Figure 2.14 Distribution des concentrations des pluies (HC) et des pluviolessivats (SC1 à 3) à la Basse des Escaliers entre des années 2002 à 2005 (n = 68). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les 25$^{ème}$ et 75$^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des 10$^{ème}$ et 90$^{ème}$ percentiles et les cercles les 5$^{ème}$ et 95$^{ème}$ percentiles.

**Effet recrétion**

Suite à l'opération d'amendement, nous avons pu observer des phénomènes ponctuels originaux dans la composition chimique des pluviolessivats. Lors de la reprise de la végétation en mars 2004 puis en mars 2005, nous avons observé une augmentation marquée des concentrations des éléments apportés par amendement tels que Ca, Mg, K, Cl et $S\text{-}SO_4$, ainsi que de $N\text{-}NO_3$. Les teneurs de ces éléments et les hauteurs d'eaux associées sont présentées dans les figures 2.15 et 2.16. Ces phénomènes semblent surtout marqués pour le pluviomètre SC2 contre le tronc, et dans une moindre mesure pour le pluviomètre SC1 sous la canopée. Pour $S\text{-}SO_4$ et Mg, les teneurs dépassent même celles obtenues lors de l'amendement par chute directe du produit dans les pluviomètres. Ces phénomènes sont inexistants avant l'opération d'amendement, de plus le fait qu'ils se répètent en 2005 écartent la possibilité que ce soit un lessivage direct du produit sur les feuilles des arbres après amendement comme on aurait pu l'imaginer au printemps 2004. De plus, les faibles hauteurs d'eaux associées à ces phénomènes ne peuvent pas l'expliquer, vu que de plus faibles quantités de pluies ont été observées à d'autres périodes de l'année sans qu'on y associe de fortes concentrations en éléments amendés. On peut donc supposer que ces éléments sont stockés par l'arbre depuis l'amendement, et sont ponctuellement réémis lors des périodes de recrétion de l'arbre classiques de début de printemps.

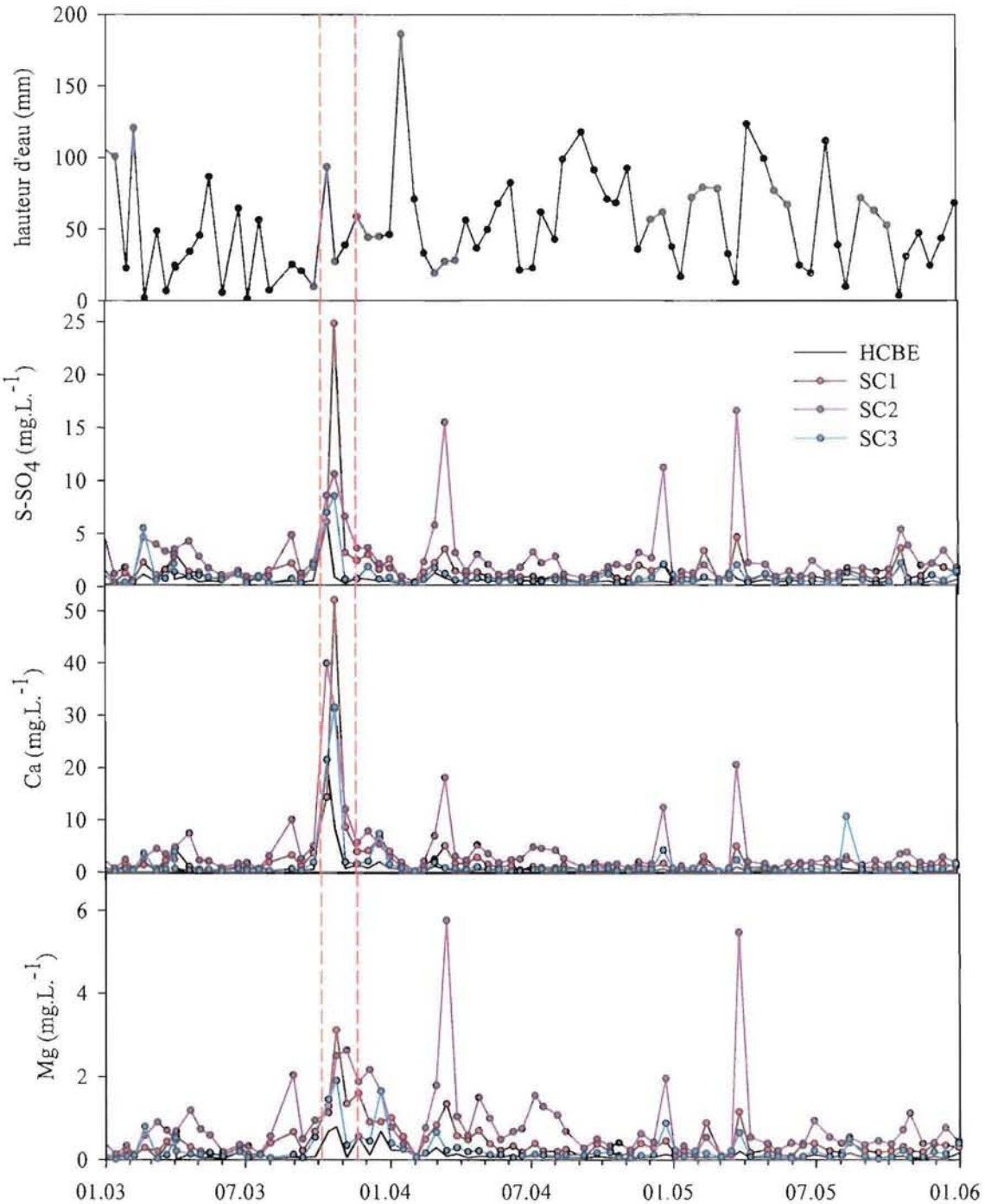



Figure 2.15 Concentrations en $S\text{-}SO_4$, Ca et Mg ($mg.L^{-1}$) dans les pluies (HCBE) et les pluviolessivats (SC1 à 3) entre janvier 2003 et 2006. Hauteurs d'eaux associées (mm) par période au Donon. Les pointillés en rouge situent l'opération d'amendement.

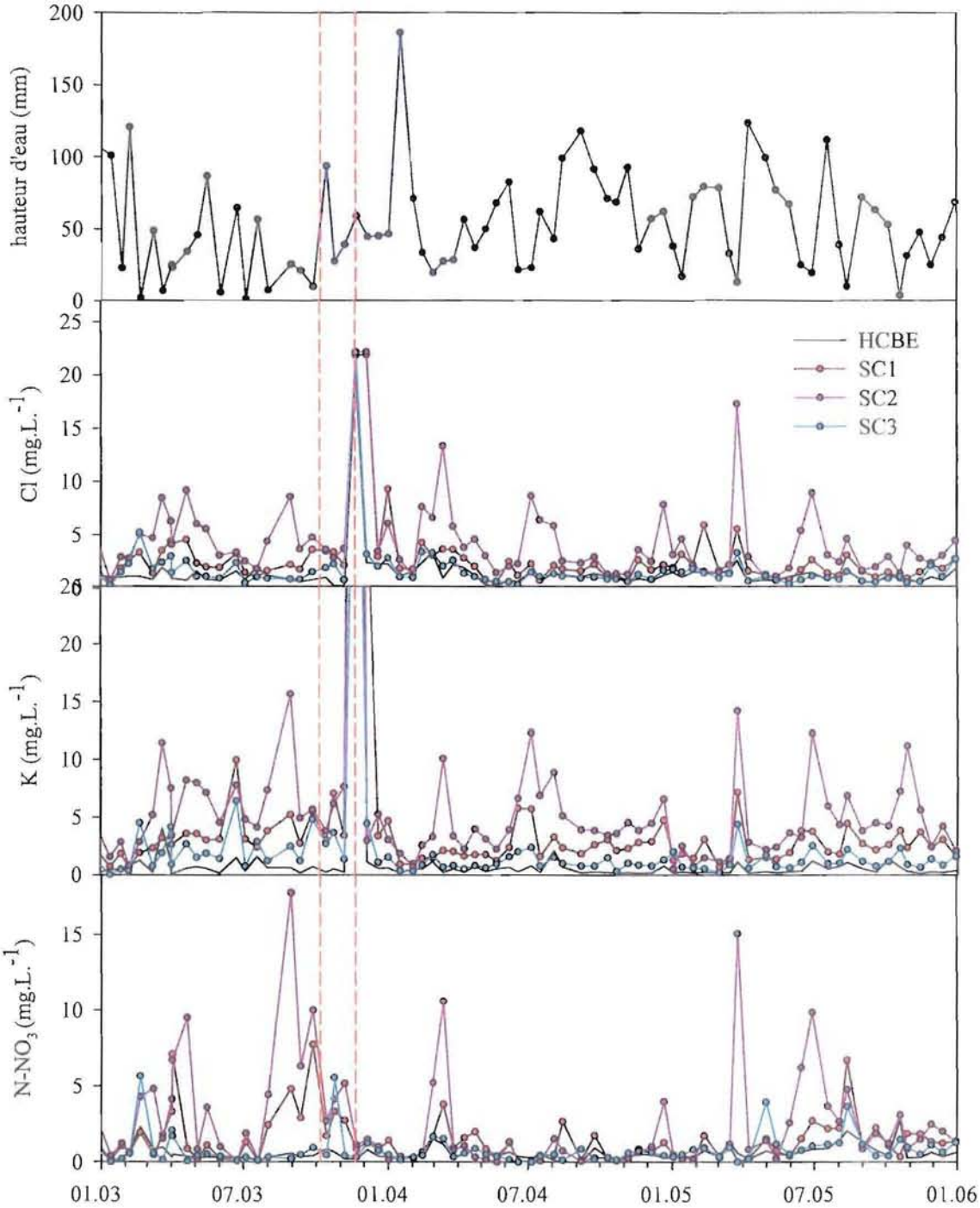



Figure 2.16 Concentrations en Cl, K et $N\text{-}NO_3$ ($mg.L^{-1}$) dans les pluies (HCBE) et les pluviolessivats (SC1 à 3) entre janvier 2003 et 2006. Hauteurs d'eaux associées (mm) par période au Donon. Les pointillés en rouge situent l'opération d'amendement.

### 2.4.2 Solutions de sols hors amendement

Les figures 2.17 et 2.18 présentent les principaux paramètres chimiques des solutions du sols de la placette témoin ST-6. Les concentrations moyennes en Ca, Mg, $SO_4$ et Cl sont sensiblement constantes des pluies aux solutions de sols à l'exception d'un léger enrichissement en Ca et Cl en profondeur. Les concentrations en Mg et Cl des ruisseaux sont légèrement supérieures à celles des solutions du sol, celles en Ca sont identiques. Les concentrations en sulfate dans les ruisseaux témoins sont trois fois plus importantes que dans les solutions du sol, même profondes. Le pH des solutions du sol varie entre 3,7 et 4 en fonction de la profondeur. A la plus grande profondeur (160 cm), il reste inférieur d'une demi unité environ au pH des ruisseaux. La concentration moyenne en carbone organique dissous passe de 45 $mg.L^{-1}$ à la base de l'horizon A1 à 22 $mg.L^{-1}$ à la base de l'horizon Bs. Les concentrations en aluminium total dans les solutions de sols augmentent de l'horizon A à l'horizon Bs, où se trouve une importante réserve d'Al amorphe, puis diminuent. Les concentrations en Al total des solutions de sol et des ruisseaux sont proches, généralement inférieures à 600 $\mu g.L^{-1}$. Ce qui est important ici, c'est de constater que le sol laisse « échapper » de l'aluminium en grande quantité, bien en dessous des horizons pédologiques, en partie sous forme inorganique et en partie sous forme organique. Dans un sol qui fonctionne normalement, l'$Al_{org}$ précipite au niveau de bs et l'$Al_{inorg}$, s'il existe, en dessous, dès que le pH des arènes est suffisamment élevé, ou plus haut dans les vermiculites ou enfin en tant qu'Al amorphe si le pH est suffisamment haut. Les concentrations en nitrate dans les solutions de sols augmentent régulièrement avec la profondeur, les concentrations des ruisseaux sont en comparaison deux à trois fois plus élevées. La concentration en silice varie peu de la surface à la profondeur et augmente légèrement dans les ruisseaux.

### 2.4.3 Solutions de sols après amendements

Les figures 2.17 et 2.18 présentent également les paramètres chimiques des solutions de sols de la placette SA-7 du site amendé BE entre octobre 2004 et octobre 2005. Un an après l'amendement, on constate une très forte augmentation des concentrations en Ca et Mg, particulièrement marquée dans les horizons profonds. Les solutions sont entre 4 (surface) et 6 (profondeur) fois plus concentrées en ces éléments que dans le site témoin. C'est dans l'horizon d'éluviation E que la différence de concentration est la moins importante. Les

concentrations en sulfates et chlorures sont de 1,5 à 2 fois plus élevées dans les solutions de sols du site amendé. La différence de concentrations est aussi plus faible dans les horizons de surface. La neutralisation de l'acidité des solutions est particulièrement marquée pour les horizons où les concentrations en Ca et Mg sont les plus importantes, en dessous de 60 cm de profondeur où la différence de pH est proche de 2 unités pH. Les concentrations en aluminium total ne diminuent pourtant pas de manière significative. Elles augmentent même fortement dans l'horizon E d'éluviation. On note une augmentation des concentrations en nitrates pour l'horizon Bs et CR (-60 et -140 cm). L'amendement ne modifie pas la concentration en carbone organique dissous en surface mais l'augmente de près de 50 % dans l'horizon Bs. Enfin les concentrations en silice sont multipliées par 2 sur l'ensemble du profil entre les solutions de sols des sites témoin et amendé.

**Origine de l'augmentation de la concentration en Si consécutive à l'amendement**

En dehors d'une différence de concentration en silice dans les solutions de sol antérieure à l'opération d'amendement, deux origines principales peuvent être discutées.
Soit le produit contient suffisamment de silice soluble pour qu'au moment de l'amendement ou au contact des solutions de sols acides, celle-ci se libère. Soit les phytholites des horizons superficielles des sols libèrent la silice dont elles sont constituées sous l'influence de l'amendement.
Or la dissolution de l'amendement libère une faible fraction de silice soluble contenue dans différents constituants (dolomie, gypse et phosphate). L'addition de carbonate de calcium en poudre aux horizons supérieurs Ao de 12 sols prélevés à travers les bassins versants BE, GS, LF et WS avant amendement (200 mL d'eau ultrapure, 20 g de sol, 2 g de $CaCO_3$ pure en agitation pendant 24h) ne provoque pas d'augmentation de la teneur en silice. Il semble donc probable que l'excès de Si observée dès la surface des sols dans les solutions résulte directement de l'infiltration d'une fraction soluble contenue dans les produits d'amendement. Une telle augmentation des teneurs en SI des solutions de sol ou des ruisseaux a été notée respectivement par Daldoum (1992) et Driscoll et al. (1996).

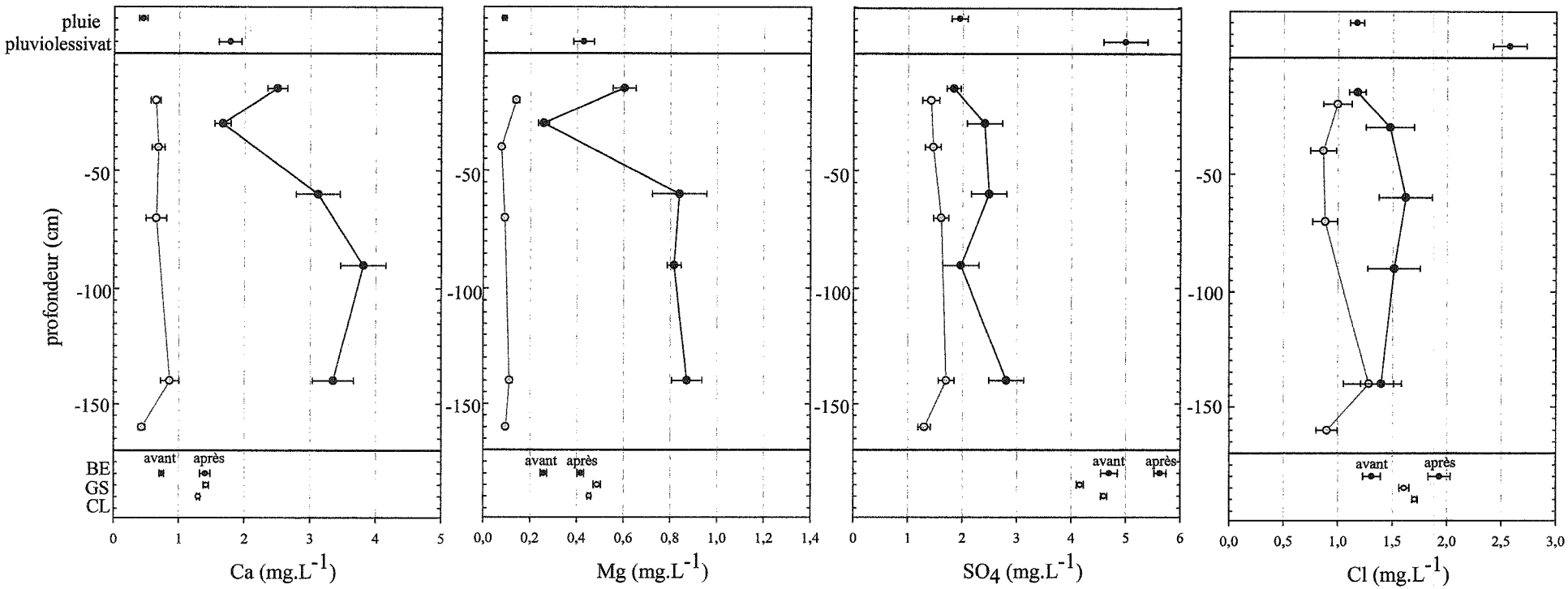



Figure 2.17 Paramètres chimiques des précipitations (pluies et pluviolessivats), des solutions de sols (SA-7 amendé en noir et ST-6 témoin en gris) et des ruisseaux (BE avant et après amendement, GS et CL) entre octobre 2004 et octobre 2005 : Ca, Mg, $SO_4$, Cl en $mg.L^{-1}$. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance avec $\alpha = 0,05$

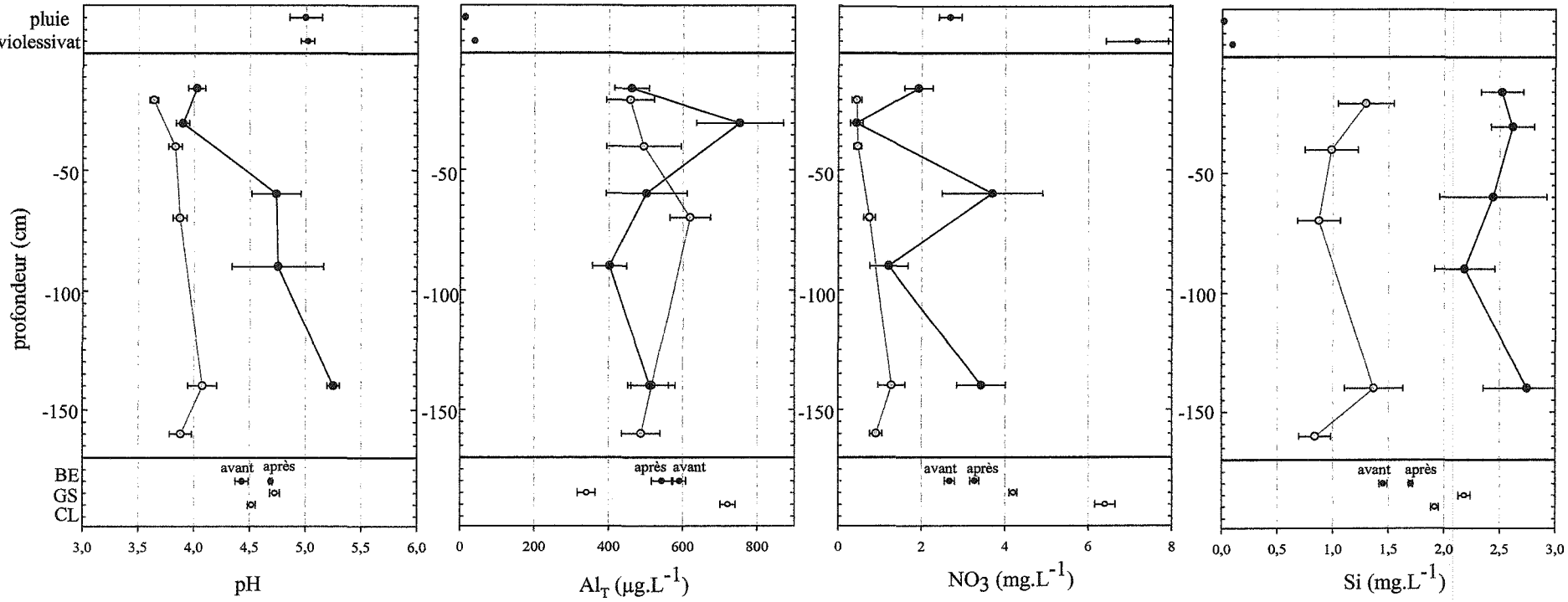



Figure 2.18 Paramètres chimiques des précipitations (pluies et pluviolessivats), des solutions de sols (SA-7 amendé en noir et ST-6 témoin en gris) et des ruisseaux (BE avant et après amendement, GS et CL) entre octobre 2004 et octobre 2005 : $NO_3$, Si en mg.L$^{-1}$, $Al_T$ en µg.L$^{-1}$ et pH. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance avec $\alpha = 0,05$.

### 2.4.4 Ruisseaux

La figure 2.19 présente les débits des ruisseaux témoin GS et amendé BE durant la période d'étude.

On notera encore une fois les plus faibles précipitations de l'année 2003, et des épisodes de crues fortement marquées en janvier 2004 et janvier-février 2005. La fin d'année 2005 présente des débits particulièrement bas pour les deux ruisseaux. L'amendement a été réalisé avant la crue majeure de janvier 2004.

Lors des deux grandes crues, les débits maximums atteints par le ruisseau GS ont toujours été moitié moins que ceux atteints par le ruisseau BE. Les épisodes de crues moins importants ne semblent pas présenter ces différences. De plus on constate que pour les débits de basses eaux, le Gentil Sapin présente également des débits plus bas de moitié que ceux de BE. Ce décalage visuel est confirmé par des différences entre les deux ruisseaux au niveau du drainage moyen annuel : pour BE, ce drainage moyen est de 791 mm pour les années hydrologiques 2003-2005 et 2004-2005, alors qu'il n'est que de 312 mm pour le ruisseau GS, c'est-à-dire moins de la moitié. La comparaison des débits journaliers de la figure 2.20 montre bien le décalage qui existe entre les débits de BE et GS, ces décalages sont de plus en plus marqués vers les hauts débits.

Un bilan hydrique simplifié est présenté tableau 2.7 et décrit la différence entre la pluie incidente et l'évapotranspiration calculées suivant les formules de Penman et de Turc pour des températures moyennes annuelles variant entre 6 et 9 °C (8°C étant la température moyenne annuelle pour les Vosges) et pondérées du drainage moyen (Q) des ruisseaux BE et GS. On doit considérer un taux d'infiltration moyen dans la nappe des grès de 7,5 % en moyenne des précipitations incidentes (**Vaute, 2004**). On constate que le bilan est équilibré pour le ruisseau BE, alors qu'une fraction proche de 35 % d'eau de pluie entre dans le bassin GS sans ressortir dans le ruisseau.

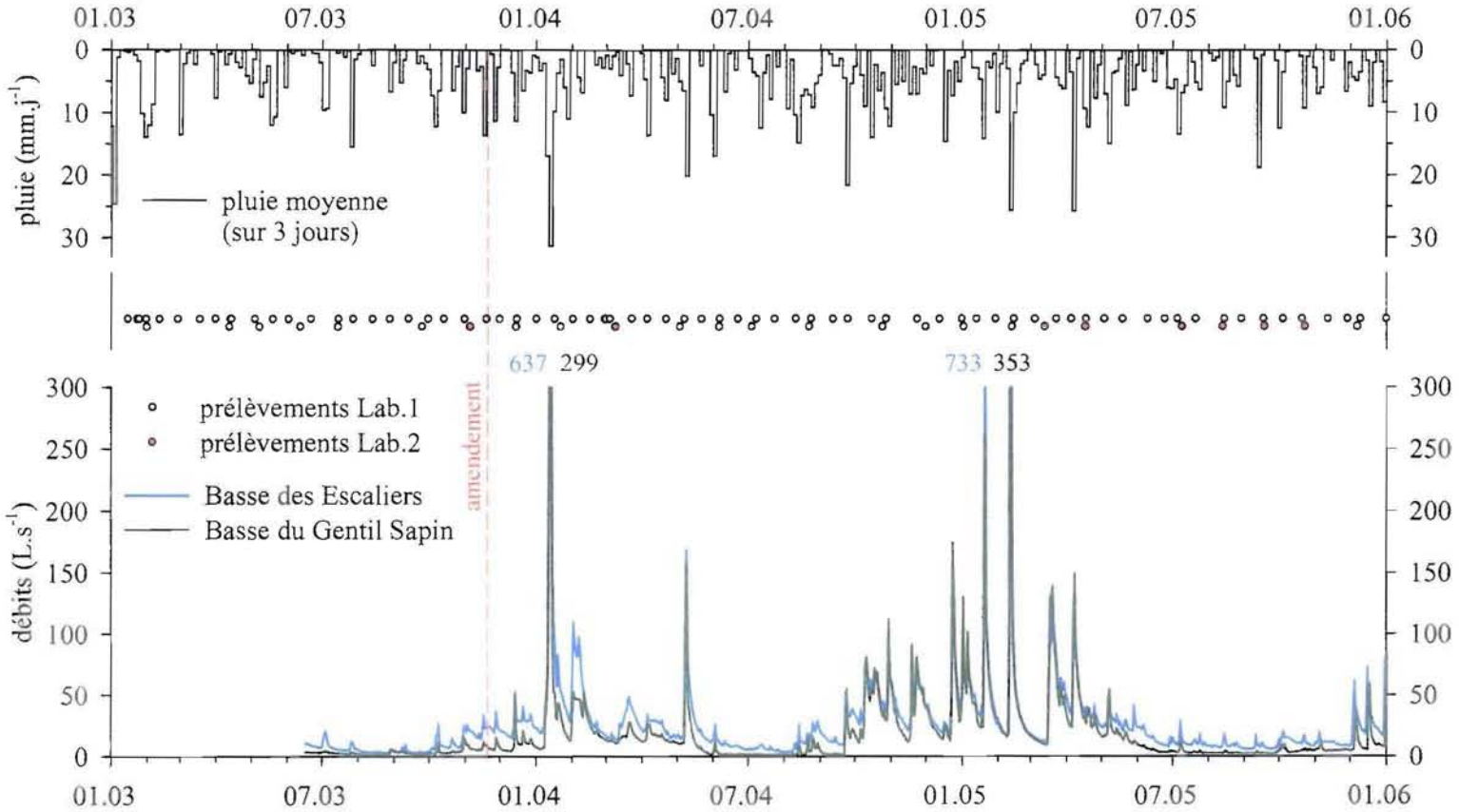



Figure 2.19 Débits de la Basse des Escaliers (BE) et du Gentil Sapin (GS) et des précipitations au Donon (moyenne sur 3 jours) entre janvier 2002 et 2006. La ligne en pointillés rouges indique la date de l'amendement, les cercles gris et rouges les points de prélèvements des Lab.1 et 2.

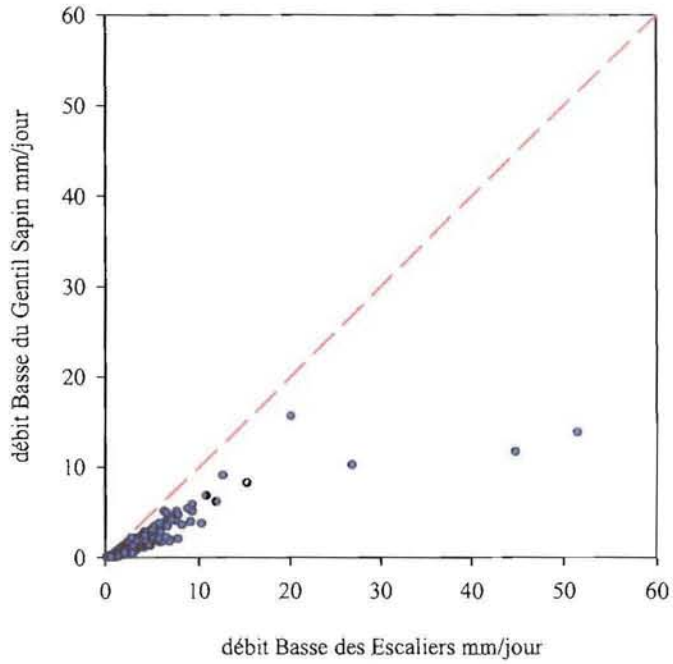



Figure 2.20 Débits de la Basse des Escaliers (BE) et du Gentil Sapin (GS) de 2003 à 2005.

| | | Basse des Escaliers | | | | Gentil Sapin | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **P** | | 1398 | 1398 | 1398 | 1398 | 1398 | 1398 | 1398 | 1398 |
| **T** | | **9** | 8 | 7 | 6 | **9** | 8 | 7 | 6 |
| **Q** | | 791 | 791 | 791 | 791 | 312 | 312 | 312 | 312 |
| **ETP Penman** | | 688 | 688 | 688 | 688 | 688 | 688 | 688 | 688 |
| L | | 561 | 526 | 492 | 461 | 561 | 526 | 492 | 461 |
| $P^2/L^2$ +0,9 | | 7,1 | 8,0 | 9,0 | 10,1 | 7,1 | 8,0 | 9,0 | 10,1 |
| racine($P^2/L^2$ +0,9) | | 2,7 | 2,8 | 3,0 | 3,2 | 2,7 | 2,8 | 3,0 | 3,2 |
| **ETR Turc** | | 525 | 495 | 467 | 440 | 525 | 495 | 467 | 440 |
| P-ETR-Q | | 82,3 | 111,9 | 140,2 | 167,2 | 561,3 | 590,9 | 619,2 | 646,2 |
| **infiltration grès** | 3% | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 |
| | 7,5% | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 |
| | 10% | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 |
| **Déficit hydrique** | | 163 | 193 | 221 | 248 | 163 | 193 | 221 | 248 |
| P-ETR-Q-$IF_{7,5\%}$ | | -23 | 7 | 35 | 62 | 456 | 486 | 514 | 541 |
| % P | | -1,6 | 0,5 | 2,5 | 4,5 | 32,7 | 34,8 | 36,8 | 38,7 |

Tableau 2.7 Bilan hydrique simplifié pour les ruisseaux BE et GS. P = précipitation moyenne annuelle (mm) pour les années hydrologiques 2002 à 2005 ; T = température moyenne annuelle de l'air (°C) ; Q = drainage moyen annuel des ruisseaux pour les années hydrologiques 2003 à 2005 ; ETP Penman = évapotranspiration potentielle annuelle d'après l'équation de Penman ; ETR Turc = évapotranspiration réelle selon l'équation de Turc.

Les figures 2.21 à 2.31 présentent les variations conjointes des paramètres hydrologiques et chimiques des deux ruisseaux témoins CL et GS et du ruisseau amendé BE. Par rapport à la ligne de base définie par la concentration moyenne pondérée du ruisseau avant amendement, on note tout d'abord une forte augmentation du pH durant la période d'amendement, suivie d'une baisse, puis d'une nouvelle augmentation du pH marquée lors de la crue de janvier 2004. Avec le temps, les pH élevés sont de moins en moins marqués. On note tout de même une augmentation du pH lors de la reprise des écoulements après l'été 2004. La crue de janvier 2005 ne semble pas avoir d'influence sur le pH du ruisseau BE qui tend vers son niveau initial, à ceci près qu'aucun pic d'acidité n'est constaté, comme au cours de la crue de janvier 2003. Dans le même temps, le pH du ruisseau témoin CL diminue significativement (tableau 2.8). Le ruisseau du GS présente une cyclicité très marquée du pH avec des augmentations en été allant jusqu'à pH = 6,7, et redescendant au niveau de BE en hiver. Cette variation saisonnière semble absente dans les deux autres ruisseaux, et confirme le comportement atypique de GS.

Les concentrations en Ca et Mg suivent des variations strictement similaires : une augmentation marquée au moment de l'amendement et encore plus prononcée lors de la première crue importante après l'amendement en janvier 2004. Puis une baisse assez rapide des concentrations. On notera ici aussi, une augmentation des concentrations en Ca et Mg lors de la reprise des écoulements en septembre 2004. La crue de janvier 2005 n'influence pas ces concentrations dans le ruisseau BE, qui tendent vers leurs niveaux d'avant amendement vers septembre 2005. Les concentrations en Mg demeurent légèrement supérieure à celles de la période précédent l'amendement. On constate aussi que les concentrations en Ca et Mg ne sont pas fortement diluées lors de la crue de janvier 2005 comme en janvier 2003. Aucune évolution significative des concentrations en Ca et Mg n'est à noter pour le ruisseau témoin CL entre la période avant et après amendement (tableau 2.8). Comme pour le pH, les concentrations en Ca et Mg du ruisseau GS subissent des variations saisonnières avec des augmentations de concentration en été pouvant perdurer jusqu'au début de l'hiver.

Les concentrations en K présentent une première augmentation dans le ruisseau BE lors de l'épandage du KCl à la fin de l'opération d'amendement, puis lors de la crue de janvier 2004. On constate alors une rapide décroissance de cet élément jusqu'en juillet 2004 où les concentrations retournent au niveau d'avant amendement. Aucun changement significatif des concentrations n'est notée pour Cl entre la période d'avant et d'après amendement (tableau

2.8). Les concentrations en K du second ruisseau témoin GS présentent, comme pour les éléments précédents, des cycles saisonniers marqués.

Le traceur hydrologique Cl ayant été amené en fin d'amendement (novembre 2003), la première augmentation de chlorure dans le ruisseau amendé BE est observée durant la crue de janvier 2004. Après une rapide décroissance des concentrations similaires avec celles observées pour Ca et Mg, les concentrations en chlorures s'approchent de leur niveau d'avant amendement dès juillet 2004. Lors de la reprise des écoulements en septembre 2004, les concentrations augmentent à nouveau légèrement avant de marquer un pic durant la crue de janvier 2005. Le Cl est le seul élément apporté qui augmente lors de cette crue. Les concentrations en chlorures ne varient pas significativement pour le ruisseau témoin CL durant cette même période (tableau 2.8). Le ruisseau GS montre des variations en Cl peu marquées pas les cycles saisonniers.

La concentration en sulfate apporté sous forme de gypse, augmente fortement au moment de l'amendement puis diminue rapidement. A l'inverse des autres éléments apportés, le sulfate est très peu influencé par le premier pic de crue de janvier 2004. Les concentrations décroissent ensuite progressivement vers le niveau d'avant amendement atteint en juillet 2004. La concentration en sulfate est diluée durant la crue de janvier 2005, comme pendant celle de janvier 2003. Elle ne varient pas significativement pour le ruisseau témoin CL durant cette même période (tableau 2.8). Les concentrations en sulfate de GS sont proches de celles de BE pour la période amendement, et inférieures après l'amendement. On note un léger cycle saisonnier dans concentrations en sulfates dans le ruisseau témoin GS.

La tendance des concentrations en nitrate des ruisseaux amendé BE et témoin CL est similaire et fortement marquée par la saisonnalité du cycle de l'azote. On ne note aucune différence statistique significative entre les périodes d'avant et après amendement pour les 2 ruisseaux (tableau 2.8). Cependant, ces concentrations sont nettement plus élevées dans les eaux du témoin CL. A la différence de la plupart des éléments étudiés jusque là, le ruisseau GS semble être un bon témoin des concentrations en nitrates observées dans le ruisseau BE avant et après amendement, puisqu'il suit la même saisonnalité, mais ces concentrations sont moins fortes que celles de CL. GS est donc pour cet élément un meilleur témoin que CL.

Les concentrations en aluminium chutent brutalement dans le ruisseau amendé BE lors de l'amendement du fait de l'augmentation conjointe du pH. On note ensuite une augmentation très marquée de l'aluminium en décembre 2003 avant la crue importante de début 2004, présent également dans le ruisseau témoin GS. Puis les concentrations en aluminium du

ruisseau amendé BE retournent rapidement à leur niveau d'avant amendement. On note tout de même une diminution statistique entre les périodes d'avant et d'après amendement dans le ruisseau BE, alors que ces concentrations restent stables dans le ruisseau témoin CL (tableau 2.8). Ceci est plus lié à une décroissance visible des concentrations en Al entre le début de l'année 2002 et l'amendement qu'à l'amendement proprement dit. Le ruisseau GS présente des cycles saisonniers inverses à ceux du pH, avec des chutes des concentrations en Al en été jusqu'à approcher les concentrations nulles.

Les concentrations en silice ne semblent que peu influencées par l'amendement. On note juste une augmentation statistique entre la période avant et après amendement pour le ruisseau BE alors que le ruisseau CL reste stable (tableau 2.8). Cette faible augmentation semble apparaître après l'amendement et prendre fin au début de l'année 2005. Il est possible que ce décalage soit en lien avec l'augmentation des concentrations en silice observées dans les solutions de sols du site amendé. Enfin les concentrations en Si du ruisseau GS présentent les mêmes variations saisonnières marquées que pour le pH.

Les concentrations en COD sont en baisse dans les ruisseaux amendés BE et témoins CL. Ces concentrations très stables au cours de l'année montrent des augmentations très marquées lors des fontes hivernales et du drainage intense de la surface des sols. Sans pouvoir définir de causalité évidente avec l'opération d'amendement, les pics du ruisseau BE sont moins marqués après l'amendement qu'avant, en comparaison avec GS. Les tendances observées lors de ces phénomènes saisonniers peuvent justifier la forte baisse moyenne des concentrations constatées pour le ruisseau amendé BE.

Enfin, on note une forte augmentation de la conductivité dans le ruisseau BE depuis l'amendement, lié aux pics d'éléments précédents juste après amendement et au cours de la première crue post-épandage en janvier 2004. La conductivité du ruisseau CL diminue significativement entre les deux périodes (tableau 2.8).

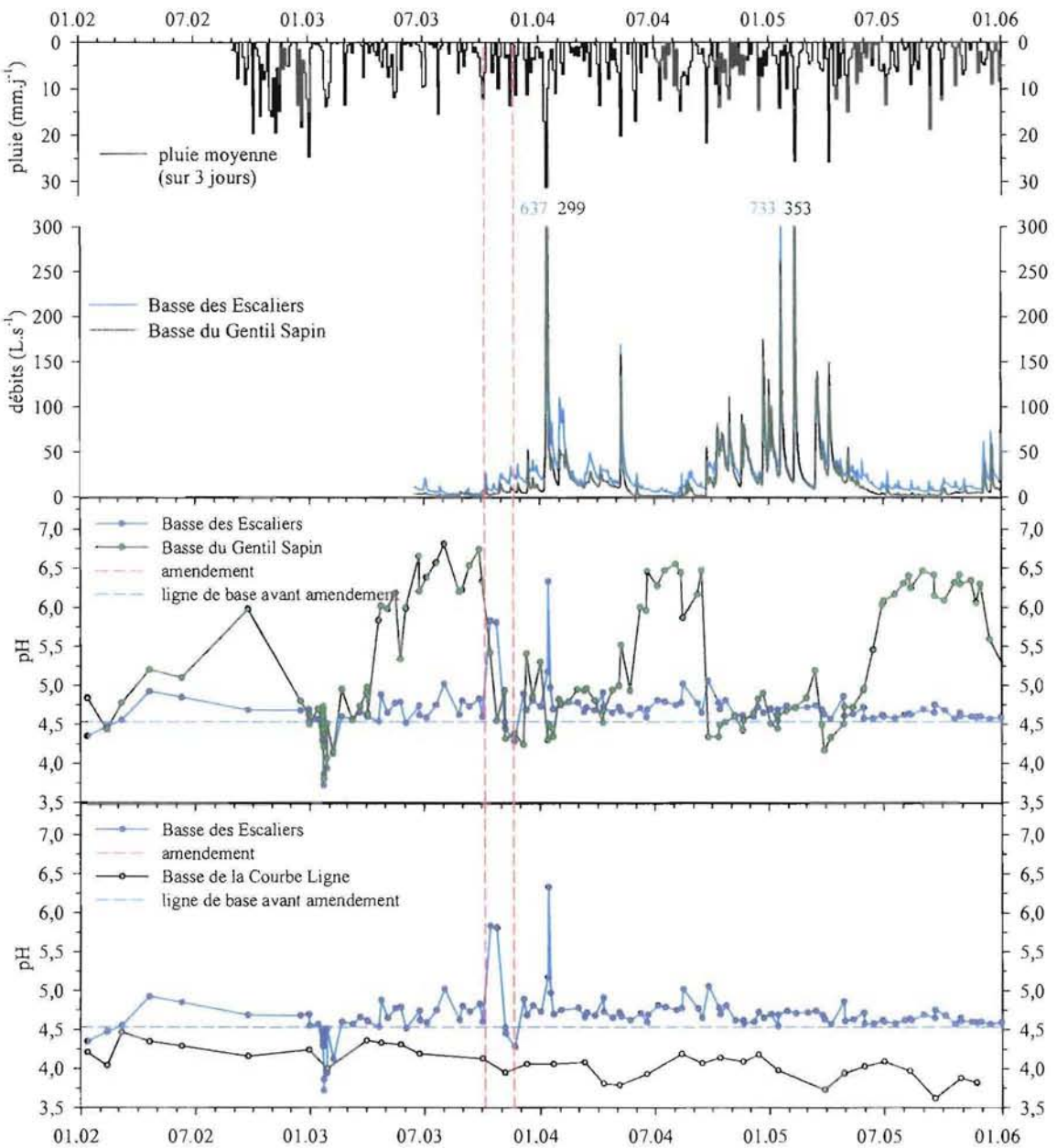



Figure 2.21 PH à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

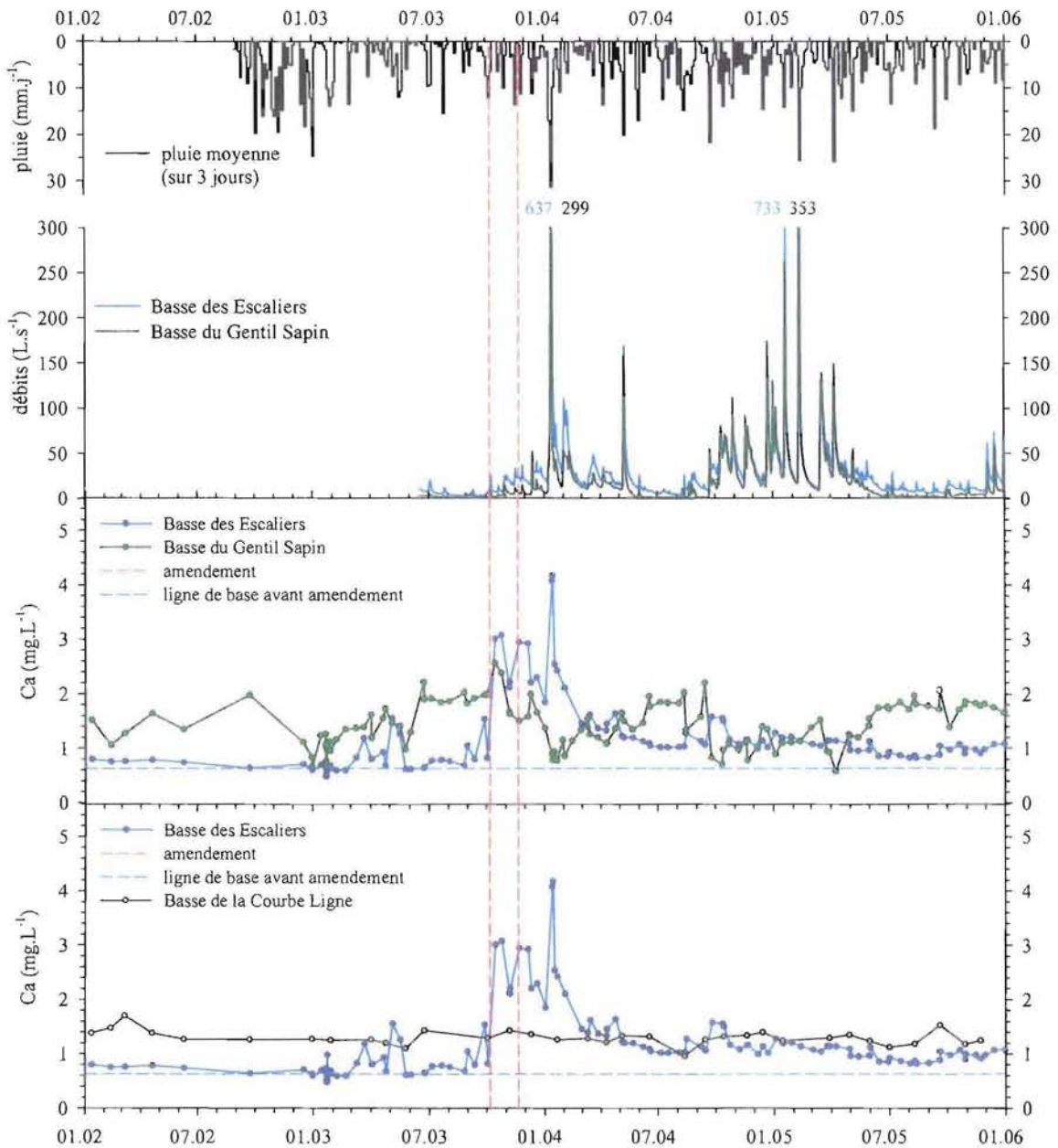



Figure 2.22 Calcium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

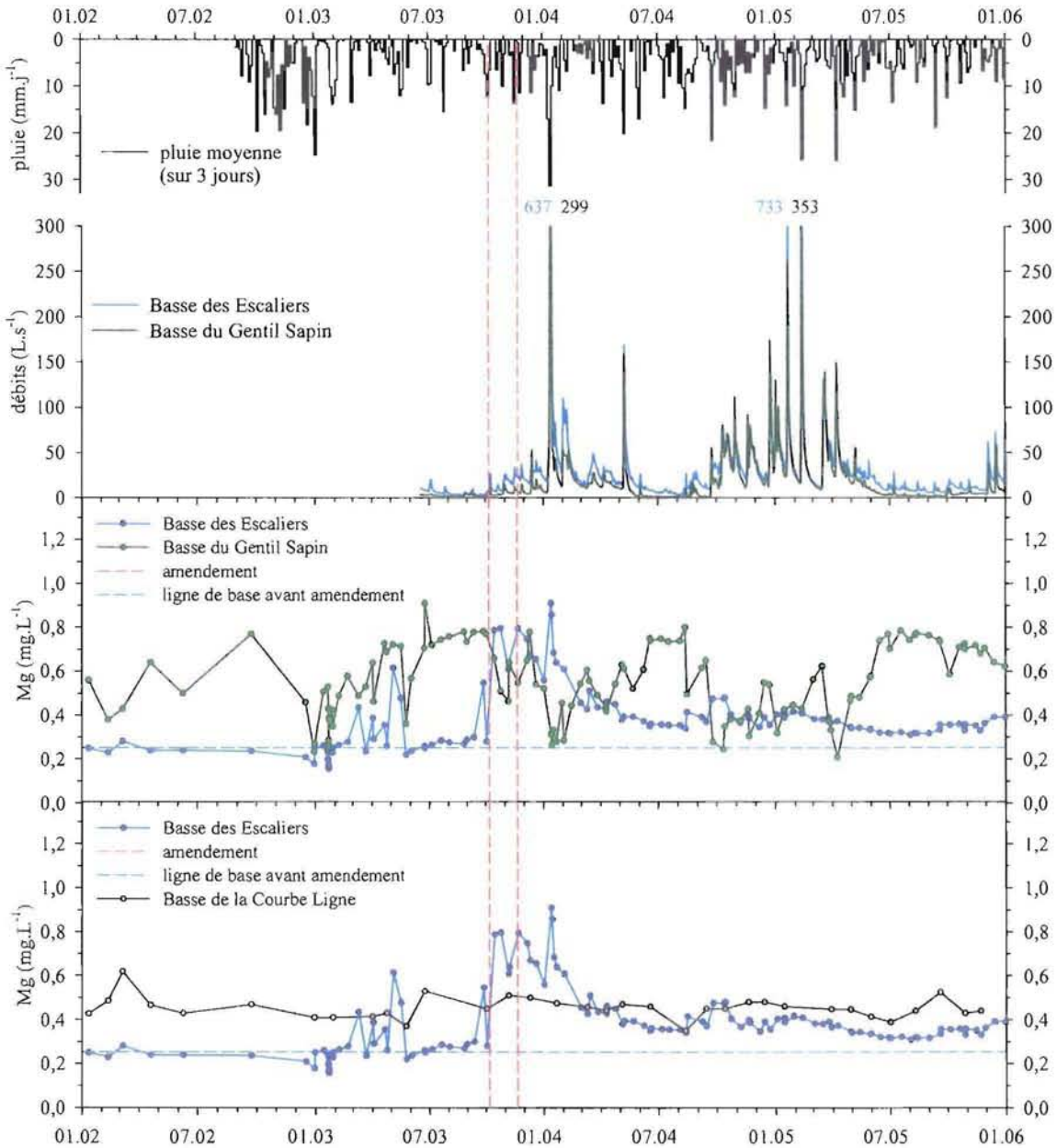



Figure 2.23 Magnésium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

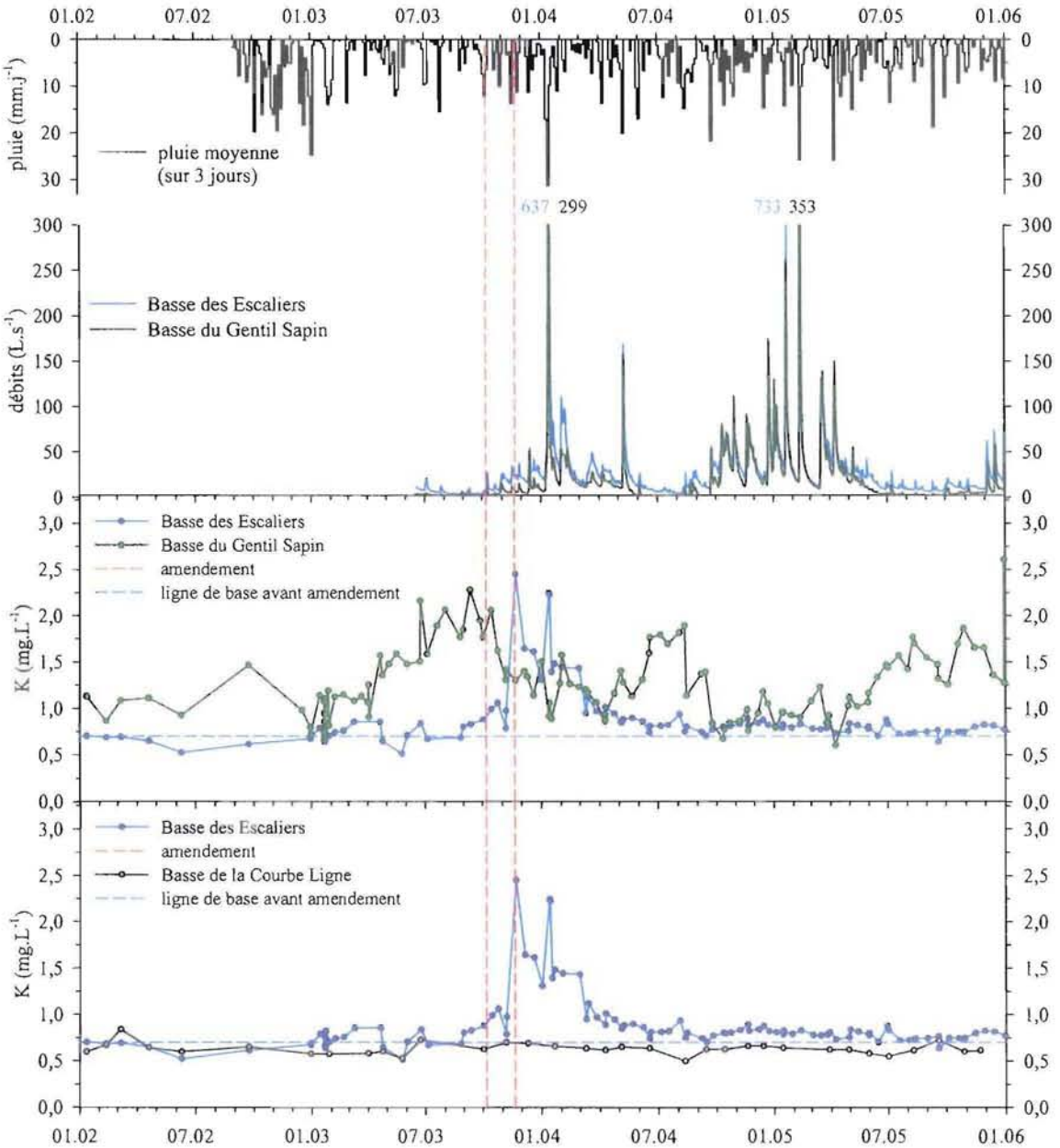



Figure 2.24 Potassium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

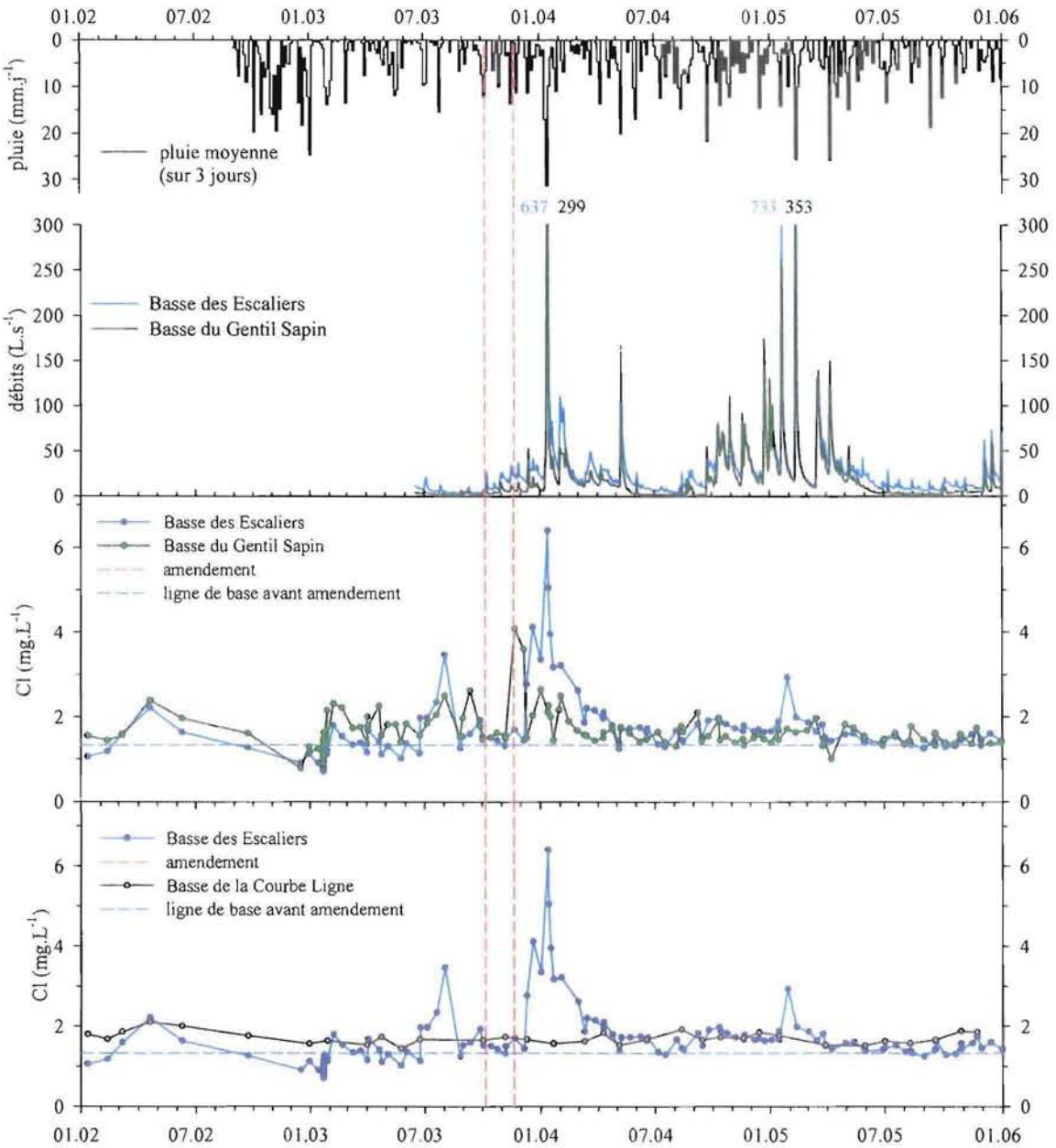



Figure 2.25 Chlorures à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

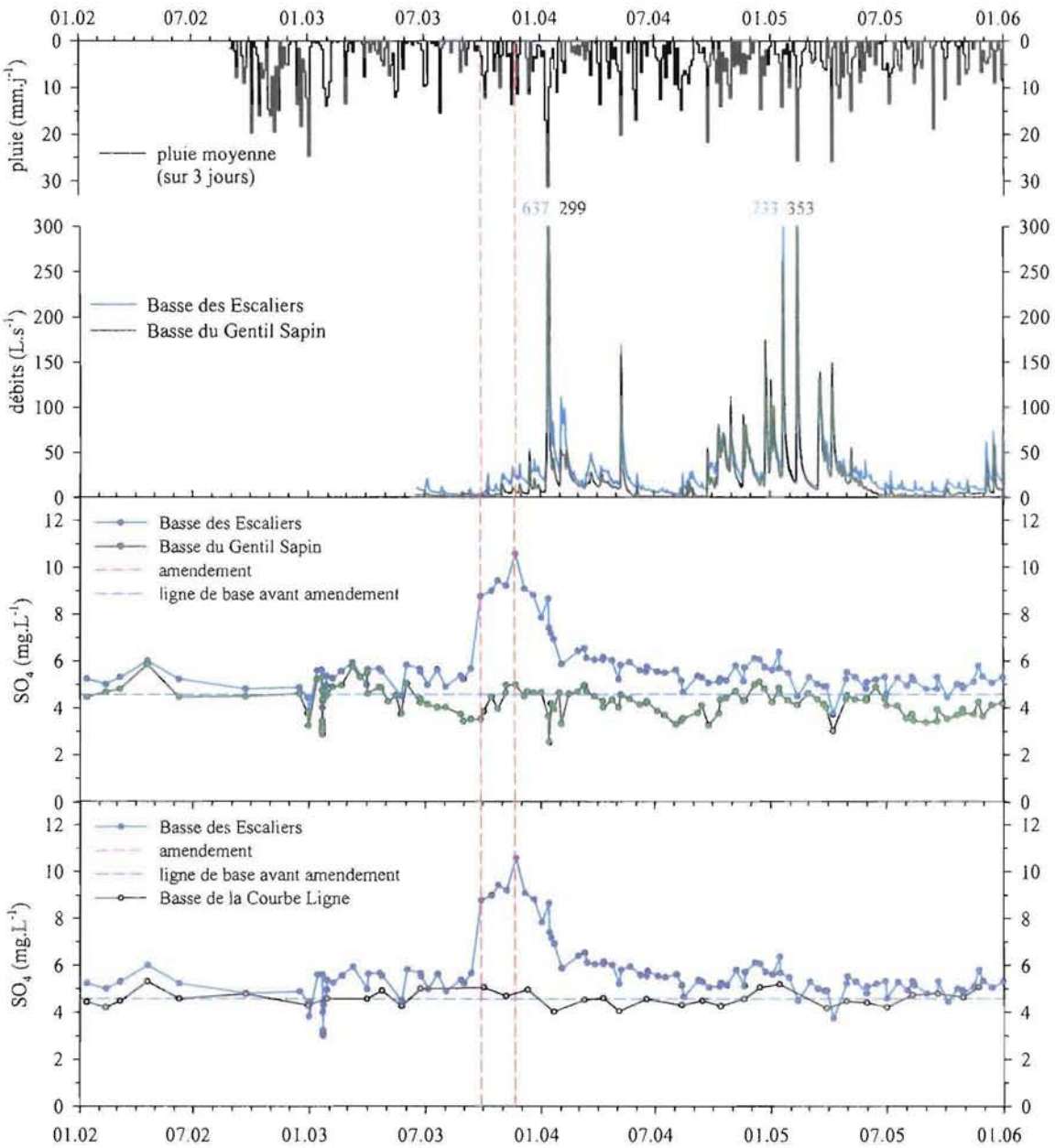



Figure 2.26 Sulfates à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

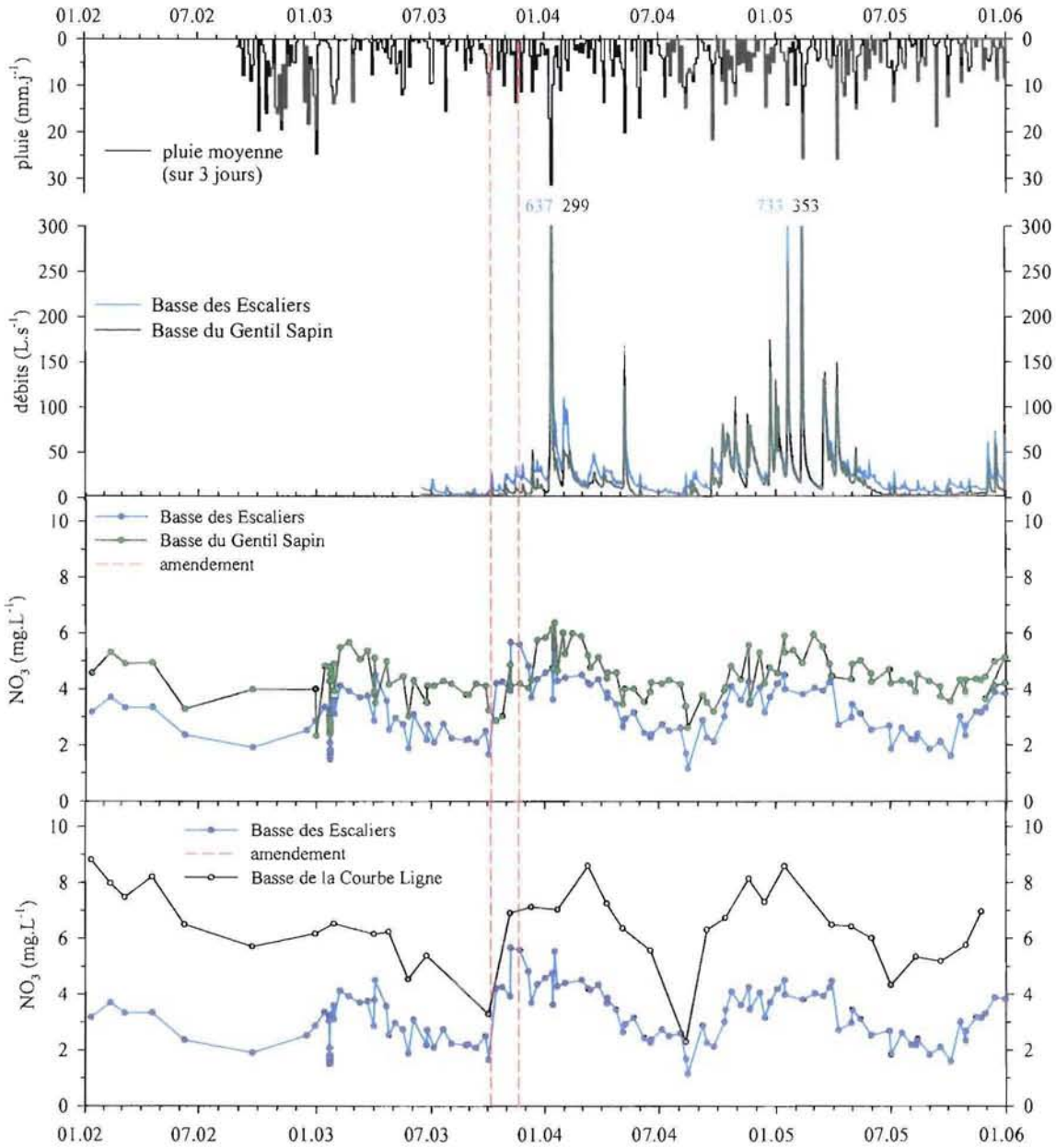



Figure 2.27 Nitrates à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

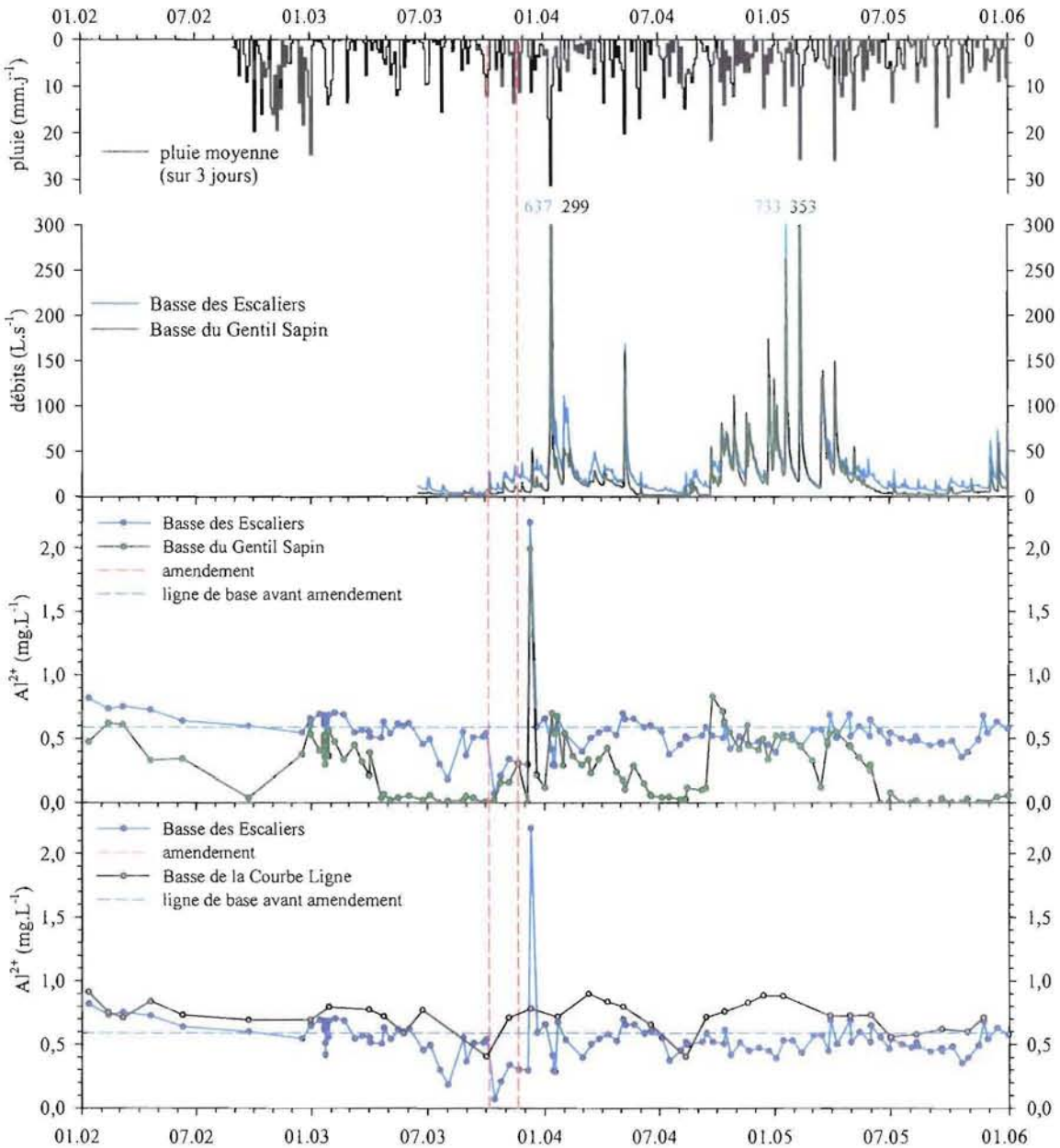



Figure 2.28 Aluminium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

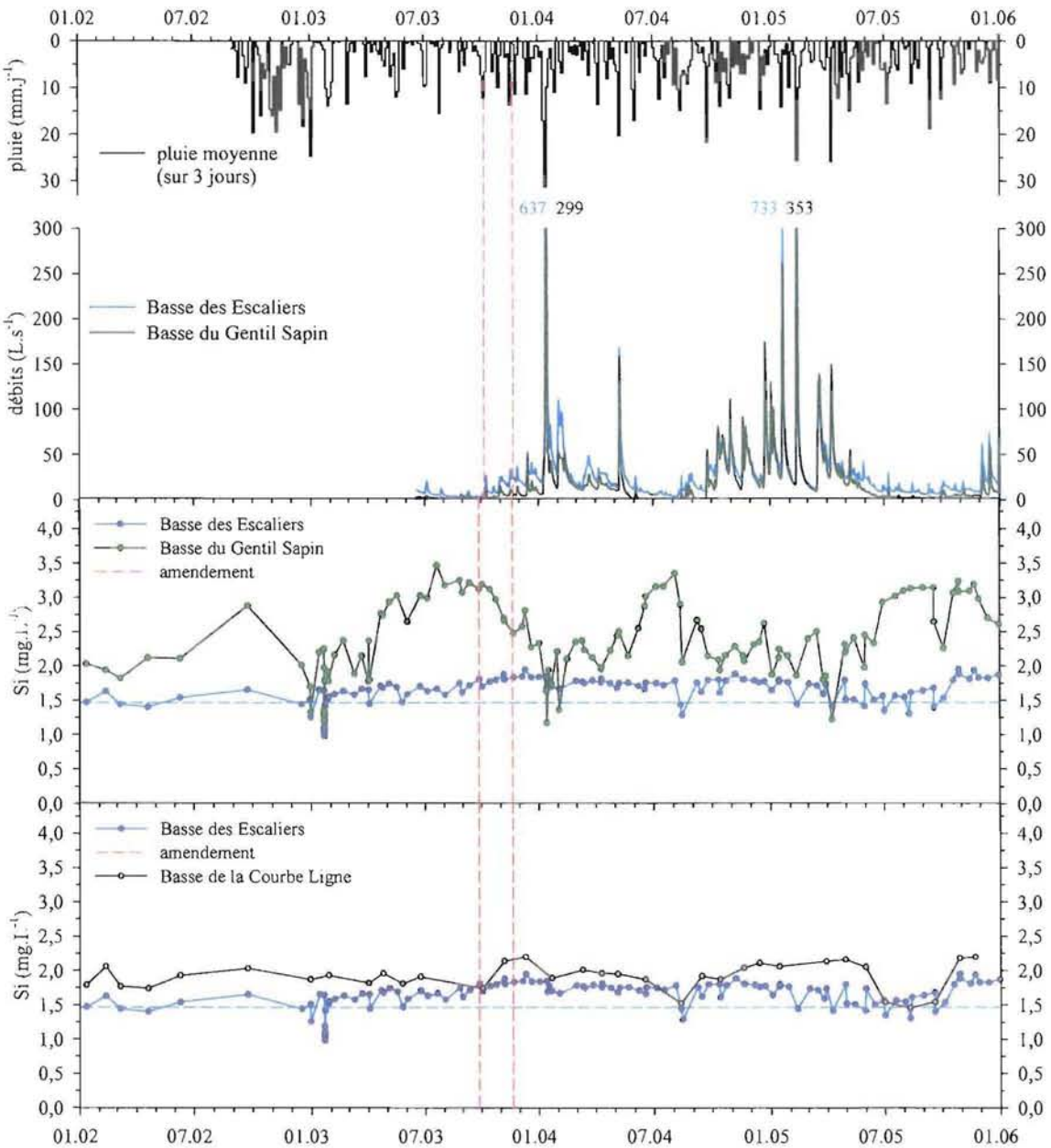



Figure 2.29 Silice à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

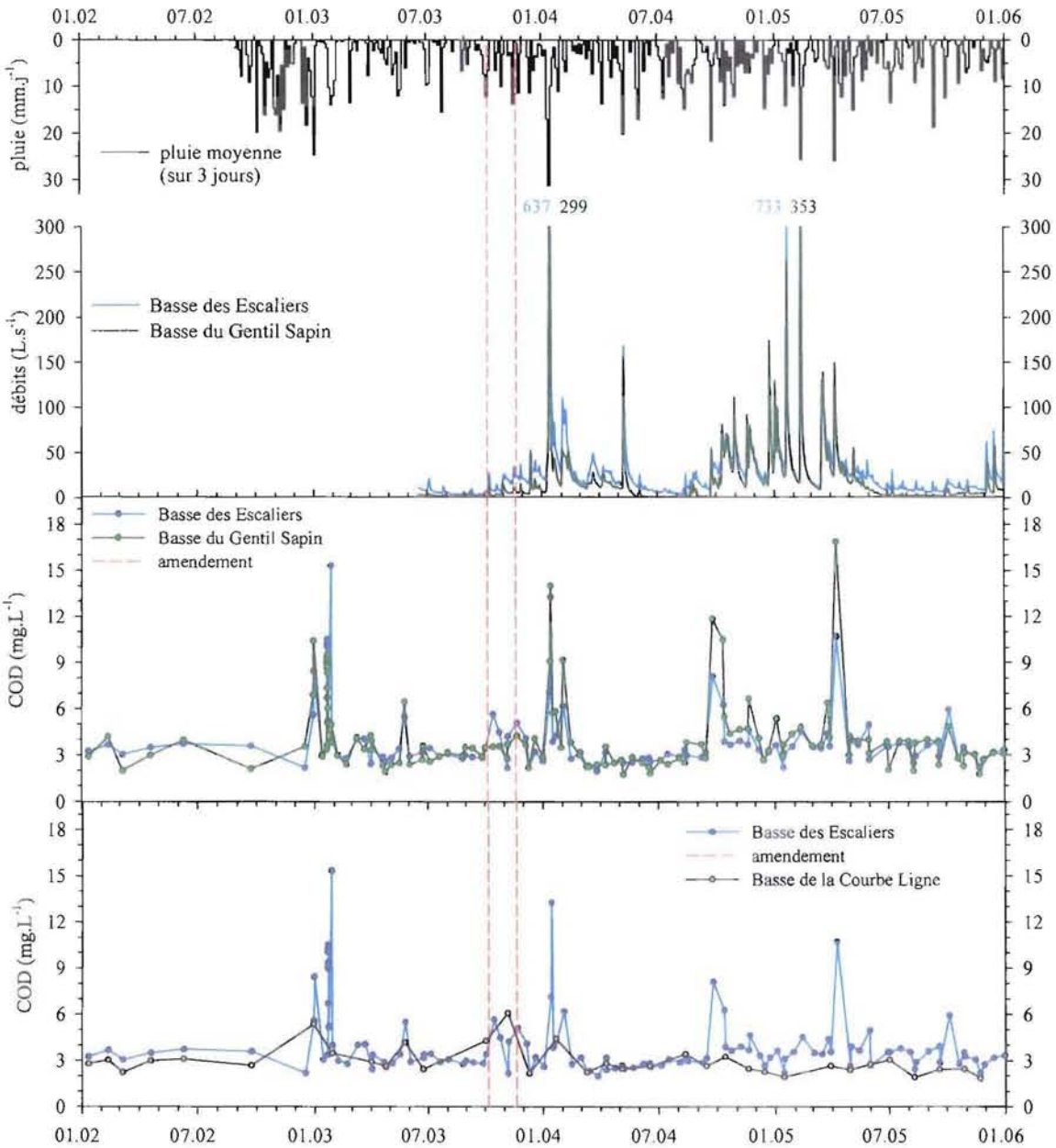



Figure 2.30 Carbone Organique Dissous à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

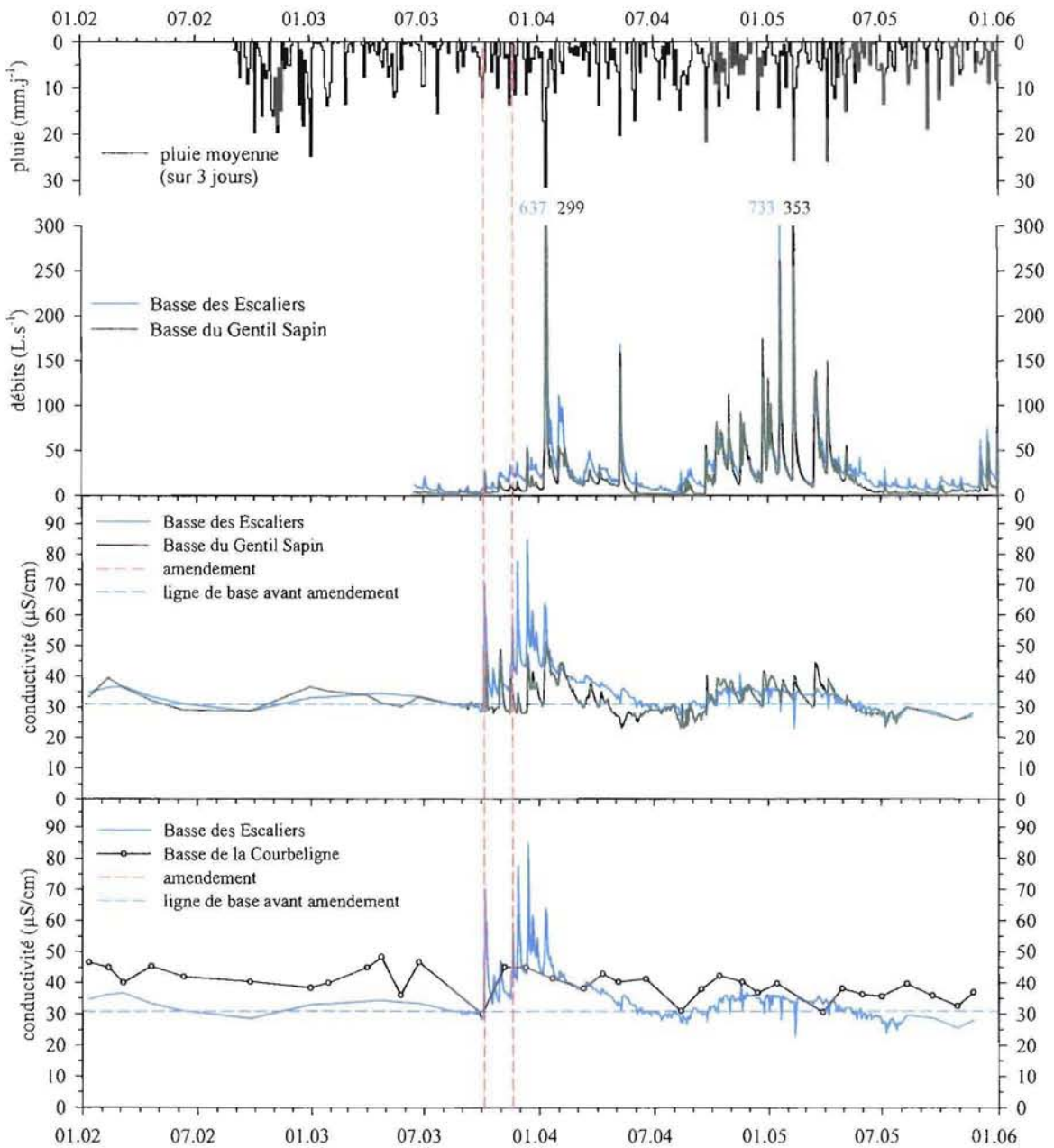



Figure 2.31 Conductivité à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 à 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés bleus horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés rouge verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).

Le tableau 2.8 résume et compare les éléments analysés sur les 2 ruisseaux BE et CL avant et après amendement. On note une augmentation significative des concentrations en Na et Mn après amendement, uniquement dans le ruisseau BE.

| | BE avant | | BE après | | test | P | CL avant | | Cl après | | test | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 4,44 | 0,04 | 4,69 | 0,60 | 2 | ** | 4,54 | 0,37 | 4,26 | 0,62 | 1 | ** |
| $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$) | 36,20 | 32,66 | 20,52 | 7,22 | 2 | ** | 19,81 | 5,80 | 35,35 | 12,63 | 2 | ** |
| conductivité ($\mu S/cm$) | 30,9 | 1,7 | 35,3 | 7,0 | 2 | ** | 41,83 | 5,08 | 38,57 | 4,12 | 1 | * |
| Ca ($mg.L^{-1}$) | 0,72 | 0,22 | 1,31 | 0,63 | 2 | ** | 1,33 | 0,15 | 1,28 | 0,12 | 1 | ns |
| Mg ($mg.L^{-1}$) | 0,26 | 0,10 | 0,42 | 0,12 | 2 | ** | 0,45 | 0,06 | 0,45 | 0,04 | 1 | ns |
| K ($mg.L^{-1}$) | 0,71 | 0,09 | 0,94 | 0,35 | 2 | ** | 0,63 | 0,08 | 0,63 | 0,05 | 1 | ns |
| Na ($mg.L^{-1}$) | 0,55 | 0,16 | 0,61 | 0,15 | 2 | * | 0,63 | 0,05 | 0,63 | 0,04 | 1 | ns |
| $SO_4$ ($mg.L^{-1}$) | 4,79 | 1,17 | 5,84 | 1,29 | 2 | ** | 4,66 | 0,34 | 4,57 | 0,33 | 1 | ns |
| $NO_3$ ($mg.L^{-1}$) | 2,65 | 0,82 | 3,37 | 0,99 | 1 | ns | 6,38 | 1,51 | 6,41 | 1,43 | 1 | ns |
| Cl ($mg.L^{-1}$) | 1,33 | 0,51 | 1,90 | 0,86 | 2 | ** | 1,72 | 0,18 | 1,69 | 0,12 | 1 | ns |
| Si ($mg.L^{-1}$) | 1,47 | 0,26 | 1,71 | 0,15 | 2 | ** | 1,87 | 0,11 | 1,94 | 0,24 | 1 | ns |
| $Al_T$ ($mg.L^{-1}$) | 0,58 | 0,11 | 0,53 | 0,23 | 2 | ** | 0,72 | 0,12 | 0,72 | 0,12 | 2 | ns |
| Mn ($\mu g.L^{-1}$) | 73 | 18 | 85 | 19 | 2 | * | 101 | 28 | 100 | 10 | 2 | ns |
| Fe ($\mu g.L^{-1}$) | 73 | 57 | 46 | 31 | 2 | ns | 26 | 11 | 16 | 8 | 1 | * |
| DOC ($mg.L^{-1}$) | 5,09 | 3,10 | 3,70 | 1,78 | 2 | * | 3,24 | 0,88 | 2,77 | 0,96 | 2 | * |

Tableau 2.8 Comparaison des paramètres des ruisseaux amendé (BE) et témoins (CL) avant et après amendement. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 38-48 BE avant, n = 72-76 BE après, n = 13 CL avant, n = 21 CL après) et l'écart-type associé (entre parenthèses). 1 = t-Student si le test de normalité et de variance est respectée sinon 2 = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, ** = <0,001, * = <0,05.

## Comportement hydrologique et chimique du Gentil Sapin (GS)

Le ruisseau GS présente des comportements hydrologiques et chimiques atypiques. D'une part, une grande partie de la pluie incidente semble ne pas sortir du bassin versant, et les débits sont plus bas que ceux du bassin versant voisin BE beaucoup moins vaste. D'autre part le ruisseau montre des variations cycliques saisonnières pour de nombreux paramètres chimiques. Ces phénomènes font de ce ruisseau un témoin de qualité inférieure au ruisseau CL pour le bassin versant BE amendé. En contre partie, c'est un cas d'étude intéressant pour comprendre l'influence de phénomènes intrinsèques à un site sur la qualité et la quantité de l'eau.

L'étude de la carte géologique reportée figure 2.2 a révélé la présence d'un accident géologique important, une faille plurikilométrique se terminant d'après les auteurs de la carte

dans le vallon nord du bassin versant GS. La présence de cette faille peut simplement expliquer le déficit hydrique constaté au point de prélèvement du ruisseau GS à la limite entre le grès vosgien et les couches de Senones. L'augmentation des débits plus limitée lors des crues, et le niveau inférieur du débit de GS à l'étiage par rapport à BE peut être dus au drainage vertical imposé par cette faille. La figure 2.32 prise à l'embranchement du ruisseau dessiné sur la carte dans le vallon nord entre les deux zones humides en novembre 2005 au cours d'écoulement important atteste de l'absence d'eau dans le lit du ruisseau, et ceux depuis longtemps aux vues des épaisseurs successives de feuilles mortes.

Figure 2.32 Embranchement sec du ruisseau GS dans le vallon nord du bassin versant entre les deux zones humides.

Les variations chimiques saisonnières de nombreux éléments et du pH sont en parties liés à ce phénomène hydrologique et aux limites des couches géologiques sédimentaires. En effet la campagne de prélèvement de pH effectué en été 2005 lorsque les pH de GS sont les plus élevés est résumée figure 2.33.

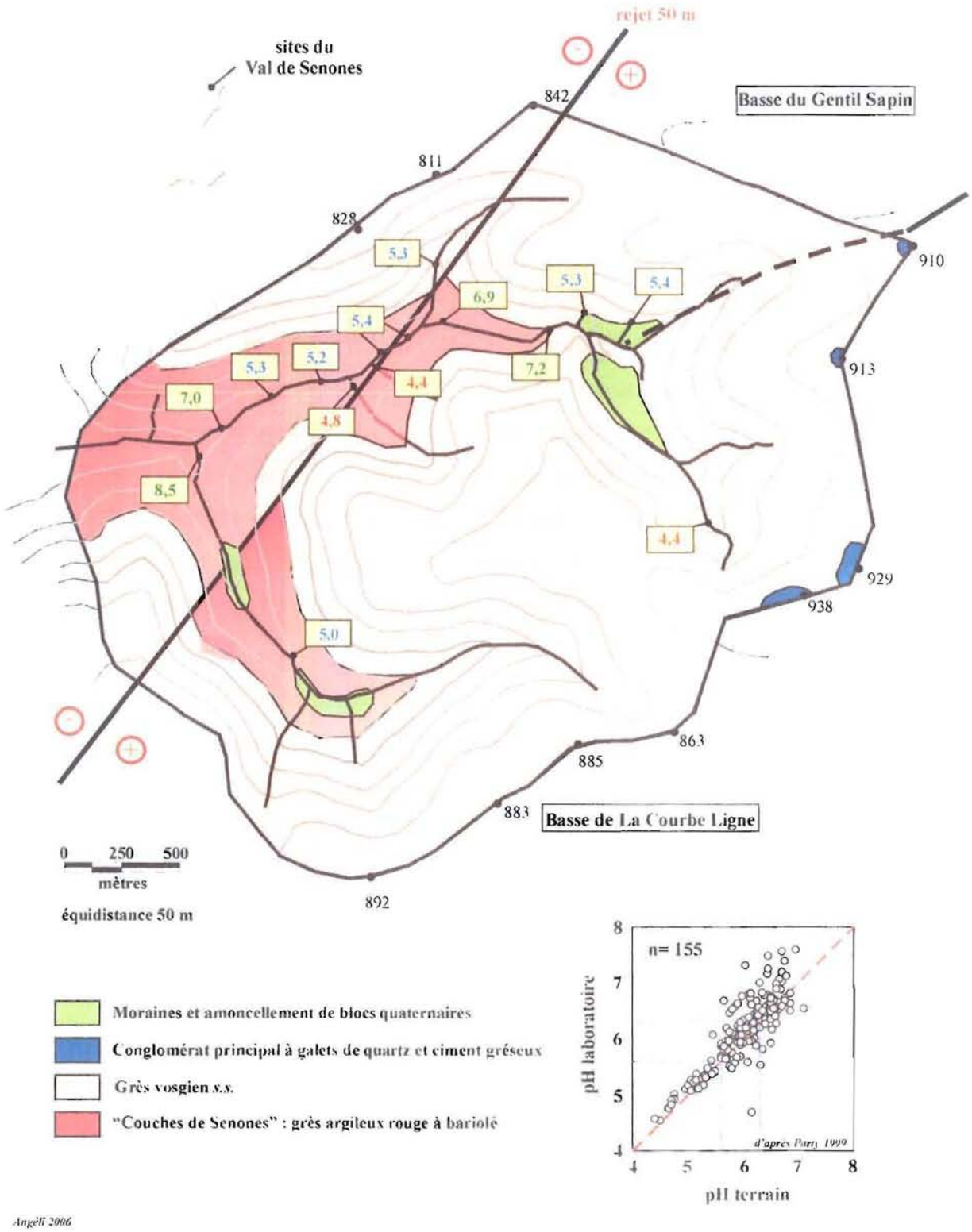



Figure 2.33 Variations du $pH_{terrain}$ dans les eaux des bassins versants témoins du Gentil Sapin et de Courbeligne le 02 juillet 2005. Carte géologique et tectonique de la zone avec les failles observées et supposées (carte géologique de Cirey-sur-Vezouze au 1/50000$^{ème}$)

En effet, le flux d'eau acide provenant du grès vosgien du bassin GS est faible, comme nous venons de l'expliquer. Ce volume d'eau est d'autant plus bas en été, lorsque les eaux profondes alimentent les ruisseaux. Au niveau du point de prélèvement GS, les eaux acides rencontrent les couches beaucoup plus riches de Senones, qui tamponnent facilement ces eaux, augmentant ainsi le pH et les éléments chimiques (Ca, Mg...). Les pH de 7,2 et 6, 9 mesurés attestent de cette amélioration saisonnière des eaux. Puis le ruisseau rencontre le Lançoir des Marais mesuré à pH 5,3 ainsi qu'une série de sources acides avant d'arriver plus en aval. Cet affluent et ces sources ont un débit important et continu, même en été, et participent à réacidifer les eaux tamponnés précédemment, jusqu'à arriver en aval où les eaux drainent les couches de Senones et présentent à nouveau des pH de 7. Parallèlement, le pH de la Courbeligne amont est acide, parce que les débits des eaux acides sont plus élevés et imposent un pH acide même au contact avec les couches de Senones. Puis vers l'aval, comme pour GS, les eaux se neutralisent car les sources acides sont moins nombreuses.
En hiver, les débits plus importants des sources amont de GS imposent au ruisseau des comportements hydrochimiques similaires à ceux décrits pour CL et BE toute l'année (pH acides, concentrations plus faibles).

### 2.4.5 Flux et bilans de matière

#### a) Flux moyens annuels d'éléments dans les bassins pour 2004-2005

Le tableau 2.9 présente les flux moyens calculés pour les années 2004-2005 dans les pluies, les dépôts totaux (humides et secs), les solutions de drainage collectées à la base du sol (-140 ou -160 cm) et les ruisseaux CL et BE. Pour BE, les concentrations moyennes pondérées calculées sur toute la période avant amendement ont été multipliées par le drainage mesuré après amendement afin de quantifier, par différence, l'effet de l'amendement. Les dépôts de Ca, Mg, S-$SO_4$ et N total ($NH_4 + NO_3$) dans les pluies sont respectivement de 1,6, 0,4, 3,1, 9,8 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$. Calculés pour chaque bassin versant en fonction de leur couverture forestière, les dépôts totaux de Ca, Mg, S-$SO_4$ et N total pour le bassin versant BE sont estimés à 2,7, 0,7, 6,7 et 13,8 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$. Les flux drainés à la base du sol est respectivement de 5,3, 0,8, 4,1 et 2,0 kg/ha/an. Entre la base des sols et les ruisseaux, les flux de S-$SO_4$, Mg et N total augmentent considérablement.
Calculés en utilisant les concentrations moyennes avant amendement, les flux théoriques de Ca, Mg, S-$SO_4$ et N-$NO_3$ drainés à l'exutoire de BE hors amendement sont respectivement de

6,8, 2,4, 14 et 4,2 kg/ha/an. A l'exutoire de CL ces flux sont respectivement de 6,8, 2,4, 7,6 et 7,2 kg/ha/an.

Pendant la même période (2004-2005) le flux après amendement de Ca, Mg, S-$SO_4$ et N- $NO_3$ pour le bassin versant BE est égal à 11,6, 3,5, 15,3 et 6,7 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$.

| | | Ca | Mg | K | Na | S-$SO_4$ | N-$NO_3$ | N-$NH_4$ | N total | Cl | $H^+$ | $Al_T$ | Si |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pluie HC | BE | 1,6 | 0,4 | 2,6 | 3,2 | 3,1 | 3,4 | 6,4 | 9,8 | 7,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| dépôts totaux | BE | 2,7 | 0,7 | 4,4 | 5,5 | 6,7 | 6,1 | 7,6 | 13,8 | 12,3 | 0,1 | 0,1 | 0,3 |
| | CL | 3,2 | 0,9 | 3,5 | 6,5 | 8,1 | 7,3 | 8,1 | 15,4 | 14,4 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| flux solution sol | BE | 5,3 | 0,8 | 4,3 | 7,7 | 4,1 | 2,0 | | | 8,9 | 1,1 | 4,1 | 8,9 |
| drainage hors chaulage | BE | 6,8 | 2,4 | 6,2 | 5,9 | 14,0 | 4,2 | 2,3 | 6,5 | 10,5 | 0,2 | 3,4 | 13,7 |
| | CL | 6,3 | 2,3 | 3,1 | 3,6 | 7,6 | 7,2 | | | 8,5 | 0,1 | 3,6 | 9,5 |

Tableau 2.9 Flux chimiques moyens annuels (2004-2005) de Ca, Mg, K, Na, S- $SO_4$, N-$NO_3$, N-$NH_4$, N total, Cl, $H^+$, $Al_T$ et Si en $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans les pluies HC (hors couvert), les dépôts totaux, les solutions de sols et les ruisseaux témoins CL et BE (simulé hors l'amendement). Les lames d'eau totales de BE en mm sont respectivement de 851 mm en 2004 et 750 mm en 2005.

### b) Bilans d'éléments exportés provenant de l'amendement

Le tableau 2.10 présente les flux de produits exportés. La quantité totale de Ca exporté par drainage du bassin versant BE sur les 26 mois après amendement est de : 25,2 $kg.ha^{-1}$, pour Mg, de 7,7 $kg.ha^{-1}$, pour K, de 16,8 $kg.ha^{-1}$, pour Cl, de 36,5 $kg.ha^{-1}$ et enfin pour S-$SO_4$ de 33,2 $kg.ha^{-1}$. On peut déjà noter que deux tiers des flux de Ca, Mg, et Cl exportés sur les 26 mois ont été exportés les 4 premiers mois (principalement au cours de la crue de janvier 2004). Pour les flux de K et $SO_4$, 80 % du produit total exporté l'a été pendant les 4 premiers mois.

6,8% du $SO_4$ contenus dans l'amendement sont drainés dans le ruisseau durant les 26 mois suivant l'amendement. Si l'on observe le rapport entre le flux drainé provenant de l'amendement et la quantité totale d'éléments apportée lors de l'amendement, on constate que seulement 1,5 et 1,9 % du Ca et Mg apporté a été éliminé pendant les 26 mois qui ont suivi l'amendement. En première approximation, la durée des stocks encore potentiellement disponibles pour l'écosystème avant épuisement total, calculés sur la base des flux des

produits exportés pendant l'année hydrologique 2004-2005, est de 259 ans pour Ca et 168 ans pour Mg.

Enfin 37% du Cl apporté est drainé dans le ruisseau durant les 21 mois suivant l'amendement principalement durant les crues de janvier 2004 et de 2005.

| | | Ca | Mg | K | Cl | $SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| concentration pondérée avant amendement | $mg.L^{-1}$ | 0,83 | 0,30 | 0,76 | 1,29 | 5,17 |
| produit apporté | $kg.ha^{-1}$ | 745 | 134 | 44 | 39 | 179 |
| flux total exporté durant les **4** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 9,1 | 2,3 | 5,1 | 11,3 | 24,1 |
| flux total exporté durant les **26** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 25,2 | 7,7 | 16,8 | 36,5 | 99,6 |
| flux issu du produit apporté exporté durant les **4** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 7,0 | 1,5 | 3,3 | 8,4 | 9,4 |
| flux issu du produit apporté exporté durant les **26** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 11,1 | 2,6 | 3,9 | 14,6 | 12,1 |
| % du produit exporté en **4** mois par rapport au produit total | % | 0,9 | 1,1 | 7,5 | 21,5 | 5,3 |
| % du produit exporté en **26** mois par rapport au produit total | % | 1,5 | 1,9 | 8,9 | 37,3 | 6,8 |

Tableau 2.10 Flux de Ca, Mg, K, Cl et $SO_4$ dans le ruisseau BE entre octobre 2003 et décembre 2005. Concentrations pondérées avant amendement, quantité d'éléments apportés par amendement, flux total exportés par BE durant les 4, puis les 26 mois suivant l'amendement. Les Flux exportés à 4 et 26 mois sont calculés par différence entre les flux totaux après amendement et les flux recalculés à partir des concentrations pondérées avant amendement et extrapolées à la période après amendement.

## 2.5 Réponses des eaux à l'amendement : Cornimont

### 2.5.1 Précipitations et pluviolessivats

Les précipitations annuelles en 2004 et 2005 ont été respectivement de 1766 et 1355 mm sur les sites étudiés, ce qui représente des précipitations moyennes annuelles (2004-2005) de 1560 mm. L'été de l'année précédente (2003) a été marqué par une sécheresse importante. La figure 2.34 présente les pluies mensuelles pour les années 2004 et 2005. On constate que le niveau élevé des pluies en 2004 est lié à un mois de janvier particulièrement pluvieux (387 mm), comme pour les sites du Val de Senones. La fin d'année 2004 est également pluvieuse particulièrement pour les mois d'août et d'octobre. En comparaison l'année 2005 est beaucoup plus sèche, avec 411 mm de moins. Les hauteurs de pluie mensuelles sont beaucoup plus homogènes que l'année précédente, comme cela était également le cas pour les sites gréseux précédents.

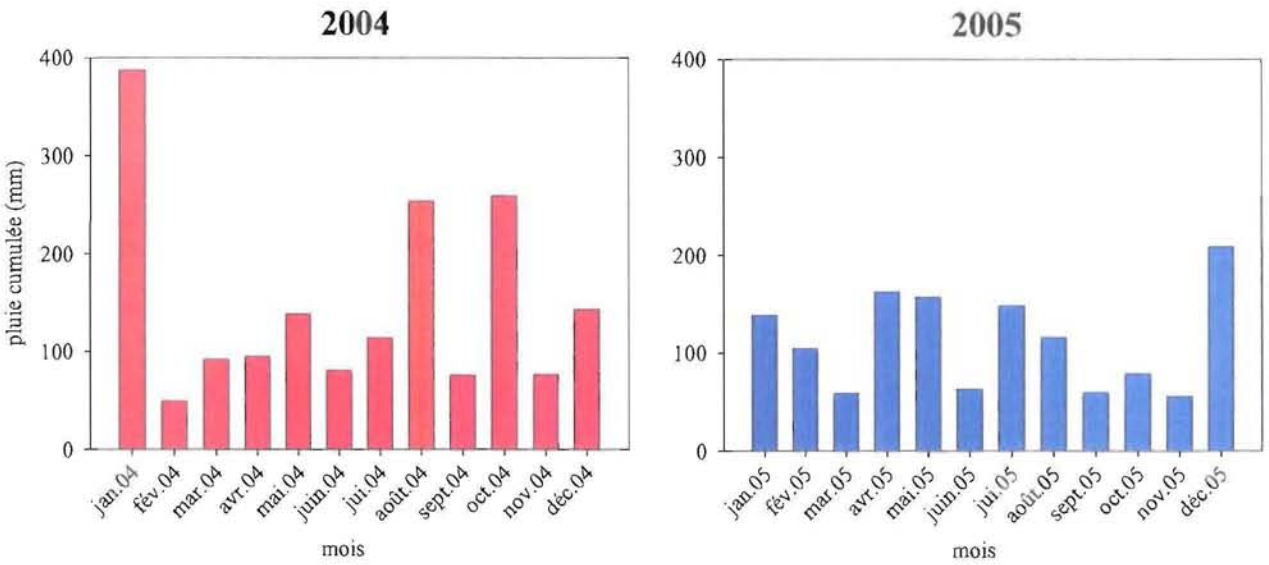



Figure 2.34 Hauteurs de pluie mensuelles (cumul des hauteurs d'eau journalières) hors couvert entre les sites d'études de Cornimont au cours des années 2004 et 2005.

La composition chimique moyenne des pluies (HC) et des pluviolessivats (SC) collectées sur le site LF est résumée dans le tableau 2.11 ci-dessous. Dans cette comparaison, nous avons pas intégré les données des 4 mois qui ont suivi l'amendement pour ne pas tenir compte du produit directement tombé dans les pluviomètres, ou sur les aiguilles des arbres et entraîné au sol durant l'hiver et la fonte. Ces précipitations sont moins acides que les eaux du ruisseau. Mises à part les concentrations en K qui sont 5 fois plus élevées dans les pluviolessivats que

dans les pluies (effet de la récrétion des arbres). Les concentrations des autres éléments et en particulier de $S\text{-}SO_4$ et $N\text{-}NO_3$ sont peu différentes. Même les pH ne montrent aucune différence entre les pluies et les pluviolessivats collectés sur la période.

| | HC | | SC | |
|---|---|---|---|---|
| pH | 5,67 | -0,08 | 5,65 | 0,04 |
| $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$) | 2,16 | 2,57 | 2,26 | 2,04 |
| $Al_T$ ($mg.L^{-1}$) | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,29 |
| Ca ($mg.L^{-1}$) | 0,44 | 0,31 | 0,46 | 0,32 |
| Mg ($mg.L^{-1}$) | 0,08 | 0,05 | 0,14 | 0,08 |
| K ($mg.L^{-1}$) | 0,27 | 0,29 | 1,38 | 1,00 |
| Na ($mg.L^{-1}$) | 0,53 | 0,34 | 0,71 | 0,51 |
| $S\text{-}SO_4$ ($mg.L^{-1}$) | 0,52 | 0,26 | 0,64 | 0,28 |
| $N\text{-}NO_3$ ($mg.L^{-1}$) | 0,42 | 0,23 | 0,55 | 0,37 |
| $N\text{-}NH_4$ ($mg.L^{-1}$) | 0,75 | 0,52 | 0,85 | 0,73 |
| Cl ($mg.L^{-1}$) | 0,88 | 0,39 | 1,36 | 0,77 |
| Mn ($\mu g.L^{-1}$) | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| Fe ($\mu g.L^{-1}$) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Si ($\mu g.L^{-1}$) | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,05 |
| DOC ($mg.L^{-1}$) | 3,39 | 1,62 | 6,48 | 3,75 |

Table 2.11 Paramètres chimiques des pluies (HC) et des pluviolessivats (SC) de décembre 2003 à décembre 2005. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 31) et l'écart-type associé (entre parenthèses).

La figure 2.35 ci-dessous présente le détail des différents éléments chimiques mesurés au cours de ces 2 années pour les différents pluviomètres. A la différence des pluviomètres du Val de Senones, ces graphiques confirment la similitude entre pluies et pluviolessivats. En dehors du potassium, seules les concentrations en chlore et en Carbone Organique Dissous présentent un enrichissement visible sous l'effet des interactions avec l'arbre. Il est possible que la position du collecteur SC, comme pour le cas SC1 du Val de Senones, explique ces similitudes entre pluies et pluviolessivats. Les concentrations sont similaires à celles obtenues pour les sites du Val de Senones à l'exception des concentrations en azote ($N\text{-}NO_3$ et $N\text{-}NH_4$) dans les pluviolessivats 2 à 3 fois plus faibles sur les sites de Cornimont.

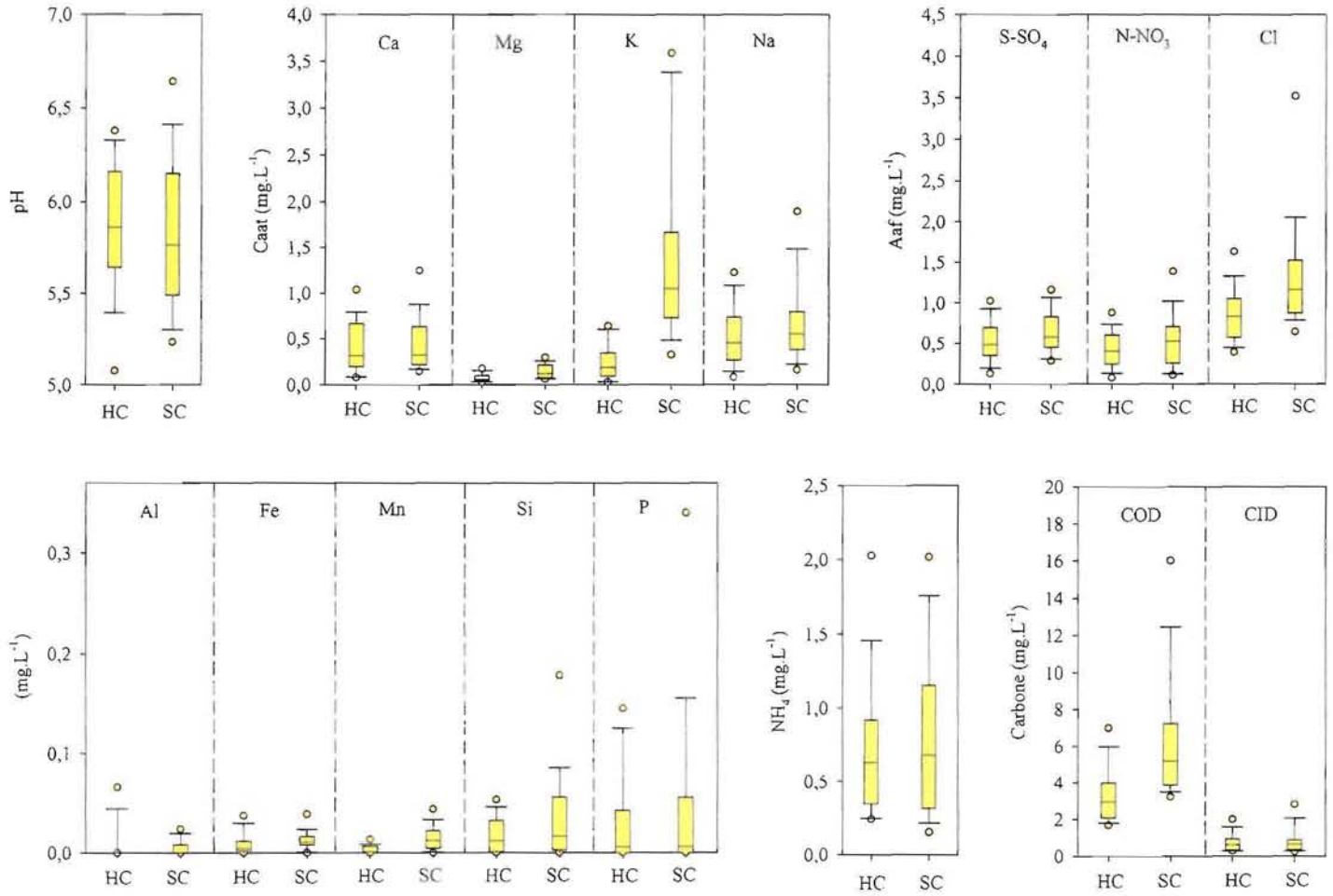



Figure 2.35 Comparaison des concentrations en éléments dans les pluies (HC) et les pluviolessivats (SC) des sites de Cornimont entre décembre 2002 et 2005 (n = 31). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les 25ème et 75ème percentiles, les barres extérieures des 10ème et 90ème percentiles et les cercles les 5ème et 95ème percentiles.

### 2.5.2 Ruisseaux

La figure 2.36 présente les débits des ruisseaux des bassins versants LF-bas amendé et WS témoins durant les années 2004 et 2005, ainsi que les précipitations moyennes sur 3 jours.
Le débit moyen annuel moyen (2004-2005) du LF-bas est de 927 mm. Il est supérieur à celui du ruisseau WS avec 806 mm en moyenne sur les 2 années. Pour les deux ruisseaux, le drainage total l'année 2005 est 25 % inférieur à celui de l'année 2004. Comme pour les ruisseaux BE et GS, on note la présence d'épisodes de crues fortement marquées en janvier-mars 2004 et octobre et février 2005. La différence majeure entre les sites du nord et du sud, est la présence de nombreuses crue supérieurs à 200 $L.s^{-1}$ à Cornimont en dehors de ces 2 grand événements majeurs, alors que pour BE et GS, en dehors de ces deux périodes, les débits sont toujours inférieurs à 200 $L.s^{-1}$. Enfin, à l'image des sites au nord, la seconde moitié de l'année 2005 est marquée par des débits très bas, sans épisode de crue marqué. Ceci est à mettre en relation avec les précipitations plus faibles de l'année 2005. L'amendement réalisé le 21/11/03 a surtout influencé les eaux pendant la crue majeure de janvier 2004. On notera également que les débits des ruisseaux réagissent très rapidement aux événements pluvieux. Chaque précipitation dépassant les 15 mm sur 3 jours donne lieu à une crue.

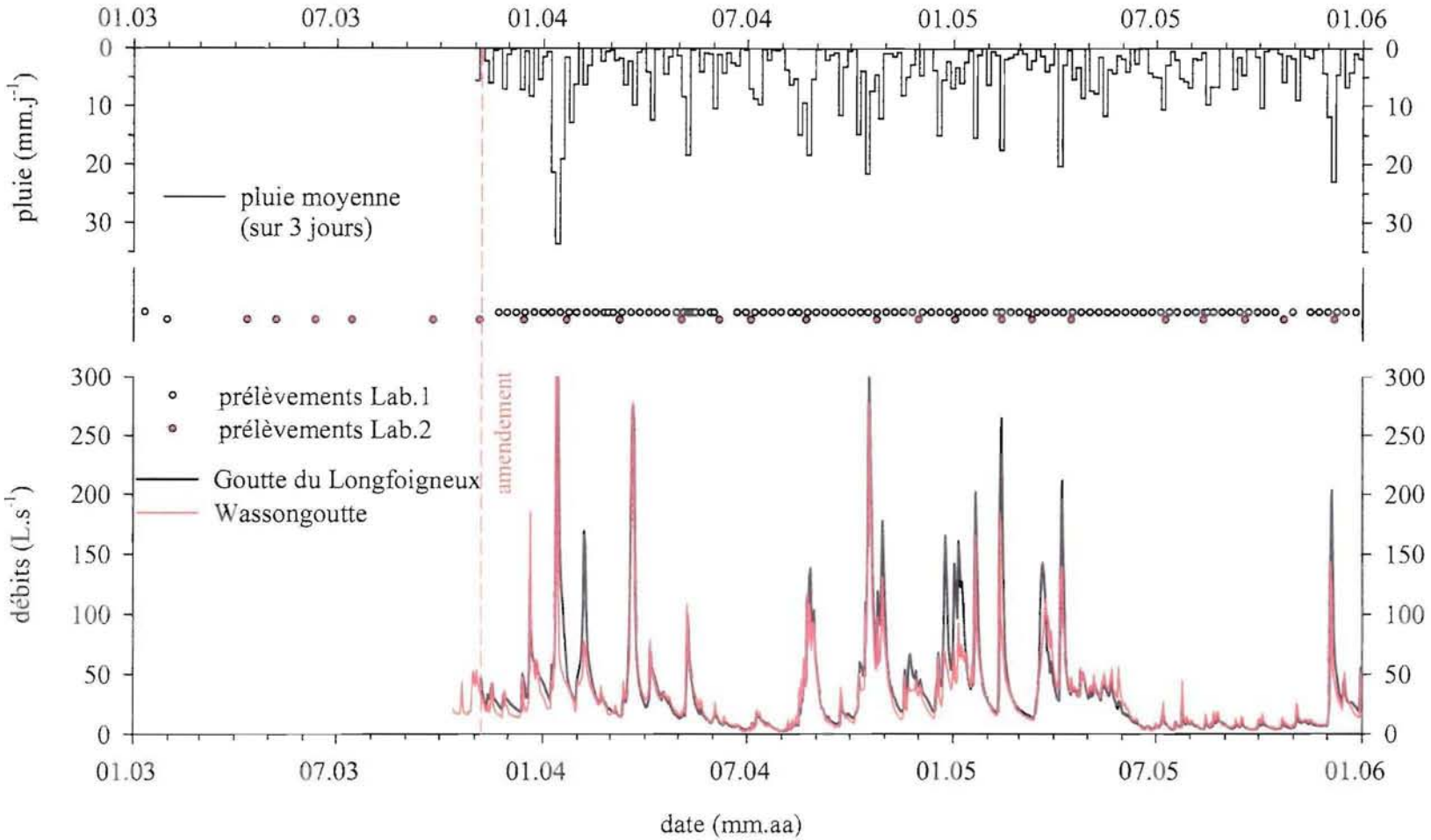



Figure 2.36 Débits de la Goutte du Longfoigneux (LF-bas) et du Wassongoutte (WS) et précipitations à Cornimont (moyenne sur 3 jours) entre janvier 2004 et 2005. La ligne en pointillés rouges indique l'opération d'amendement, les cercles gris et rouges les points de prélèvements des Lab.1 et 2.

Les figures 2.37 à 2.42 présentent l'évolution conjointe des paramètres hydrologiques et chimiques des ruisseaux témoin WS et amendé LF-bas.

Les concentrations en Ca et Mg du ruisseau LF-bas avant amendement et du témoin WS évoluent de manière strictement similaire. L'amendement provoque une rapide augmentation au moment de l'amendement (particulièrement pour Ca) et puis une seconde moins prononcée pour Ca et aussi prononcée pour Mg lors de la première crue importante après l'amendement en janvier 2004. On constate ensuite une baisse très lente des concentrations de ces deux éléments, qui sont faiblement influencées par la reprise des écoulements en septembre 2004 (dilution), mais restent peu affectés par les crues entre octobre et février 2005. Les concentrations en Ca et Mg tendent progressivement vers une concentration environ deux fois supérieure à leur niveau d'avant amendement. Les concentrations en Ca et Mg diminuent significativement dans le ruisseau témoin WS entre ces deux même périodes (tableau 2.12).

Les concentrations en K dans le ruisseau LF-bas augmentent très fortement au moment de l'amendement (apport de KCl) puis retournent après environ 6 mois au niveau du ruisseau témoin WS. A l'exception de la dernière augmentation lors de la reprise des écoulements en septembre 2004, où les deux ruisseaux ont à nouveau des concentrations en K similaires.

Les sulfates apportés sous forme de gypse, augmentent fortement au moment de l'amendement puis diminuent rapidement. A l'inverse des autres éléments apportés, ils sont très peu influencés par le premier pic de crue de janvier 2004. Les concentrations décroissent ensuite progressivement vers un niveau supérieur de 30% à celui du témoin WS. 25 mois après l'amendement, les concentrations sont toujours 30% plus élevées dans le ruisseau amendé LF-bas que dans le ruisseau témoin WS. Les concentrations en sulfates du ruisseau WS diminuent significativement entre 2003 et 2005 (tableau 2.12).

L'évolution du traceur hydrologique Cl est assez spectaculaire. Suite à l'amendement, les concentrations en chlorures augmentent brutalement. Puis l'allure générale des concentrations en chlorure dans le ruisseau amendé LF-bas décroît très régulièrement de novembre 2003 à mai 2005. Fin 2005, les concentrations en Cl restent supérieures de 25 à 30 % à celles du ruisseau témoin WS. En plus de cette décroissance progressive et continue des concentrations en chlorure, on note que l'élément est très sensible aux moindres variations de débits du ruisseau LF. En effet, chaque décrue importante se traduit par une diminution des concentrations en chlorure du ruisseau LF, tandis que chaque pic de crue coïncide avec une augmentation des concentrations dans le ruisseau. Le stock de chlorure entraîné vers le ruisseau est donc en relation directe avec le volume d'eau rapidement déplacé par la pluie vers le ruisseaux. On peut déjà constater qu'une grande partie du Cl apporté été évacuée en 17

mois. Les concentrations en nitrates des ruisseaux amendé LF et témoin WS sont similaires et fortement marquées par la saisonnalité du cycle de l'azote. On ne note aucune différence statistique significative entre les périodes d'avant et après amendement pour les 2 ruisseaux (tableau 2.12). L'été 2004 est marqué par une forte baisse des concentrations en nitrates du ruisseau amendé, phénomène absent lors de l'été 2005, pourtant moins pluvieux.

La figure 2.39 présente l'évolution des concentrations en Al, $H^+$ et du pH. Les concentrations en Al n'évoluent pas dans le ruisseau témoin WS entre la période d'avant et après amendement. Par contre, on note une baisse des concentrations en Al significative (tableau 2.12) dans le ruisseau amendé après amendement. Ceci se traduit par des concentrations nulles en Al en hiver 2004, 2005 et 2006 et de l'été 2005. L'évolution du pH des ruisseau amendé et témoin, montre un décalage positif d'une demie unité pH du ruisseau témoin par rapport à la période d'avant amendement. On note donc une stabilisation du pH entre la période d'avant et d'après amendement dans le ruisseau LF, alors que les eaux du ruisseau témoin WS montrent une acidification significative sur la même période (table 2.12). L'évolution des concentrations en $H^+$ confirme cette tendance. De plus on constate que la baisse des concentrations en protons n'est pas épisodique comme pour les concentrations en aluminium, mais continue sur la période d'après-amendement. Lors des crues hivernales de début d'année (2004 et 2005), alors que les concentrations en aluminium augmentaient dans les ruisseaux témoins et amendés, les concentrations en protons n'augmentaient que dans le ruisseau témoin. Ceci suggère un effet positif de l'amendement, non pas en terme d'augmentation du pH, mais plutôt en terme de stabilisation de l'acidification, y compris lors des épisodes acidifiant de crue. Ceci est probablement dû à l'amélioration du pouvoir tampon des eaux après amendement.

Les concentrations en silice et COT (figure 2.40), ne varient pas significativement entre les périodes d'avant et d'après amendement. Ces éléments sont soumis à des cycles saisonniers marqués, et similaires. On constate juste que les augmentations de COT durant les périodes de fonte en début d'année 2004 et 2005 correspondent plutôt à des dilution des concentrations en silice. Les variations de la conductivité traduisent les tendances chimiques globales des deux ruisseaux. Pour le ruisseau témoin WS, la déminéralisation constatée entre début 2002 et début 2006 pour de nombreux éléments (Ca, Mg, K, $SO_4$) se traduit par une baisse significative de la conductivité (table 2.12). Inversement, l'augmentation des concentrations de nombreux éléments lors de l'amendement (Ca, Mg, K, Cl, $SO_4$) se traduit par une augmentation significative de la conductivité du ruisseau LF immédiatement après

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

amendement, puis une atténuation progressive et une stabilisation après 17 mois au niveau du ruisseau témoin.

Enfin, la figure 2.42 présente l'évolution des concentrations en $NH_4$ des deux ruisseaux LF et WS. On note enfin des augmentations épisodiques des concentrations en $NH_4$ du ruisseau amendé LF-bas de la reprise de la végétation en mars 2004 jusqu'au début de l'été en juin 2004. Ces variations ne semblent pas être influencées par les variations hydrologiques.

Les deux points amont LF-centre et LF-haut ne sont pas représentés sur les figures suivantes par souci de lisibilité. Le ruisseau LF-centre situé au milieu du bassin versant ne montre aucune différence notable dans son comportement chimique qui permette de le différencier de LF-3. Les concentrations chimiques sont particulièrement cohérentes en terme d'intensité et de vitesse de réponse à l'amendement. La source amont LF-haut situé à 940 m au sommet du bassin versant présente des différences chimiques notables :

- les concentrations en Ca, Mg et Cl sont plus basses qu'à l'aval, mais suivent la même décroissance dans le temps.
- les concentrations en K suivent la même variation rapide après l'amendement avec un retour en quelques mois à leur niveau d'avant amendement.
- les concentrations en sulfates sont plus élevées durant la période de 4 mois après l'amendement que LF-centre et LF-bas, mais retournent plus rapidement à leur niveau d'avant-amendement (début de l'année 2005)
- les concentrations en nitrates suivent les mêmes cycles saisonniers que les deux autres points de prélèvements, mais les concentrations sont plus importantes, surtout pendant les pics des périodes hivernales.
- les concentrations en Al et Mn sont deux fois plus importantes qu'en aval, et les concentrations en protons sont 50 % plus élevées. On note une augmentation du pH et une nette décroissance des concentrations en Al et Mn suite à l'amendement.
- la silice et le COD sont respectivement moins et plus concentrés que dans les eaux de LF-bas mais ne présentent pas de variations importantes entre l'avant et l'après amendement.

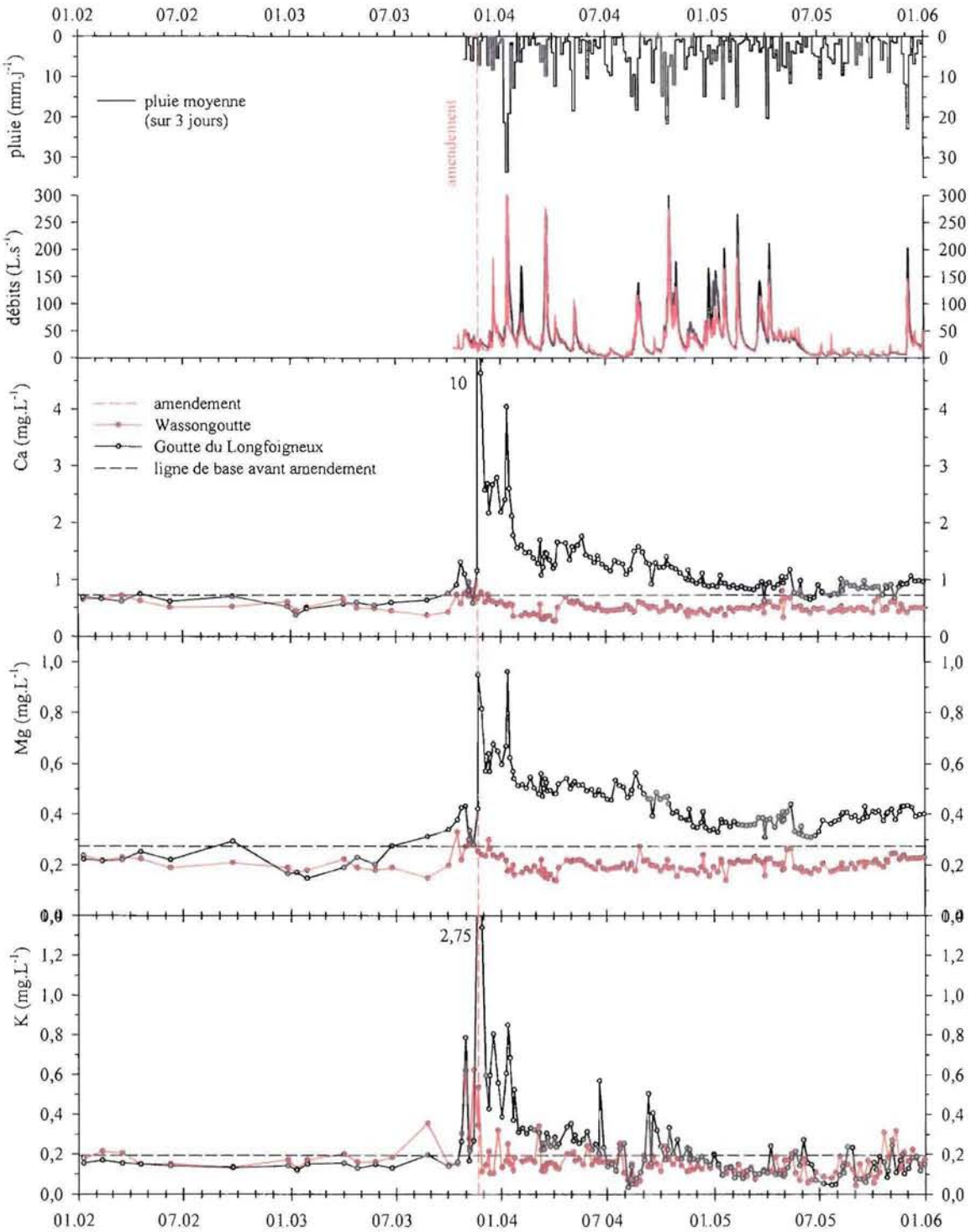



Figure 2.37 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Ca ($mg.L^{-1}$), Mg ($mg.L^{-1}$) et K ($mg.L^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

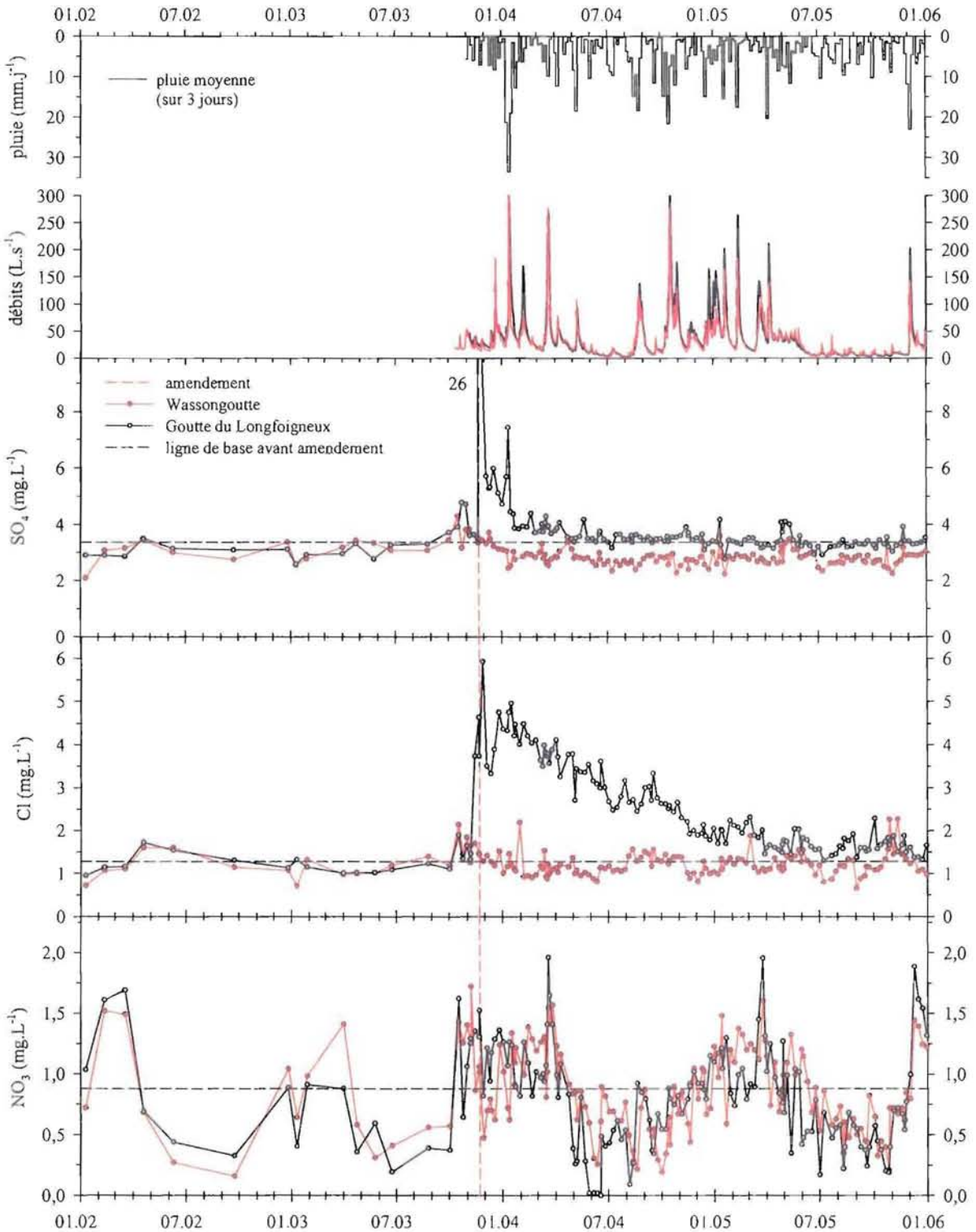



Figure 2.38 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, $SO_4$ ($mg.L^{-1}$), Cl ($mg.L^{-1}$) et $NO_3$ ($mg.L^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

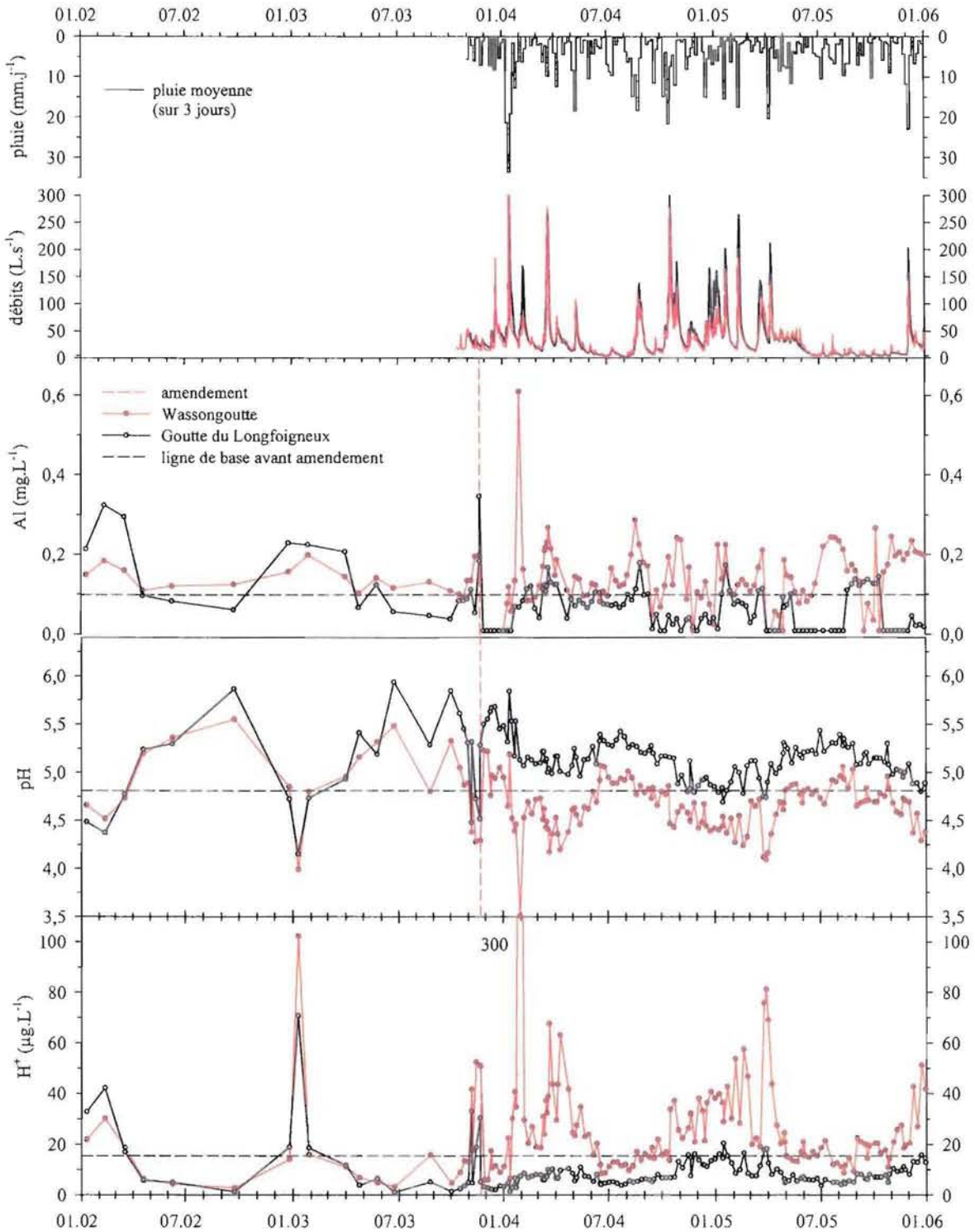



Figure 2.39 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Al ($mg.L^{-1}$), pH et $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

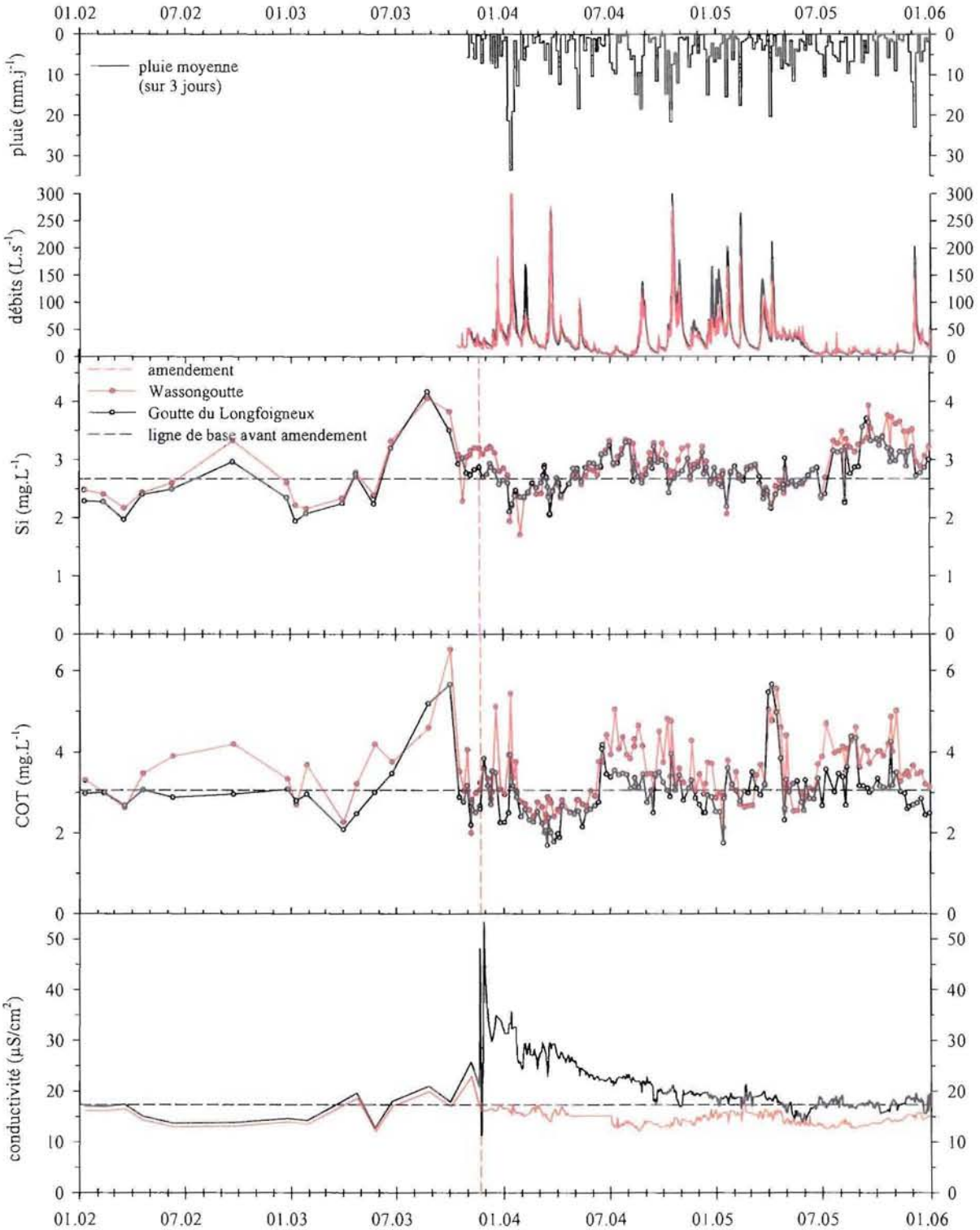



Figure 2.40 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Si ($mg.L^{-1}$), COT ($mg.L^{-1}$) et conductivité ($\mu S.cm^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

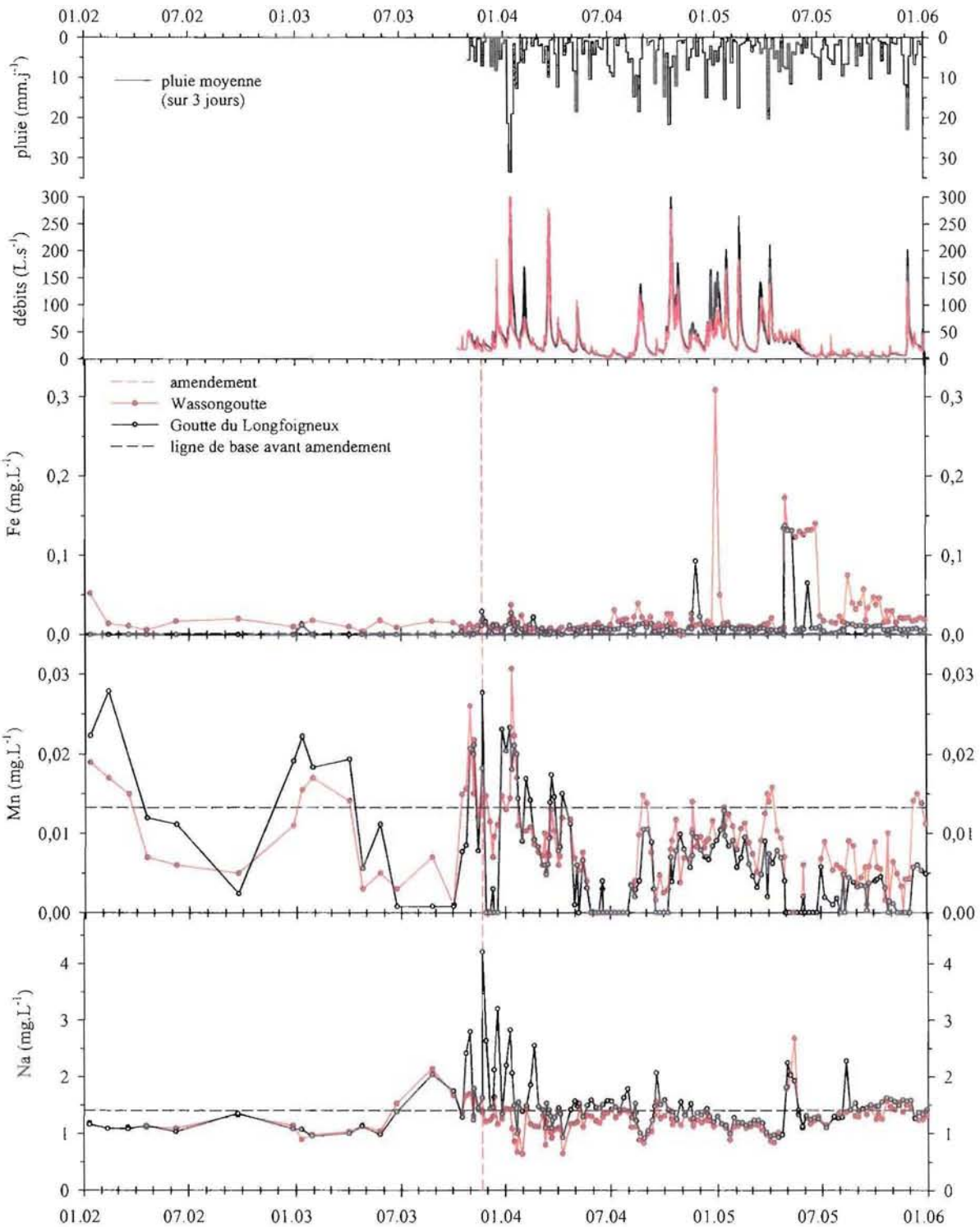



Figure 2.41 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 · pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Fe ($mg.L^{-1}$), Mn ($mg.L^{-1}$) et Na ($mg.L^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

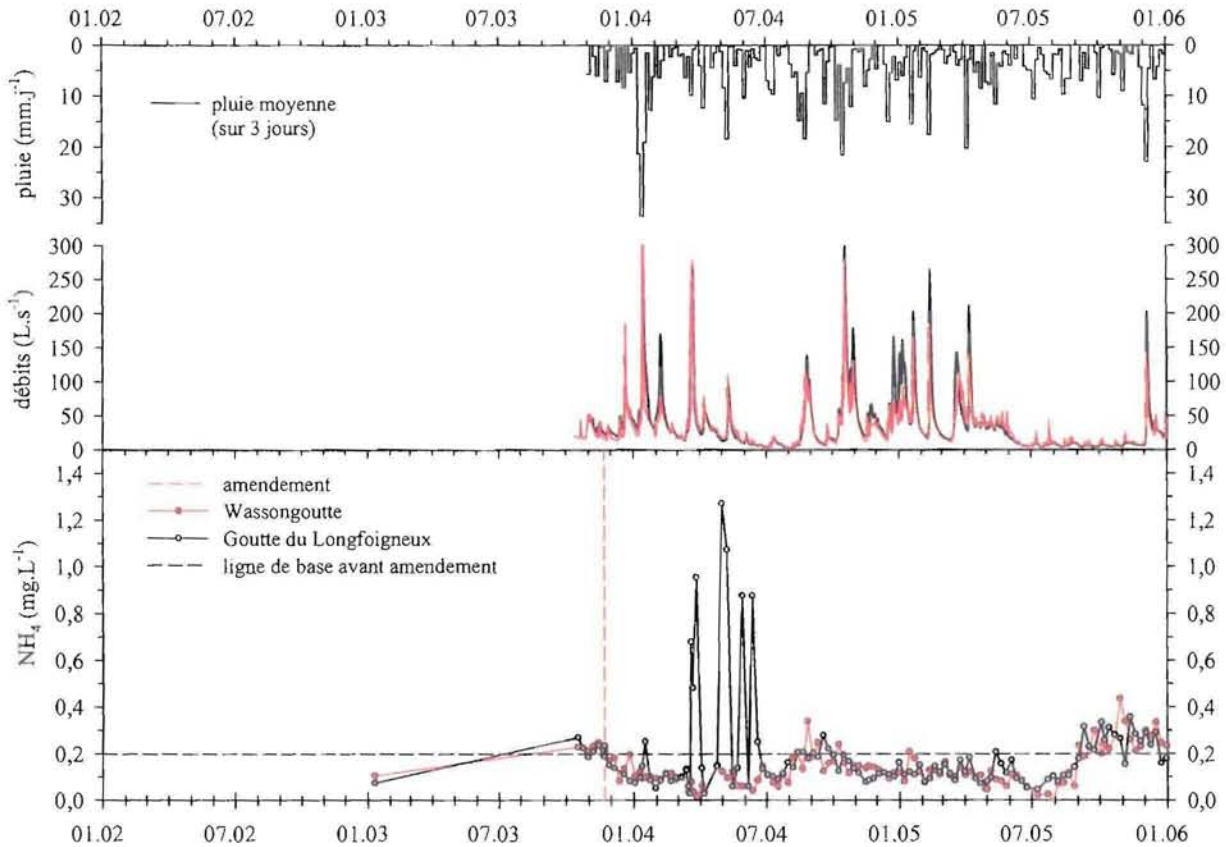



Figure 2.42 Paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, $NH_4$ ($mg.L^{-1}$). Les pointillés noirs horizontaux représentent les concentrations moyennes avant amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).

La tableau 2.12 résume et compare les éléments analysés dans les 2 ruisseaux avant et après amendement. Dans le ruisseau amendé LF-bas, on note une baisse significative des concentrations en Mn après amendement. La baisse des concentrations en Mn est épisodique, et suit les mêmes variations que les concentrations en Al. Les concentrations en Fe diminuent également dans le ruisseau LF entre la période d'avant et d'après amendement, tandis que les concentrations en Na restent stables dans les deux ruisseaux.

| | LF avant | | LF après | | test | p | WS avant | | WS après | | test | p |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 4,81 | -0,05 | 5,09 | 0,32 | b | ns | 4,68 | -0,05 | 4,56 | -0,02 | b | ** |
| $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$) | 15,46 | 17,35 | 8,13 | 3,86 | b | ns | 20,95 | 23,27 | 27,32 | 28,40 | b | ** |
| conductivité ($\mu S/cm$) | 17,3 | 3,4 | 21,2 | 5,2 | b | *** | 16,09 | 2,92 | 14,68 | 1,18 | b | * |
| Ca ($mg.L^{-1}$) | 0,72 | 0,23 | 1,29 | 0,95 | b | *** | 0,60 | 0,12 | 0,50 | 0,10 | b | *** |
| Mg ($mg.L^{-1}$) | 0,27 | 0,09 | 0,45 | 0,11 | b | *** | 0,22 | 0,05 | 0,20 | 0,03 | b | * |
| K ($mg.L^{-1}$) | 0,27 | 0,38 | 0,25 | 0,29 | b | ns | 0,24 | 0,14 | 0,15 | 0,06 | b | *** |
| Na ($mg.L^{-1}$) | 1,40 | 0,49 | 1,47 | 0,44 | b | ns | 1,32 | 0,30 | 1,24 | 0,25 | b | ns |
| $SO_4$ ($mg.L^{-1}$) | 3,36 | 0,56 | 3,84 | 2,04 | b | ** | 3,25 | 0,47 | 2,82 | 0,28 | b | *** |
| $NO_3$ ($mg.L^{-1}$) | 0,88 | 0,47 | 0,81 | 0,41 | a | ns | 0,92 | 0,46 | 0,85 | 0,34 | b | ns |
| Cl ($mg.L^{-1}$) | 1,28 | 0,26 | 2,55 | 1,02 | b | *** | 1,30 | 0,36 | 1,20 | 0,25 | b | ns |
| Si ($mg.L^{-1}$) | 2,67 | 0,53 | 2,79 | 0,31 | b | ns | 2,83 | 0,54 | 2,87 | 0,39 | b | ns |
| $Al_T$ ($mg.L^{-1}$) | 0,14 | 0,09 | 0,06 | 0,05 | b | *** | 0,14 | 0,04 | 0,14 | 0,08 | b | ns |
| Mn ($\mu g.L^{-1}$) | 13 | 8 | 6 | 6 | b | *** | 12 | 7 | 7 | 5 | b | *** |
| Fe ($\mu g.L^{-1}$) | 1 | 3 | 12 | 24 | b | *** | 14 | 9 | 26 | 41 | b | ns |
| DOC ($mg.L^{-1}$) | 3,05 | 0,83 | 3,00 | 0,65 | b | ns | 3,47 | 0,94 | 3,48 | 0,75 | b | ns |

Tableau 2.12 Comparaison des paramètres des ruisseaux amendé (LF-bas) et témoins (WS) avant et après amendement. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 30 LF ou WS avant, n = 135 LF-bas ou WS après) et l'écart-type associé. 1 = t-Student si le test de normalité et de variance est respectée sinon 2 = test de test de somme des rangs de Wilcoxon, P = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001.

### 2.5.3 Flux et bilans de matière

#### a) Flux moyens annuels d'éléments dans les bassins pour 2004-2005

| $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ | | Ca | Mg | K | Na | $S\text{-}SO_4$ | $N\text{-}NO_3$ | $N\text{-}NH_4$ | N total | Cl | $H^+$ | $Al_T$ | Si |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pluie HC | | 3,3 | 0,4 | 1,2 | 2,7 | 7,1 | 2,7 | 5,4 | 8,1 | 4,8 | 0,0 | 0,1 | 0,2 |
| dépôts totaux | LF | 11,4 | 1,4 | 4,0 | 9,2 | 8,3 | 6,3 | 12,8 | 19,1 | 18,7 | 0,0 | 0,1 | 0,5 |
| | WS | 11,4 | 1,4 | 4,0 | 9,2 | 8,3 | 6,3 | 12,8 | 19,1 | 18,7 | 0,0 | 0,1 | 0,5 |
| drainage hors chaulage | LF | 6,7 | 2,5 | 1,8 | 13,0 | 10,3 | 1,7 | 1,4 | 3,1 | 13,0 | 0,1 | 0,9 | 26,6 |
| | WS | 4,1 | 1,7 | 1,3 | 10,1 | 7,8 | 1,6 | 0,9 | 2,5 | 9,8 | 0,2 | 0,7 | 21,5 |

Tableau 2.13 Flux chimiques moyens annuels (2004-2005) de Ca, Mg, K, Na, S- $SO_4$, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NH_4$, N total, Cl, $H^+$, $Al_T$ et Si en $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans les pluies HC (hors couvert), les dépôts totaux et les ruisseaux témoins WS et LF-bas (simulé hors l'amendement). La lame d'eau totale drainée par LF est de 927 mm en moyenne sur les années 2004 et 2005.

Le tableau 2.13 présente les flux moyens calculés pour les années 2004-2005 dans les pluies, les dépôts totaux (humides et secs) et les ruisseaux WS et LF-bas. Pour LF-bas, les concentrations moyennes pondérées calculées sur toute la période avant amendement on été multipliées par le drainage après amendement afin de quantifier, par différence, l'effet de l'amendement. Les dépôts de Ca, Mg, $S\text{-}SO_4$ et N total ($NH_4 + NO_3$) dans les pluies sont respectivement de 3,3, 0,4, 7,1, 5,4 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$. Calculés pour chaque bassin versant en fonction de leur couverture forestière, les dépôts totaux de Ca, Mg, $S\text{-}SO_4$ et N total pour le bassin versant BE sont estimés à 11,4, 1,4, 8,3 et 12,8 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$.

Calculés en utilisant les concentrations moyennes avant amendement, les flux théoriques de Ca, Mg, $S\text{-}SO_4$ et $N\text{-}NO_3$ drainés à l'exutoire du ruisseau LF hors amendement sont respectivement de 6,7, 2,5, 10,3 et 3,1 kg/ha/an. A l'exutoire du ruisseau WS, ces flux sont respectivement de 4,1, 1,7, 7,8 et 2,5 kg/ha/an.

#### b) Bilans d'éléments exportés depuis l'amendement

Le tableau 2.14 présente les flux de produits exportés. La quantité totale exportée par drainage du bassin versant LF sur les 26 mois après amendement est de : pour Ca, 26,9kg.ha$^{-1}$, pour Mg, de 8,9 kg.ha$^{-1}$, pour K, de 5,2 kg.ha$^{-1}$, pour Cl, de 53,4 kg.ha$^{-1}$ et enfin pour $SO_4$ de 74,5 kg.ha$^{-1}$. On peut déjà noter que deux tiers des flux de Ca, Mg, et Cl issus de l'amendement ont été exportés les 4 premiers mois (principalement au cours de la crue de janvier 2004). Pour les flux de K et $SO_4$, 70% du produit total exporté l'a été pendant les 4 premiers mois.

Si l'on observe le rapport entre le flux drainé provenant de l'amendement et la quantité total d'éléments apporté lors de l'amendement, on constate que seulement 1,5 et 2,6% du Ca et Mg amendé a été éliminé pendant les 21 mois qui ont suivi l'amendement. La durée des stocks encore potentiellement disponibles pour l'écosystème avant épuisement total, calculés sur la base des flux des produits exportés pendant l'année hydrologique 2004-2005, est de 250 ans pour Ca et 150 ans pour Mg. Il est également probable qu'une forte partie du Ca exporté provienne du gypse, surtout au cours des premiers mois après l'amendement. 4,7% du K et 5,5% du $SO_4$ contenus dans le produit total sont drainés dans le ruisseau durant les 26 mois suivant l'amendement.

Enfin, comme nous l'avions suggérer lors de l'étude des concentrations des éléments dans les ruisseaux, 76% du Cl apporté est drainé dans le ruisseau durant les 26 mois suivant l'amendement principalement. Les 17 mois de décroissance des concentrations peuvent donner une bonne estimation d'un temps moyen de résidence des eaux dans le bassin LF.

| Longfoigneux | | Ca | Mg | K | Cl | $SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| concentration pondérée avant amendement | $mg.L^{-1}$ | 0,72 | 0,27 | 0,19 | 1,40 | 3,33 |
| produit apporté | $kg.ha^{-1}$ | 864 | 135 | 44 | 39 | 207 |
| flux total exporté durant les **4** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 11,3 | 3,0 | 2,6 | 21,8 | 24,7 |
| flux total exporté durant les **26** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 26,9 | 8,9 | 5,2 | 53,4 | 74,5 |
| flux issu du produit apporté exporté durant les **4** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 7,6 | 1,6 | 1,8 | 18,5 | 8,5 |
| flux issu du produit apporté exporté durant les **26** mois suivant l'amendement | $kg.ha^{-1}$ | 12,7 | 3,5 | 2,1 | 29,7 | 11,3 |
| % du produit exporté en **4** mois par rapport au produit total | % | 0,9 | 1,2 | 4,1 | 47,2 | 4,1 |
| % du produit exporté en **26** mois par rapport au produit total | % | 1,5 | 2,6 | 4,7 | 76,0 | 5,5 |

Tableau 2.14 Flux de Ca, Mg, K, Cl et $SO_4$ dans le ruisseau LF d'octobre 2003 à décembre 2005. Concentrations pondérées avant amendement, quantité d'éléments apportés par amendement, flux total exportés par LF durant les 4, puis les 26 mois suivant l'amendement. Les Flux exportés à 4 et 26 mois sont calculés par différence entre les flux totaux après amendement et les flux recalculés à partir des concentrations pondérées avant amendement et extrapolées à la période après amendement.

## 2.6 Synthèse et discussion partielle

L'amendement apporté combinait (1) des carbonates de Ca et Mg à faible vitesse de dissolution, pour neutraliser durablement l'acidité et fournir aux plantes ces nutriments, (2) du gypse, plus soluble, qui devait permettre un drainage profond de Ca et Mg équilibrés par le sulfate dans le sol, et enfin un traceur hydrologique, le KCl.

Pour le bassin versant sur grès, les premiers objectifs ont été atteints puisque les teneurs en Ca et Mg et le pH des solutions de sol ont nettement augmenté jusqu'à la base du sol. Cet enrichissement profond n'est pas uniquement lié à la présence de gypse plus soluble, puisque le magnésium suit le même phénomène, mais l'entraînement du calcium et du magnésium en profondeur est favorisé par la migration des sulfates.

La proportion de gypse dissous et entraînée en profondeur ne peut être calculée car les lysimètres ont été installés une année après l'amendement.
La proportion de Cl dissous provenant du KCl doit être élevée puisque les teneurs en Cl des solutions de sol de cette seconde année après amendement se rapprochent en surface de celles du sites témoin Ceci est cohérent avec les faible quantité de KCl apporté. Le transfert vertical du Cl est assez lent, puisque après deux ans la concentration en Cl est toujours plus forte dans les solutions de sol des horizons profonds du sol amendé. Cependant le chlorure apporté sur l'ensemble du bassin versant n'a pas encore atteint la nappe comme le montre l'absence de différence avec le ruisseau quelques mois après l'amendement. Dans une expérience similaire d'apport de NaCl sur un petit bassin versant sur granite de Forêt-Noire, Raspt et al. (1998) observent une décroissance exponentielle des concentrations en Cl pendant 3 ans à l'issue desquelles 6,5 % de l'apport a disparu. Néanmoins, même après 5 ans, les concentrations en Cl du bassin amendé restent légèrement supérieures à celles du témoin.

Entre 60 et 80 % du Ca et Mg de l'amendement exporté en 26 mois l'a été durant les 4 premiers mois après l'amendement. Les différences de composition entre ruisseau témoin et ruisseau amendé ne permettent pas de mettre en évidence d'évolution claire sur le plus long terme, mais l'absence d'acidification importante durant les crues de l'année 2005 pourrait être considérée comme une amélioration attribuable à l'amendement. Quelle sera l'évolution future ? Le fait que les chlorures de soient pas encore arrivés dans le ruisseau suggère un

temps de résidence de l'eau très long, impliquant un effet de l'amendement à très long terme uniquement.

L'amendement a été distribué sur l'ensemble du bassin versant, zones humides comprises, qui fournissent une partie importante des flux d'eau en crue. La progressive migration du Ca et Mg apporté devrait neutraliser une partie de l'acidité en crue, comme en 2005. Par contre il est probable que la qualité des eaux d'étage, qui sont fournies par la lente infiltration d'eau dans la nappe profonde ne s'améliore que très lentement, et le délai suggéré par l'étude historique et confirmé par la dynamique du Cl permet de penser qu'il compte en dizaine d'années. En effet, les concentrations en Cl semblent être retournées à leur niveau initial durant l'été 2005, largement avant que le stock total soit exporté. On peut alors supposer que le Cl restant circule dans le réservoir plus profond et ne ressortira qu'une fois le cycle hydrologique complet accompli, ce qui devrait nous permettre de connaître le temps de résidence exact, si nous sommes capable de détecter l'excès de Cl. Ces conclusions sont appuyées par une étude menée dans le Bade Wurtemberg sur le même substrat géologique (Westermann, 2000). Le suivi d'un ensemble de ruisseaux dont les basins versants ont été amendés il y plus de 20 années montre un changement excessivement lent de leur composition chimique. Seule la teneur en Mg montre une tendance à l'augmentation sur le long terme. En raison des produits plus solubles apportés sur BE, on peut espérer une évolution un peu plus rapide. La lenteur des changements constatés sur ce substrat s'oppose à celle mesurée dans l'expérience d'amendement sur granite, ainsi qu'à de nombreux comptes rendus figurant dans la littérature. Ceux-ci montrent des réactions rapides des ruisseaux à un amendement. Mais ces sites correspondent souvent à des sols peu épais, ou suffisamment argileux pour favoriser des dynamiques latérales rapides des solutions des sols vers les ruisseaux. La mesure des temps de transfert des eaux des sols aux nappes et aux ruisseaux apparaît donc primordiale, pour analyser la dynamique temporelle de l'acidification comme pour comprendre les effets à long terme d'un amendement

En réalité, sans préjuger de l'efficacité à long terme d'un amendement sur ces eaux acides, les délais de restauration naturelle ou « forcée » sont vraisemblablement fortement contraints par un temps de résidence long dans le réservoir profond. Une fois ce cycle hydrologique accompli, nous pourrons juger de l'efficacité et de la pérennité du produit sur la restauration des eaux.

Le bassin sur granite à plagioclase et amendé à Cornimont présente des résultats nettement plus contrastés que sur grès. En effet, suite à l'opération d'amendement, les concentrations en Ca, Mg, et $SO_4$ augmentent fortement pendant la crue de janvier 2004, mais l'on constate ensuite une décroissance très progressive de ces éléments, beaucoup moins brutale que sur grès, avec une stabilisation du ruisseau amendé dans des concentrations 1,5 à 2 fois plus élevées que dans le ruisseau témoin selon les éléments apportés. Le suivi du traceur hydrologique Cl a montré que 47 % du chlorure avait été drainés à l'exutoire du ruisseau durant les 4 premiers mois suivant l'amendement. Ce pourcentage s'élève à près de 80 % au bout de 26 mois. Ceci suggère qu'il y a une forte contribution des eaux superficielles aux flux sortant des zones humides et imposant les débits en LF-bas. Ce phénomène s'explique par la présence d'horizons indurés à fragipan ou « crassin » à faible profondeur dans les sols. La répartition spatiale de ces couches est mal connue, mais l'on sait qu'elle participe fortement au drainage latéral fréquemment constaté dans ce bassin versant. La couverture hétérogène de ces horizons permet aussi un drainage vertical du produit, vers les arènes profondes. La résultante principale est donc une amélioration rapide et durable des conditions chimiques et biologiques (Boudoin, 2006) du ruisseau, puisque les stocks de Ca et Mg apportés et drainés sont très faibles, 2 ans après amendement. Ces résultats sont en accord avec les études d'amendement réalisées à l'étranger. Il faut également noter que les fédérations de pêche en charge des sites étudiés ont constaté la réinstallation durable de truites dans le ruisseau amendé. L'efficacité de l'opération est donc ici évidente sur le court terme, et suggère encore une fois l'importance des cheminements de l'eau et son temps moyen de résidence dans le bassin versant.

# Fonctionnement hydrologique des bassins versants

# 3. FONCTIONNEMENT HYDROLOGIQUE DES BASSINS VERSANTS

## 3.1 Contribution d'une analyse hydrologique

### 3.1.1 Bilans hydrologiques

Les trois années de suivis des bassins versants présentent des différences climatiques marquées. L'année 2003 a été particulièrement sèche avec un été particulièrement chaud (canicule). L'hiver 2003-2004 a commencé par des chutes de neige précoces (décembre 2003). L'année 2004 a été une année moyenne avec un hiver 2004-2005 peu enneigée. L'année 2005 a à nouveau été une année sèche, avec des précipitations faibles et régulièrement réparties sur l'année.

Les sites deux sites LF et WS de Cornimont présentent des lames d'eau moyennes annuelles proches (927 mm pour LF-bas et 806 mm pour WS). Cette similitude hydrologique entre ruisseau témoin et amendé n'est pas valable pour les sites du Val de Senones (pour 791 mm BE mm et 312 mm pour GS) du fait des déficits hydrologiques mis en évidence à GS, probablement à cause de l'importante faille présente sur le bassin versant. Les lames d'eau plus importantes à Cornimont sont liés aux pluies moyennes plus importantes sur ces sites (1560 mm) que pour les bassins versant gréseux (1392 mm).

### 3.1.2 Réactivité comparée et analyses de crues

L'examen comparé des hydrogrammes des bassins versants de Moussey et de Cornimont (figure 3.1) montre une fréquence beaucoup plus élevée de crues à Cornimont qu'à Moussey tandis que les crues majeures (fonte des neiges) atteignent des débits spécifiques deux fois plus élevés à Senones qu'à Cornimont. Les bassins versants de Senones sont fortement déforestés sur les sommets (39 à 57 % de chaumes) tandis que ceux de Cornimont sont entièrement boisées. On peut supposer que l'intensité des crues majeures observées à Senones reflète la déforestation du massif (Anderassian, 2002).

5 événements pluvieux discrets (13 janvier 2004, 9 mai 2004, 21 janvier 2005, 13 février 2005 et 8 avril 2005) de forte intensité ont été sélectionnés pour décrire les réponses hydrologiques au pas de temps horaire des 4 ruisseaux. Les 5 crues montrent des évolutions

semblables à ceci près que le seuil naturel utilisé au GS ne permet pas une estimation précise des débits au-dessus de 200 $L.s^{-1}$.

La figure 3.2 relative à la crue du 8 avril 2005 illustre la réponse hydrologique. Les ruisseaux ont réagi à 2 séquences de précipitations, l'une le 7 avril et l'autre le 8 avril totalisant 58,8 mm et 53,2 mm de pluie respectivement à Moussey et Cornimont.

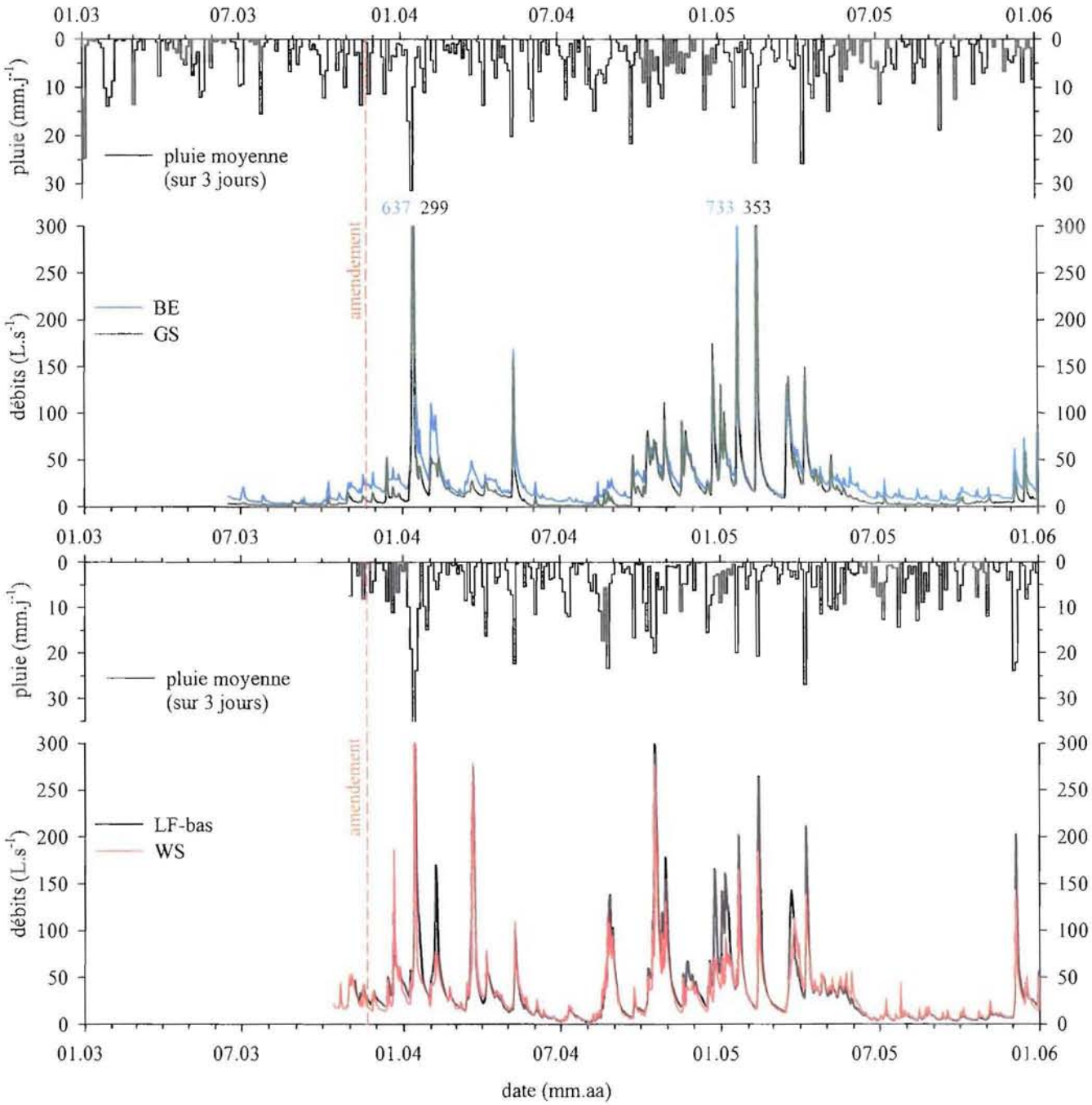



Figure 3.1 Réactivité comparée des débits journaliers des ruisseaux BE, GS, WS et LF-bas et aux événements pluvieux du Donon et de Cornimont (moyennes sur 3 jours) entre fin 2003 et 2005.La ligne en pointillés rouge indique l'opération d'amendement.

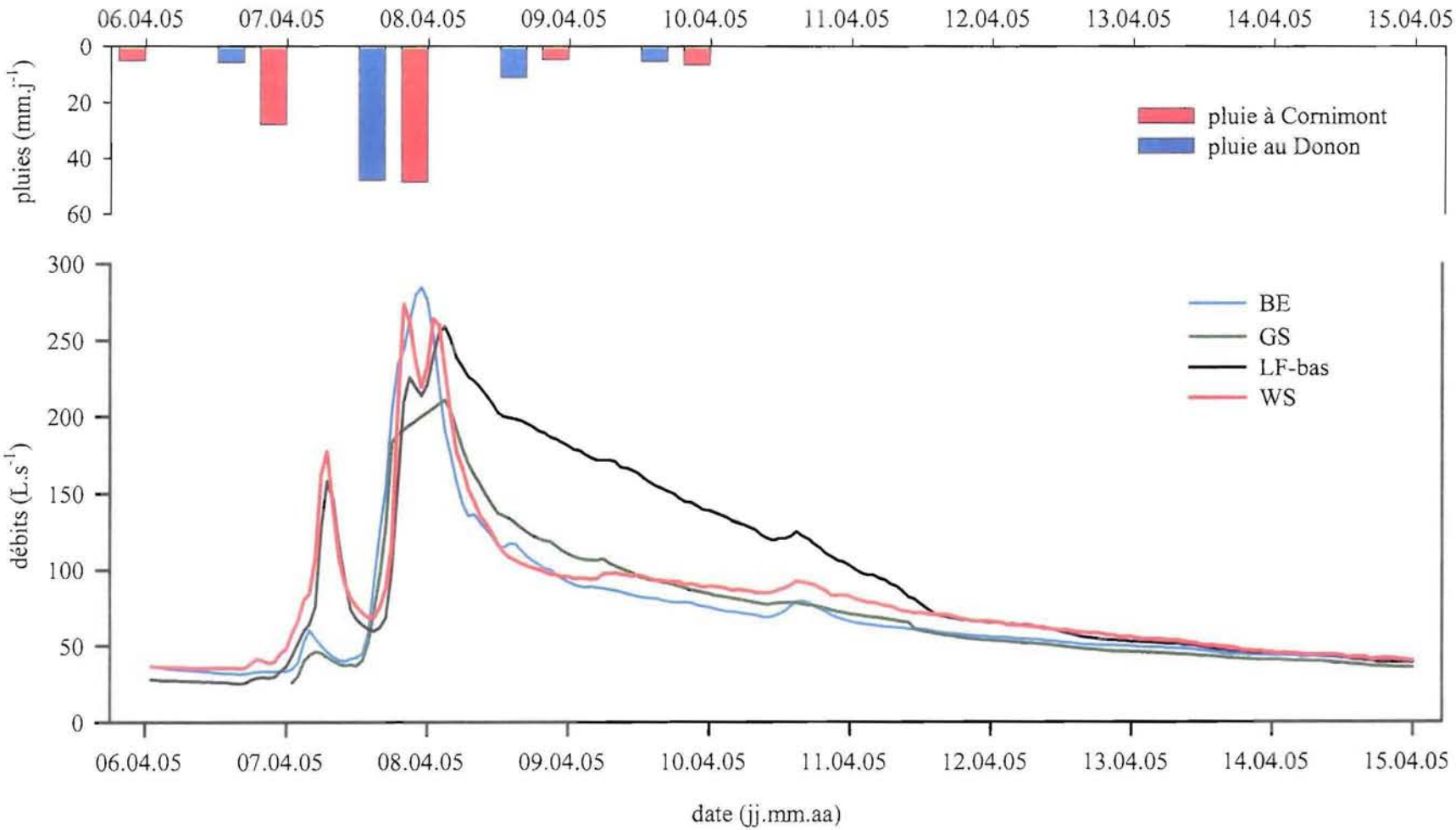



Figure 3.2 Débits horaires des ruisseaux BE, GS, LF-bas et WS lors de la crue de la nuit du 7 au 8 avril 2005. Pluies journalières associées sur les sites de Cornimont et du Donon.

La première pluie du 6 avril occasionne une montée rapide des eaux à Cornimont (170 $L.s^{-1}$) et beaucoup plus faible à Moussey (60 $L.s^{-1}$) du fait de la faible pluviométrie. Le deuxième événement pluvieux d'importance équivalente sur les 2 sites, produit des pics de crues d'importance comparable dans tous les bassins versants (240 à 270 $L.s^{-1}$). La décrue distingue nettement les comportements hydrologiques des différents bassins versants. Le débit de BE décroît très rapidement puis plus lentement, en suivant une fonction exponentielle négative. Le débit de GS décroît plus lentement que pour BE jusqu'au 11 avril puis son débit baisse sous le débit de BE. Lors de la première phase de décrue, WS suit approximativement le comportement de BE jusqu'à environ 100 $L.s^{-1}$ puis la courbe s'infléchit pour suivre une droite de décrue lente montrant des débits supérieurs à ceux mesurés à BE et GS durant les 5 jours suivant le crue principale. La décrue de LF est beaucoup plus lente jusqu'à environ 100 $L.s^{-1}$ où suite à une inflexion marquée, l'évolution des débits se raccorde à ceux de WS.

Une première interprétation peut être fournie pour expliquer les différences entre les bassins versants à l'intérieur de chaque site. On observe que les débits des bassins versants dont la surface de zone humide est la plus importante (GS et LF) décroissent plus lentement après le pic de crue. Ce fait est particulièrement net au LF. Au GS, le même comportement peut être partiellement atténué par les fuites hydrologiques constatées lors du bilan annuel (chapitre 2 p. 247). A Cornimont, outre une plus grande surface de zone humide à LF, une partie des zones humides sont situées plus en amont du bassin versant qu'à WS.

## 3.2 Contribution des traceurs chimiques

La dynamique du Cl épandu avec l'amendement distingue les bassins versants drainant les grès et les granites (figure 3.3). Après un pic survenu lors de la crue suivant l'épandage commun aux deux sites, le chlorure disparaît du ruisseau sur grès tandis qu'il est continuellement drainé par les ruisseaux sur granite. La surface des zones humides en période de hautes eaux est de l'ordre de 7 % de la surface totale du bassin versant à BE et de 17% à LF. Pendant les 4 mois de hautes eaux suivant l'épandage, le pourcentage de Cl exporté dans le ruisseau est de 21 % à BE et 47% à LF. Au cours des 22 mois suivants, 16 % du chlore apporté est drainé sur grès, et 30 % sur granite.

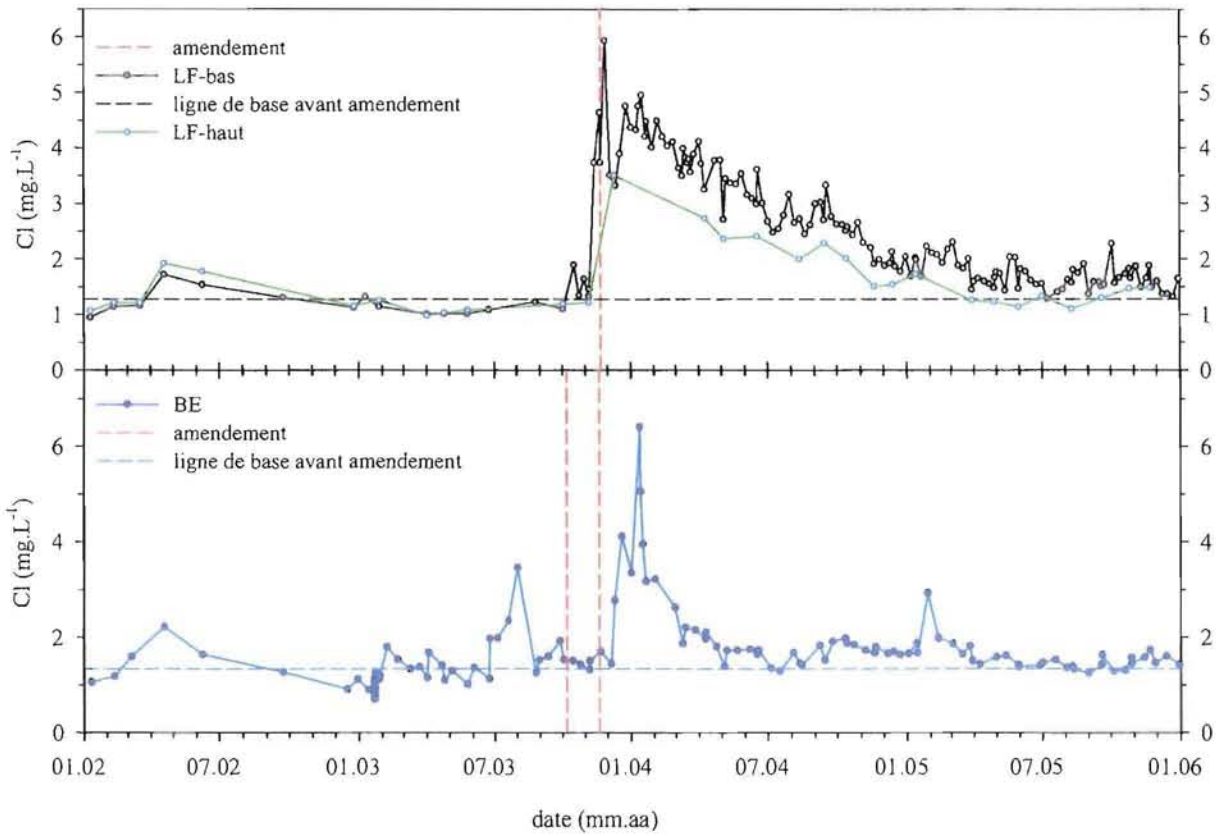



Figure 3.3 Evolution des concentrations en Cl dans les ruisseaux LF (haut et bas) et BE suite à l'amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement.

A LF, en période hivernale de hautes eaux, le temps moyen que met l'eau de pluie pour atteindre le ruisseau est donc de quelques mois. On peut penser que cette dynamique (47 % d'exportation) correspond à la mise en charge des zones humides (17 % de la surface totale du bassin) additionnées de zones saturées temporairement. A BE, en période hivernale de hautes eaux, le temps moyen que met l'eau de pluie incidente sur une surface d'environ 20 % du bassin pour atteindre le ruisseau est donc de quelques mois. On peut penser que cette dynamique (21 % d'exportation) correspond à la mise en charge des zones humides (7 % de la surface totale du bassin) additionnées de zones saturées temporairement.

Après cette période hivernale, l'exportation de Cl est continue à LF et décroît très brutalement à BE. A LF, cette exportation traduit l'influence d'un drainage latéral rapide des sols vers le ruisseau. Une illustration de ce processus nous est fournie par l'analyse de la source amont LF-haut qui collecte pour l'essentiel des eaux de sols en dehors de l'influence directe des

zones humides (Figure 3.3). Sur grès, à BE, l'analyse des eaux lysimétriques confirme une infiltration en profondeur du chlorure dans les sols, déconnectée manifestement de l'évolution des concentrations en Cl dans le ruisseau. Lors de la reprise des écoulements fin 2004, on note une légère augmentation des concentrations en Cl dans le ruisseau BE jusque début 2005. Compte tenu du fait que les sols ne paraissent pas contribuer directement, il pourrait alors s'agir d'un signal à nouveau issu des zones humides.

Après 26 mois, à LF, 24% des chlorures se trouvent toujours dans le bassin versant et les teneurs à l'exutoire sont toujours légèrement supérieures à celles du témoin WS. Ceci montre donc un flux profond d'eau dont le temps moyen de résidence est de l'ordre de 1-2 ans.

Après 26 mois, à BE, 63% des chlorures se trouvent toujours dans le bassin versant et les teneurs à l'exutoire de BE ont rejoint leur niveaux d'origine. Ceci montre donc un flux profond d'eau dont le temps moyen de résidence est très long.

Ce schéma est confirmé par l'évolution des autres ions apportés (Ca, Mg et $SO_4$) : à LF, ces ions sortent continuellement depuis le pic de crue suivant l'épandage, et le niveau de concentration atteint au bout de 26 mois est toujours proche du double des concentrations mesurées dans le témoin WS. A BE, les teneurs diminuent très rapidement après l'amendement, puis lentement au cours des 20 mois suivants avec une augmentation répétée et légère lors des crues.

D'autres arguments viennent également appuyer l'hypothèse des temps moyens de résidence des eaux importants dans les bassins versants sur grès :

- tout d'abord, le flux actuel de sulfates dans le ruisseau est de 14 kg/ha/an tandis que le flux drainé à la base du sol n'est que de 4.1 kg/ha/an. Le dépôt total actuel de S-$SO_4$ est de 6.7 kg/ha/an, c'est-à-dire deux fois inférieur aux drainage actuel dans le ruisseau. Le dépôt moyen annuel de S-$SO_4$ hors couvert et sous-couvert entre 1988-1992 au site du Donon (identique à celui utilisé dans cette étude) étaient respectivement de 8.6 et 14.2 kg/ha/an (Dambrine et al., 1993). Le flux de S-$SO_4$ actuellement drainé dans le ruisseau semble correspondre au niveau de dépôt des années 88-92 en faisant l'hypothèse que le bassin versant était encore totalement forestier à cette époque. Or le premier inventaire de l'état sanitaire des forêts réalisé en 1992 (Landmann 1992) indiquait déjà pour cette zone des Vosges du Nord de forts taux de dépérissement. Ceci suggère que les eaux actuelles des ruisseaux reflètent les dépôts atmosphériques d'il y a plus de 20 ans. Cet argument est cependant nuancé par la mesure d'un stock considérable de $SO_4$ labile dans le grès altéré, probablement accumulé au cours des

précédentes décennies (ou siècles) et susceptible de maintenir des concentrations élevées en sulfate à l'exutoire, malgré la baisse des dépôts.

- la vitesse d'infiltration des eaux dans la nappe du grès vosgien a été estimée par des techniques isotopiques à environ 3 $m.an^{-1}$ (Marty et al., 2003). La différence moyenne d'altitude entre les sommets du bassin BE et les résurgences de sources est de 54 m. Ce qui suggère un temps de transfert vertical moyen des eaux de pluie de 18 ans entre le sommet des bassins versants et le premier niveau de source. Les eaux actuelles de ruisseau pourraient donc alors correspondre à des eaux infiltrées il y a une vingtaine d'années. Un argument supplémentaire en faveur de la longue durée des transferts peut être tiré de la concentration en nitrate, faible dans les sols non amendés, et nettement plus élevée dans le ruisseau. Le dépérissement massif de la fin des années 80 sur ces crêtes a probablement induit un fort drainage de nitrate dans les sols qui pourrait avoir pour conséquence les teneurs actuelles élevées du ruisseau.

- la porosité du grès vosgien mesurée sur des échantillons altérés prélevés entre 5 et 7 m de profondeur est en moyenne de 21 %. Si l'on considère que le drainage effectif arrivant à la base du sol à BE est équivalent au P-ETP moyen du site, soit 640 $mm.an^{-1}$, on peut alors estimer le drainage annuel moyen sur l'ensemble du bassin versant BE à 787200 $m^3.an^{-1}$ pour les 123 ha du bassin versant. D'autre part si l'on considère une épaisseur moyenne de 54 m de grès avant résurgence des eaux sur BE, avec une porosité moyenne de 21 %, le stock d'eau potentiellement contenu dans ce grès est de 13 948 200 $m^3$. Ceci en faisant les hypothèses d'une porosité constante du grès quelle que soit la profondeur, et d'autre part que toute la porosité est accessible et comblée par l'eau de drainage. Compte tenu du drainage annuel calculé plus haut, le bassin versant peu potentiellement stocker plus de 18 années d'eau.

L'analyse des relations COD/Si en fonction du débit a été largement utilisée pour tracer la contribution relative des horizons de surface (concentrations en COD dans la zone humide) et des eaux profondes (concentrations en silice élevées, Idir et al., 1999). La figure 3.4 représente leurs variations en fonction des débits pour l'ensemble des 3 années de prélèvement. A LF, on constate une forte relation négative entre concentrations en silice et débits, tandis que les concentrations en COD varient peu avec les débits avec des teneurs légèrement plus élevées à très bas débit et en période de très forte crue. La dynamique de la silice pourrait, en crue, correspondre à une dilution des eaux de sols par les eaux de pluies lors

des forts débits, mais plus probablement par les eaux peu chargées en silice des zones humides. La stabilité du COD suggère une contribution permanente des zones humides au débit de LF.

A BE, les teneurs en silice varient très peu avec le débit ce qui s'accorde avec une contribution importante et durable des eaux profondes au débit du ruisseau. Par ailleurs, les horizons de surface des zones humides sont plus riches en matière organique et les horizons profonds sont sableux et essentiellement minéraux. A GS, la teneur en silice diminue linéairement avec le débit, ce qui peut s'interpréter de différentes manières : lors des étiages, les teneurs de tous les éléments augmentent (Ca, Mg) ce qui fait apparaître la contribution d'une dissolution de minéraux non présents dans le grès vosgien (grès de Senones ou minéraux spécifique de la zone fracturée). Cette contribution est invisible en crue car fortement diluée par les eaux pauvres de l'amont. Par ailleurs l'aval de GS est occupée par une tourbière importante dont les eaux peuvent contribuer à l'alimentation du ruisseau. Enfin les débits plus bas notés à GS du fait des fuites hydrologiques importantes, accentuent la contribution relative des eaux profondes plus riche en silice au débit du ruisseau. Les concentrations en COD sont stables et comprises entre 2 et 5 $mg.L^{-1}$ pour les débits faibles mais augmentent brutalement lors des crues majeures. Les eaux lysimétriques dans l'horizon C contiennent généralement entre 10 et 20 $mg.L^{-1}$ de COD avec des pics lors des épisodes de drainage majeur. Ce COD des solutions de sols fournit très probablement le COD du débit de base des ruisseaux. Les pics de COD dans le ruisseau lors des crues peuvent s'expliquer par plusieurs raisons : lors des crues hivernales, du fait de la déforestation, les sols peuvent geler en favorisant les écoulements de surface. Par ailleurs les débardages dans le sens de la pente des chablis dans le sens de la pente ont créés des zones de tassements de sols favorisant les écoulements superficiels (Figure 3.5). Pour le Gentil Sapin les teneurs sont d'autant plus élevées que la tourbière est sollicitée lors des crues.

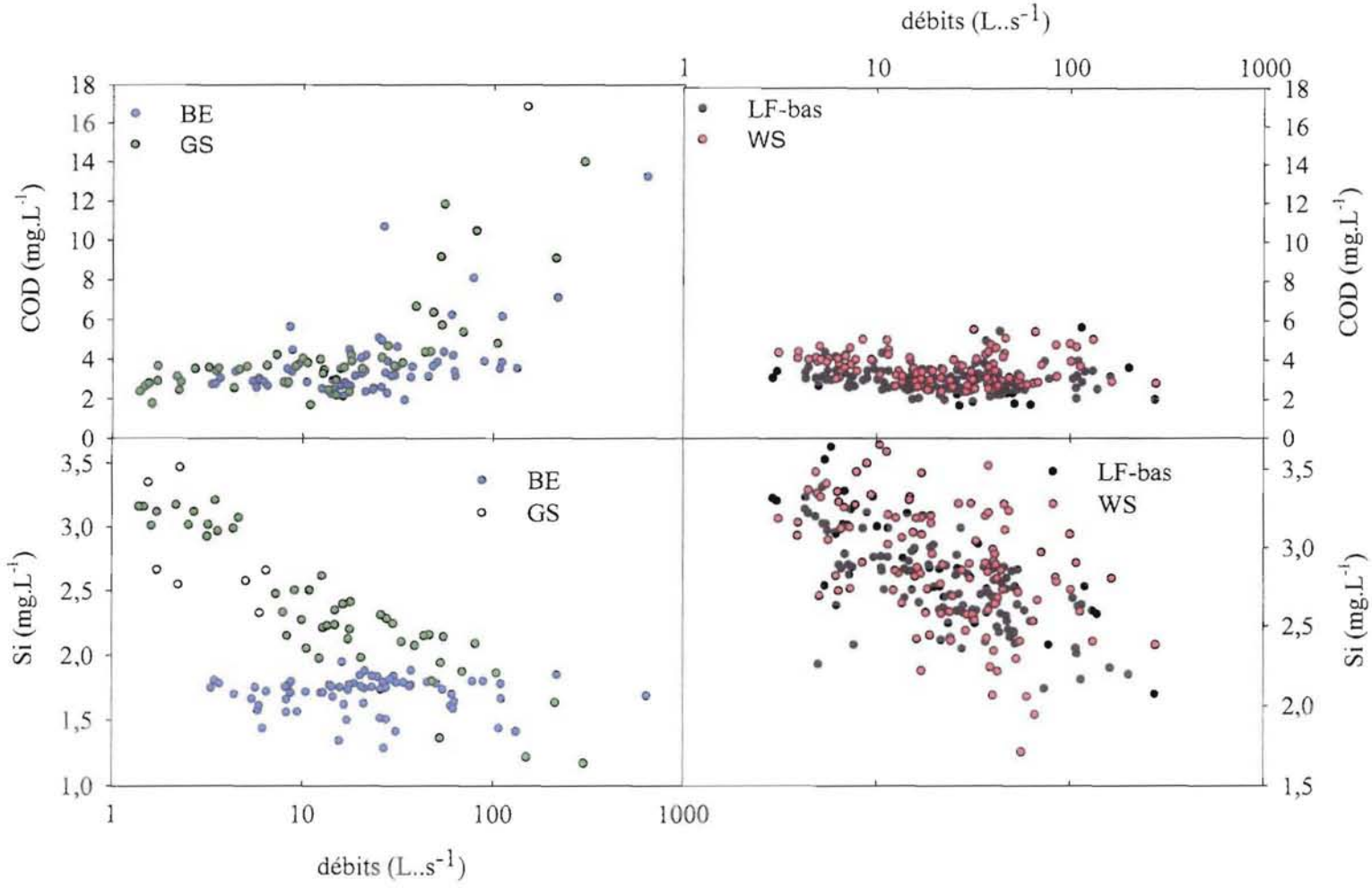



Figure 3.4 Concentrations en Carbone Organique Dissous (COD) et en silice en fonction des débits dans les 4 ruisseaux BE, GS, LF-bas et WS pour l'ensemble de la période étudiée entre fin 2003 et 2005.

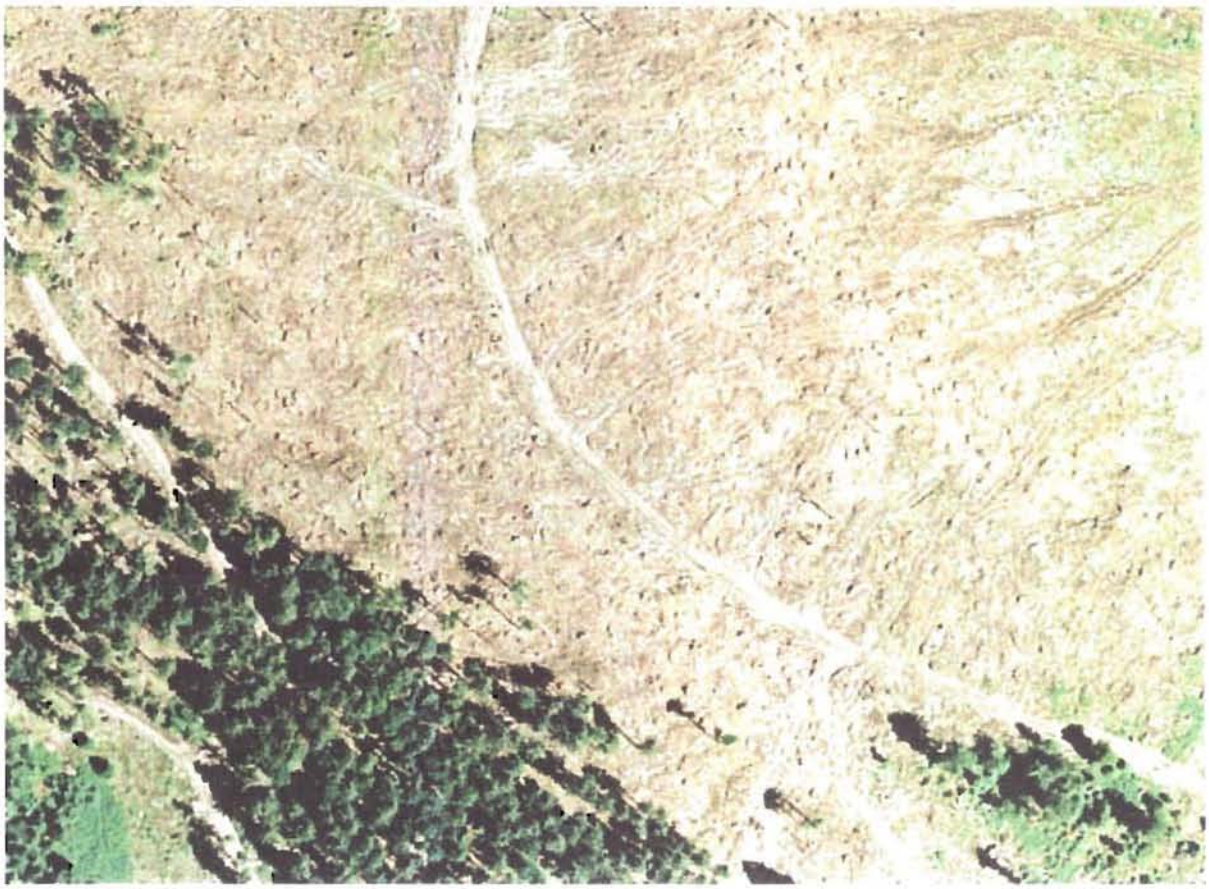


Figure 3.5 Photo aérienne réalisée par l'IGN en 2000 (Photoexplorer) sur les pentes du bassin. On notera la présence de chemins anastomosés laissés par les véhicules lors du débardage de la zone après tempête. Echelle 1/2500$^{ème}$.

## 3.3 Contribution de traceurs isotopiques

### 3.3.1 Deutérium

Le rapport isotopique D/H varie saisonnièrement en fonction de la température et de l'origine des masses d'airs. Ces facteurs induisent une variation cyclique saisonnière du δD décrites par de nombreux auteurs (Kendall et McDonnell, 1998). Ces variations saisonnières mais aussi les variations de δD sur le long-terme ont été utilisées pour analyser la contribution spécifique des pluies ou des eaux récentes et anciennes au débit des ruisseaux en crue et en étiage (Ladouche et al., 2001). L'interprétation des évolutions temporelles du δD des ruisseaux nécessite (1) une bonne connaissance de la variation isotopique des pluies, (2) et des différents réservoirs potentiels contributeurs au débit des ruisseaux et (3) l'utilisation d'un

modèle basé sur une analyse du processus d'infiltration des eaux (Maloszewski et Zuber, 1982, 1992, 1996).

Pour évaluer les contributions respectives des écoulement superficiels et des écoulements profonds au débit des ruisseaux, nous avons mesuré les δD des pluies à Moussey selon une fréquence bimensuelle (n = 82) de décembre 2002 à 2005 et à Cornimont selon une fréquence mensuelle (n = 31) de décembre 2003 à 2005 et des ruisseaux BE, GS, CL, LF et WS de décembre 2002 de 2005 suivant une fréquence mensuelle (n=28).

Les analyses en δD ont été réalisées au CRPG-CNRS de Vandoeuvre à l'aide d'une nouvelle technique utilisant le chrome métal comme agent réducteur des molécules d'eau (Morrison et al. 2001). L'Isoprime (GV instruments, Manchester, UK) est couplé à un analyseur élémentaire EA300 équipé d'un passeur automatique EuroAS300 (EuroVector, Milan, Italie). 0,3 µL d'échantillons liquide sont injectés à travers un septum en silicone et téflon maintenu à 140°C. La vapeur d'eau ainsi créée est entraînée par un flux d'hélium ultrapure (130 $mL.mn^{-1}$) à travers un linéaire métallique d'1 cm de diamètre vers le réacteur à chrome (1050 °C). L'eau introduite est instantanément réduite par Cr et convertie en gaz dihydrogène. Ce gaz est transporté par un flux d'hélium vers une colonne chromatographique (GC, 1,5 m de long, tamis moléculaire à 5 Å, 60 °C) puis dans la source de l'IRMS. Chaque échantillon est analysé trois fois consécutives et un standard interne d'eau est analysé conjointement tous les 4-5 échantillons. Les ratios isotopiques obtenus sont exprimés en ‰ par rapport à un matériel de référence V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Les variations du δD dans les pluies (figure 3.6) montrent trois oscillations majeures avec des basses valeurs hivernales particulièrement marquées pour les hivers 2002-2003 et 2003-2004, et des valeurs estivales élevées. Sur l'ensemble de la période la valeur moyenne annuelle pondérée du δD augmente de -62,3 ‰ pour 2003, à -52,8 ‰ pour 2004 et -51,0 ‰ pour 2005, soit une moyenne sur 3 ans de -55,1 ‰. Cette augmentation résulte essentiellement des valeurs élevées de δD pendant l'hiver 2004-2005. L'amplitude maximale de variation du δD dans les pluies est de 112, 2 ‰.

L'amplitude maximale de variation du δD dans les ruisseaux (tableau 3.1) varie entre 10,2 ‰ et 17,7 ‰ pour les ruisseaux sur grès, et entre 17,4 ‰ et 26,2 ‰ pour les ruisseaux sur granite. Il faut cependant tenir compte du fait que les prélèvements ont été fait sur une base systématique et que très peu de fortes crues ont été échantillonnées. La seule crue majeure

échantillonnée en 2003 (Annexe IX) a vu le δD de BE chuter de 35 ‰, ce qui montre le caractère particulier des ces crues de fontes des neiges. Si l'on sélectionne uniquement les valeurs correspondant à des étiages, de façon à caractériser un réservoir non influencé par les crues, ces valeurs s'abaissent à 9,5-14,2 et 15,5-20,2.

Les variations maximales du δD des ruisseaux sur grès représente entre 9,2 et 15,8 % de la variabilité du δD des pluies, et près du double, soit entre 15,6 et 23,4 % pour les ruisseaux sur granite.

| | Val de Senones | | | Cornimont | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| différence (min-max) | CL | GS | BE | WS | LF haut | LF bas |
| moyenne δD | -52,5 | -53,1 | -56,0 | -52,9 | -50,2 | -53,7 |
| différence (min-max) δD | | | | | | |
| ruisseau total (n=28) | 17,7 | 10,2 | 13,9 | 21,3 | 26,2 | 17,4 |
| ruisseau étiage (n = 10) | 14,2 | 10,0 | 9,5 | 20,2 | 17,7 | 15,5 |
| amplitude relative des variations du δD par rapport au pluies | | | | | | |
| ruisseau total (%) | 15,8 | 9,2 | 12,4 | 19,0 | 23,4 | 15,6 |
| ruisseau étiage (%) | 12,6 | 8,9 | 8,5 | 18,0 | 15,8 | 13,8 |

Tableau 3.1 Excès isotopiques moyens en δD (‰/SMOW) des eaux de 6 ruisseaux de décembre 2002 à 2005. Différence entre les points extrêmes sur l'ensemble de l'année (n = 28), sur les points d'étiages uniquement (n = 10). Amplitude relative (%) des variations du δD des ruisseaux par rapport à celles des pluies.

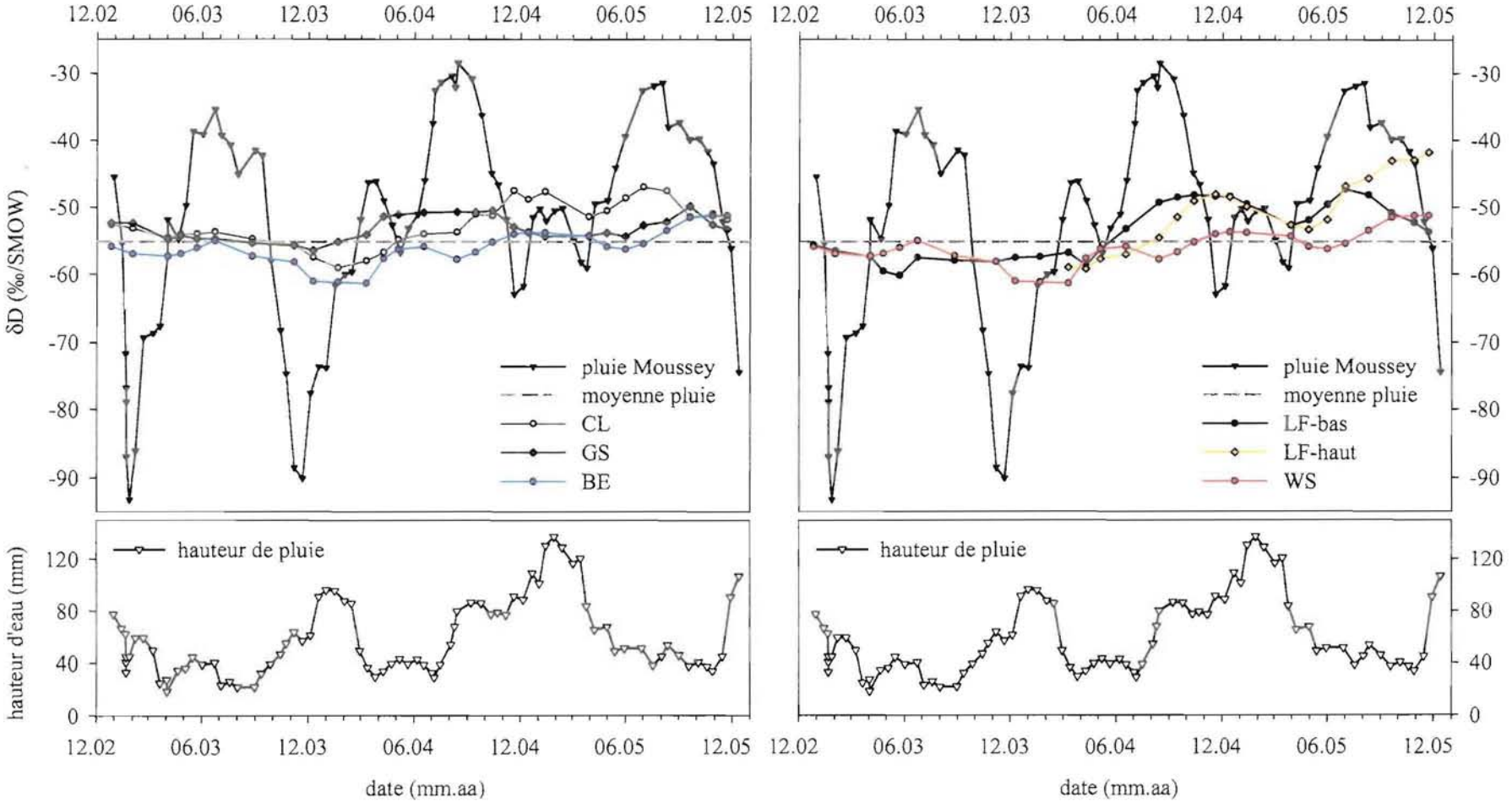



Figure 3.6 Evolution du δD (‰/SMOW) dans les pluies de Moussey et dans les ruisseaux CL, GS, BE, LF-bas, LF-haut et WS entre décembre 2002 et 2005. Hauteurs d'eau de pluie associée. Les pointillés gris représentent la moyenne annuelle pondérée du rapport δD sur les 3 années dans les pluies. Les points représentés ici sont des moyennes mobiles de 3$^{ème}$ ordre pour les ruisseaux et de 5$^{ème}$ ordre pour les pluies.

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

La figure 3.6 représente la variation saisonnière du δD dans les pluies et les ruisseaux. A Cornimont, on observe une variation saisonnière du δD des ruisseaux avec des valeurs élevées entre la fin de l'été et le début de l'automne et des valeurs basses entre l'hiver et le début du printemps, soit déphasée d'environ 4 mois par rapport aux variations du δD dans les pluies. Entre 2003 et 2005, les valeurs moyennes du δD des ruisseaux augmentent régulièrement de -58 ‰ à -50,7 ‰ à LF-bas et de -56,4 ‰ à -48,6 ‰ à WS. L'amplitude des variations du δD augmente dans les ruisseaux croît en suivant l'ordre LF-bas < WS < LF-haut en sens inverse de la proportion de zones humides sur la bassin versant décroît.

A Senones, On observe une variation saisonnière du δD des ruisseaux, plus faibles qu'à Cornimont, avec des valeurs élevées entre la fin de l'été et le début de l'automne et des valeurs basses entre le début de l'hiver et la fin du printemps, soit des déphasages variables suivant les ruisseaux. Entre 2003 et 2005, les valeurs moyennes du dD des ruisseaux augmentent faiblement avec un maximum entre -54,6 ‰ à -49,8 ‰ à CL. L'amplitude des variations du δD croît dans les ruisseaux en suivant l'ordre GS < BE < CL, là aussi lorsque la proportion de zones humides sur la bassin versant décroît.

La sensibilité du δD au débit qui exprime la contribution relative d'eaux récentes par rapport aux eaux anciennes est plus importante à Cornimont qu'au Val de Senones mais demeure faible. Ceci suggère que, pour les crues considérées, la signature isotopique de la pluie déclenchant la crue influence peu la signature du ruisseau directement. Cette plus grande réactivité des bassins de Cornimont avait déjà pu être constatée lors de l'étude des hydrogrammes.

A l'échelle saisonnière, on observe des variations couplées du δD des pluies et des ruisseaux, avec des déphasages variables de quelques mois, plus importantes à Cornimont qu'au Val de Senones. Ces variations paraissent réduite par l'importance des zones humides. La zone humide semble donc jouer un rôle de réservoir intermédiaire amortisseur des fluctuations liés aux crues d'hiver (signaux très négatifs) et aux périodes d'étiages (signaux les moins négatifs).

Afin de simuler ces variations, nous avons utilisés le model FlowPC (Maloszewski et Zuber, 1982, 1992, 1996). Il est basé sur un calcul d'atténuation du signal isotopique des pluies à travers les sols visant à simuler au mieux les fluctuations isotopiques des ruisseaux. Différents modèles hydrologiques dispersif, exponentiel, mixte et piston sont disponibles. Le δD des précipitations à l'altitude moyenne de chaque bassin versant a été recalculé en associant les mesures à Moussey aux données des 10 dernières années de la station de la Brévine dans le

Jura. Nous avons cherché à reproduire les variations isotopiques observées en utilisant un modèle exponentiel, et un modèle mixte exponentiel à piston. Les ajustements successifs réalisés sur les points d'étiage se sont révélés être décevant dans le Val de Senones, les temps moyen de résidence simulés pour obtenir l'atténuation du signal observé dans BE étant supérieur à 5 ans, sans plus de précision. D'après les auteurs, ce type d'outil est surtout utilisable pour des temps de résidence inférieurs à 4 ans. A Cornimont, les meilleurs simulations sur les points d'étiages suggèrent un temps moyen de résidence plus court inférieur à 3 ans. Les compléments analytiques en cours sur les eaux lysimétriques et les eaux de sources devraient nous permettre de mieux préciser les signatures des réservoirs et ainsi d'améliorer les simulations.

### 3.3.2 Strontium

#### a) Caractéristiques générales

Le strontium (Sr) est un élément trace, appartenant comme le Ca, au groupe IIA des alcalino-terreux. Le rayon ionique de Sr (1,18 Å) est proche de celui du Ca (1,00 Å), de sorte qu'il est substitué au Ca dans les minéraux calciques comme les plagioclases, l'apatite et les carbonates de Ca. Secondairement, le strontium se trouve généralement en plus faible concentration dans les minéraux potassiques. Le rubidium (Rb) est un élément trace alcalin dont le rayon ionique (1.52 Å) est suffisamment proche de celui du K (1.38 Å) pour lui permettre de se substituer à lui dans tous les minéraux potassiques (biotite, muscovite, phlogopite, lepidotite, feldspaths potassiques). Il a 2 isotopes : $^{85}Rb$ et $^{87}Rb$. $^{87}Rb$ conduit à la formation de $^{87}Sr$ par désintégration radioactive. Sr a quatre isotopes naturels, stables : $^{88}Sr$ (abondance isotopique relative de 82,56 %), $^{87}Sr$ (7,02 %), $^{86}Sr$ (9,86 %) et $^{84}Sr$ (0,56 %). La période radioactive de la réaction produisant du $^{87}Sr$ étant de 4.9 $10^{10}$ ans et l'abondance isotopique de $^{88}Sr$, $^{86}Sr$ et $^{84}Sr$ ne variant pas, les vieilles roches ont un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevé que les roches récemment formées pour un rapport de concentration Rb/Sr initial identique (Faure, 1986). Le Sr océanique est stable et provient d'un mélange de Sr issu de l'érosion de jeunes roches volcaniques ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.7092), de carbonates marins ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.708) et de vieilles croûtes continentales ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.720). La signature isotopique des

océans peut-être considérée comme constante (0.709) car le temps de mélange de l'eau des océans ($10^3$ ans) est plus court que le temps de résidence du Sr (2 $10^7$ ans) dans l'océan. Le rapport isotopique des précipitations varie néanmoins en fonction du rapport isotopique des poussières atmosphériques locales collectées par les pluies, ainsi Wickman (1996) observe ainsi que le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des dépôts atmosphériques varie de 0.709 à 0.7165 du SSW au NNE de la Suède.

La signature isotopique de l'altération peut évoluer au cours du temps, suivant l'âge des surfaces d'altération d'une roche (Blum et al., 1994) au fur et à mesure de la disparition progressive de certain minéraux. L'altération préférentielle de minéraux potassiques à signature élevée (biotite) va appauvrir à terme le sol en $^{87}Sr$. Au contraire, l'altération préférentielle de minéraux calciques à faible signature isotopique (plagioclase Ca) va enrichir relativement le sol en $^{87}Sr$ au cours du temps. La signature du Sr libéré dans un sol par altération dépend donc de la composition initiale et de l'âge du matériau parental, mais aussi de son histoire et de l'altération différentielle passée et actuelle des minéraux du sol.

Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ d'un composant de l'écosystème dépend des proportions d'un mélange entre la contribution du strontium amené par les dépôts atmosphériques et celle du strontium issu de la dissolution des minéraux du sol (Graustein, 1989). Le calcul de ces proportions est compliqué par le fait que d'une part la signature isotopique du strontium issu de l'altération reflète la dissolution relative de l'ensemble des minéraux du sol, laquelle n'est pas facile à mesurer, et d'autre part parce que le recyclage interne du strontium dans l'écosystème produit des sources secondaires de strontium difficiles à quantifier (Poszwa et al., 2004). Néanmoins les variations dans le temps du rapport isotopique d'organismes vivants (arbres, moules) ont été interprétés comme résultant d'une évolution historique des proportions de ce mélange (Åberg, 1995 ; Åberg et al., 1990 ; Poszwa, 2000 ; Wickman et Jacks, 1992). Sur les roches granitiques, le rapport isotopique du Sr échangeable biodisponible augmente généralement avec la profondeur dans les sols parce que la contribution du strontium atmosphérique, à bas rapport isotopique, est plus forte dans les horizons superficiels tandis qu'en profondeur le Sr provient de l'altération des roches à rapport isotopique plus élevé. Le rapport isotopique du strontium des rivières diminue fréquemment en période de crue (Åberg et al., 1989 ; Dambrine et al., 1997) et ceci a été interprété comme une contribution accrue des pluies ou de la capacité d'échange des horizons

supérieurs des sols. Mais il existe des contre exemples (Aubert et al., 2002) liés à la mise en charge de réservoirs profonds à rapport isotopique élevé.

En suivant ces auteurs, et pour mieux analyser la contribution relative possible d'eaux de surface et d'eaux profondes au débit des ruisseaux, nous avons fait l'hypothèse que ces variations influenceraient le rapport isotopique du strontium des ruisseaux.

### b) Méthodes analytiques et échantillonnage

La composition isotopique du strontium dissous a été mesurée par un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS), Mat MS 262 (Finnigan) au CRPG-CNRS de Vandoeuvre. Ces mesures nécessitent au préalable une bonne séparation du Sr du reste de la matrice (Ca, Ba et Rb) pour assurer une bonne ionisation du strontium et éviter les interférences isobariques. La méthode utilisée est présentée dans le travail de Brenot, 2006 et issue des travaux initiaux de Pin et Bassin, 1992. Elle est basée sur le principe de la séparation chromatographique sur résine cationique Sr-Spec. La résine est placée dans une colonne de 3 mm de diamètre sur 30 mm de hauteur. La résine est nettoyé 3 fois avec 2 mL d'eau MilliQ (18 MΩ), puis 3 fois avec 0,2 mL d'acide nitrique à 2,9 N. L'échantillon collecté dans des récipients en Téflon® ou polypropylène préalablement lavé avec une solution HCl 1N, puis rincé plusieurs fois avec $H_2O$ ultrapure est évaporé dans les bécher en Téflon ®. Les volumes d'eau évaporés sont fonctions des concentrations en Sr total des échantillons à analyser. Ici ces concentrations varient entre 11 et 53 $\mu g.L^{-1}$. Il est ensuite remis en solution avec 0,5 mL d'acide nitrique 2,9 N et chargé sur la résine. L'élution commence par 6,5 mL d'acide nitrique 2,9 N afin d'éliminer l'ensemble des éléments risquant d'interférer avec le strontium lors de sa ionisation. Le strontium purifié est alors collecté avec 2 mL d'eau MilliQ et évaporé sur plaque chauffante à 90°C. Le tableau 3.2 ci-dessous résume les étapes successives de l'élution.

| étapes | volumes | solution |
|---|---|---|
| Lavage | 2 mL | MilliQ |
| | 2 mL | MilliQ |
| | 2 mL | MilliQ |
| Conditionnement | 0,2 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 0,2 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 0,2 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| Chargement de l'échantillon | 0,5 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| Elution | 0,5 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| | 1 mL | $HNO_3$ 2,9N |
| Récupération de Sr | 1 mL | MilliQ |
| | 1 mL | MilliQ |

Tableau 3.2 Etapes de l'élution du Sr par résine Sr-Spec, d'après Brenot, 2006.

L'échantillon est ensuit repris par 1 µL de HCl à 2,5 N puis déposé avant d'être évaporé sur un filament de tungstène dégazé. L'échantillon est encadré par 2 couches d'activateur (oxyde de tantale d'après Birck, 1986) afin d'activer et de stabiliser l'émission du strontium dans le temps. Le filament placé sous-vide ($2.10^{-7}$ mbar) dans la source du spectromètre de masse TIMS est chauffé progressivement afin d'éliminer le Rb dont la température d'émission est inférieure à celle du Sr. Le rendement d'ionisation obéit à la loi de Saha-Langmuir. Les ions crées sont accélérés sous une tension de 10 kV et focalisés. La mesure de la composition isotopique est ensuite réalisée par multi-collection en mode (campagne I) statique ou dynamique (campagnes II et III). Les corrections liées à la discrimination de masse grâce au 85Rb et la validation des analyses isotopiques par l'analyse de l'échantillon de référence international NBS 987 (0,71021-0,71026) sont détaillées dans l'étude de **Brenot, 2006.**
Les prélèvements ont été réalisés à travers 3 campagnes successives I (23/06/03), II (06/12/04), III (01/03/05) :

- la première campagne a été réalisée au cours d'un étiage d'été marqué, et visait principalement 9 ruisseaux et sources sur grès vosgien et respectivement 1, 2 et 3 ruisseaux sur granites de type I, II et III. Soit n total = 15.

- la seconde campagne a été réalisée au cours d'un étiage d'automne, avant les importantes chutes de neige hivernales. Sur les 62 ruisseaux prélevés et présentés dans le cadre de l'évolution historique des ruisseaux vosgien (chapitre I), 9, 8 et 8 ruisseaux ont été échantillonnés respectivement sur granite de type I, II et III, 3 sur grès vosgien, 2 sur grès vosgien et grès permien, et 2 sur grès permien.

- la troisième campagne a été réalisée au début du mois de mars, lors de périodes de hautes eaux importantes, liées à la fonte des neiges. A partir des ruisseaux retenus lors de la campagne II, respectivement 7, 7 et 6 ruisseaux sur granite de type I, II et III ont été rééchantillonnés, ainsi que 2 ruisseaux sur grès vosgien et un sur grès vosgien et permien.
Le tableau 3.3 ci-dessous résume les caractéristiques générales des différents types de bassin versants concernés.

| | unité | granite de type I | | granite de type II | | granite de type III | | grès vosgien | | grès vosgien et Permien | | grès Permien | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | moy. | ET | moy. | ET | moy. | ET | moy. | ET | moy. | ET | moy. | ET |
| altitude moyenne | mm | 988 | 44 | 964 | 75 | 1022 | 69 | 822 | 34 | 739 | - | 706 | - |
| surface | ha | 60 | 52 | 92 | 52 | 67 | 58 | 135 | 58 | 146 | - | 94 | - |
| pente | ° | 16 | 4 | 11 | 4 | 15 | 4 | 15 | 4 | 17 | - | - | - |
| feuillu | % | 7 | 11 | 21 | 11 | 40 | 11 | 1 | 11 | 3 | - | - | - |
| résineux | % | 93 | 20 | 64 | 26 | 50 | 26 | 99 | 26 | 97 | - | - | - |
| sapin | % | 60 | 34 | 50 | 34 | 25 | 34 | 25 | 34 | 69 | - | - | - |
| épicea | % | 5 | 7 | 0 | 7 | 13 | 7 | 43 | 7 | 9 | - | - | - |
| précipitation | mm | 1817 | 179 | 2036 | 179 | 2031 | 179 | 1605 | 179 | 1552 | - | - | - |
| P-ETP | mm | 1318 | 154 | 1434 | 154 | 1531 | 154 | 1037 | 154 | 990 | - | - | - |
| grès Permien | % | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| grès de Senones | % | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Orthose | % | 24 | 0 | 20 | 0 | 24 | 5 | 11 | 0 | 15 | - | - | - |
| Albite | % | 29 | 1 | 34 | 1 | 25 | 4 | 0 | 0 | 0 | - | - | - |
| Anorthite | % | 3 | 0 | 4 | 1 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 | - | - | - |
| Biotite | % | 5 | 1 | 8 | 1 | 17 | 2 | 0 | 0 | 0 | - | - | - |
| Hornblende | % | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | - | - | - |
| $^{87}Sr/^{86}Sr$ | | 0,7191 | 0,0016 | 0,7145 | 0,2755 | 0,7207 | 0,0039 | 0,7202 | 0,0011 | 0,7195 | - | 0,7173 | - |
| Sr récent | $\mu g.L^{-1}$ | 22,0 | 9,6 | 17,4 | 2,8 | 24,6 | 11,8 | 35,7 | 10,0 | 28,4 | - | 31,4 | - |
| Ca | $mg.L^{-1}$ | 1,0 | 0,3 | 0,9 | 0,5 | 1,5 | 0,8 | 1,2 | 0,3 | 1,8 | - | 8,1 | - |
| Mg | $mg.L^{-1}$ | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0,9 | - | 5,0 | - |
| Na | $mg.L^{-1}$ | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,5 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,2 | 1,0 | - | 1,2 | - |
| K | $mg.L^{-1}$ | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | - | 1,2 | - |
| Al | $mg.L^{-1}$ | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | - | 0,0 | - |
| pH | $mg.L^{-1}$ | 5,4 | 0,6 | 5,1 | 0,6 | 5,9 | 0,6 | 4,3 | 0,6 | 5,2 | - | 7,1 | - |
| $H^+$ | $mg.L^{-1}$ | 9,8 | 16,2 | 18,1 | 25,0 | 10,2 | 20,2 | 73,7 | 64,4 | 33,2 | - | 0,1 | - |
| Si | $mg.L^{-1}$ | 3,2 | 0,8 | 2,5 | 0,4 | 2,2 | 0,5 | 1,9 | 0,6 | 2,2 | - | 2,6 | - |
| $SO_4$ | $mg.L^{-1}$ | 2,9 | 1,2 | 2,8 | 0,5 | 2,5 | 0,9 | 5,2 | 0,8 | 4,7 | - | 5,3 | - |
| $NO_3$ | $mg.L^{-1}$ | 2,1 | 1,2 | 1,0 | 0,6 | 1,8 | 0,8 | 3,8 | 1,5 | 4,1 | - | 3,3 | - |
| Cl | $mg.L^{-1}$ | 1,2 | 0,3 | 1,4 | 0,9 | 1,7 | 2,5 | 1,3 | 0,2 | 1,5 | - | 1,9 | - |
| Fe | $mg.L^{-1}$ | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | - | 0,01 | - |
| Mn | $mg.L^{-1}$ | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,03 | 0,03 | - | 0,01 | - |
| COD | $mg.L^{-1}$ | 2,7 | 1,4 | 3,2 | 0,9 | 2,9 | 2,0 | 2,6 | 0,7 | 3,2 | - | 1,7 | - |

Tableau 3.3 Moyennes (moy.) et écarts-types (ET) des différents paramètres environnementaux des types de bassins versants sélectionnés. Chimie et signal isotopique en $^{87}Sr/^{86}Sr$ des eaux de ruisseaux associées.

### a) Résultats

La figure 3.7 présente les valeurs du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les différents ruisseaux ainsi que dans les données de la littérature sur les Vosges (Aubert et al., 2002). Le rapport isotopique des pluies varie entre 0,710 et 0,713 (Probst et al., 2000). Les eaux drainant les 3 types de granites se différencient nettement du point de vue des rapports isotopiques. Le rapport isotopique des granites de type II varie entre 0,712 et 0,716 (moyenne à 0,714), le rapport isotopique des granites de type I varie entre 0,716 et 0,721 (moyenne à 0,719) et le rapport isotopique des granites de type III varie entre 0,718 et 0,728 (moyenne à 0,720). Le rapport isotopique des eaux de sols et du ruisseau du bassin versant du Strengbach (de type I) varient entre 0,722 et 0,727. Nous ne disposons pas des rapports isotopiques des différentes

roches. Le rapport isotopique du granite du Brézouard (type I) drainé par le Strengbach est proche de 0,84 (celui de l'orthose est de 0,78 et celui de l'albite de 0,74 d'après Aubert et al. 2002). Le rapport isotopique du granite des Crêtes, drainé par les ruisseaux de type III, varie en fonction de la proportion de minéraux clairs feldspathiques et de minéraux sombres ferromagnésiens entre 0,726 et 0,752 (France-Lanord, 1982).

**(i) Variations des rapports isotopiques avec le régime hydrique**

La figure 3.7 présente l'évolution des rapports isotopiques et des concentrations en strontium en fonction des périodes de crue et d'étiages sur grès et sur granite. Sur grès, il apparaît que les régimes de crue diminuent les concentrations et les rapports isotopiques, mais cet effet n'est pas visible sur granite et même en moyenne les rapports isotopiques paraissent augmenter en période de crue.

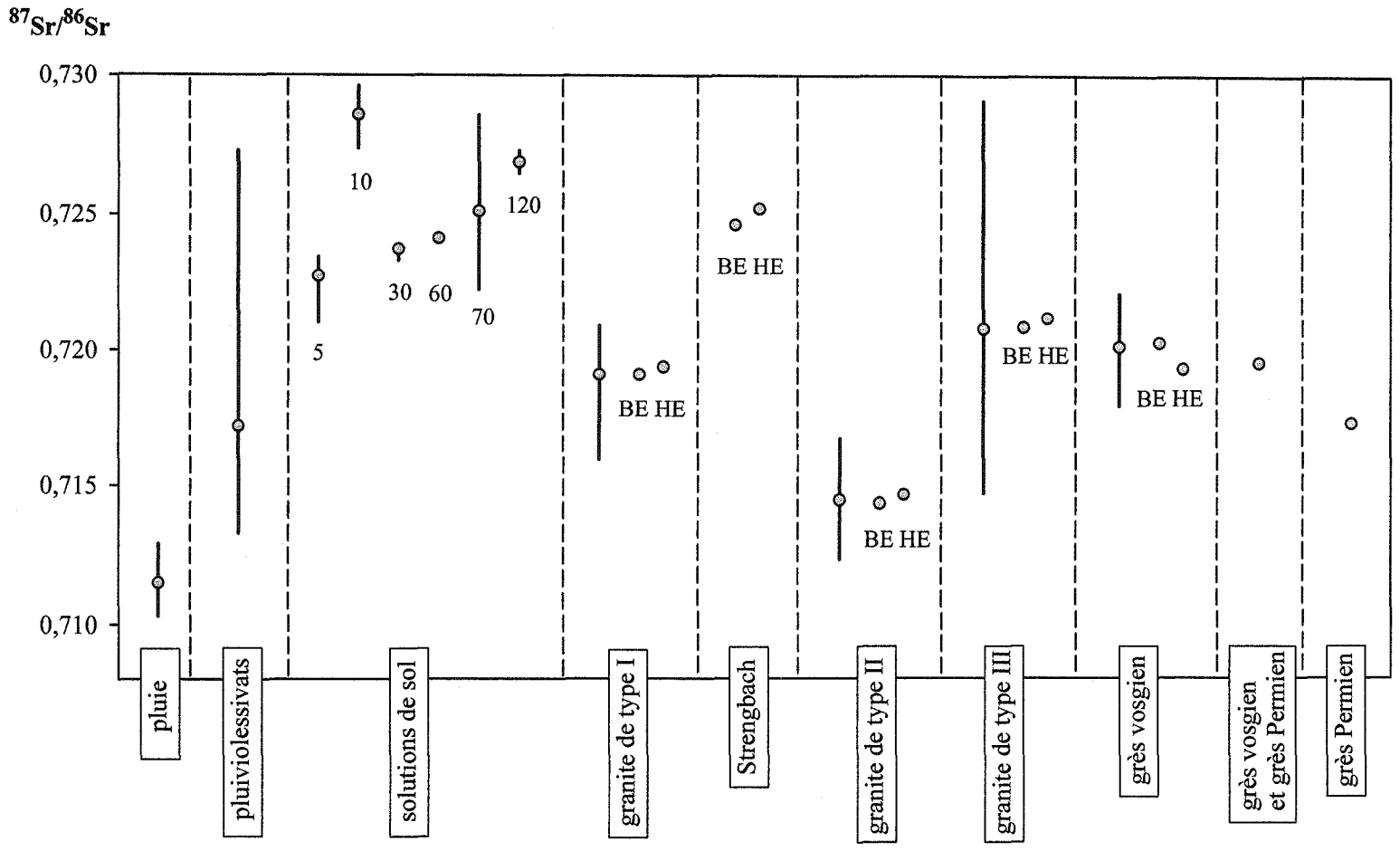



Figure 3.7 Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans différents compartiments de l'écosystème. Les données de pluies, pluviolessivats et du ruisseau de type I du Strengbach ont été obtenus sur le site atelier d'Aubure (Aubert et al., 2002). Les extrémités hautes et basses des barres verticales représentent les valeurs minimales et maximales, le point central représente la moyenne. Les points à droite représentent les valeurs isotopiques moyennes en basses eaux (BE) et hautes eaux (HE). Le nombre de points de prélèvements de ruisseau sont pour les granite de type I, II et III n = 17 , pour les grès vosgiens n = 13, pour les mélanges grès vosgiens/grès Permien et pour les grès Permien n = 2 .

**(ii) Variations de la concentration en strontium et du rapport isotopique en fonction des caractéristiques physiques et minéralogique du bassin versant.**

Une analyse de corrélation générale montre que les concentrations en strontium sur granite sont corrélées positivement à la surface du bassin versant (r = 0,56), à la proportion d'épicéa dans le bassin versant (r = 0,56) et aux concentrations en Ca, Mg et Na (r = 0,70 à 0,61) des eaux, et négativement aux précipitations. La concentration en strontium n'est pas liée au rapport isotopique. Le rapport isotopique varie positivement avec la proportion d'orthose (r = 0,78) et d'anorthite (r = 0,41), et de biotite (r = 0,42) et de hornblende (r = 0,70) pour le granite de type III, et négativement avec la proportion d'albite (r = -0,85). La figure 3.8 présente ces évolutions conjointes des teneurs en minéraux dans la roche et des rapports isotopiques.

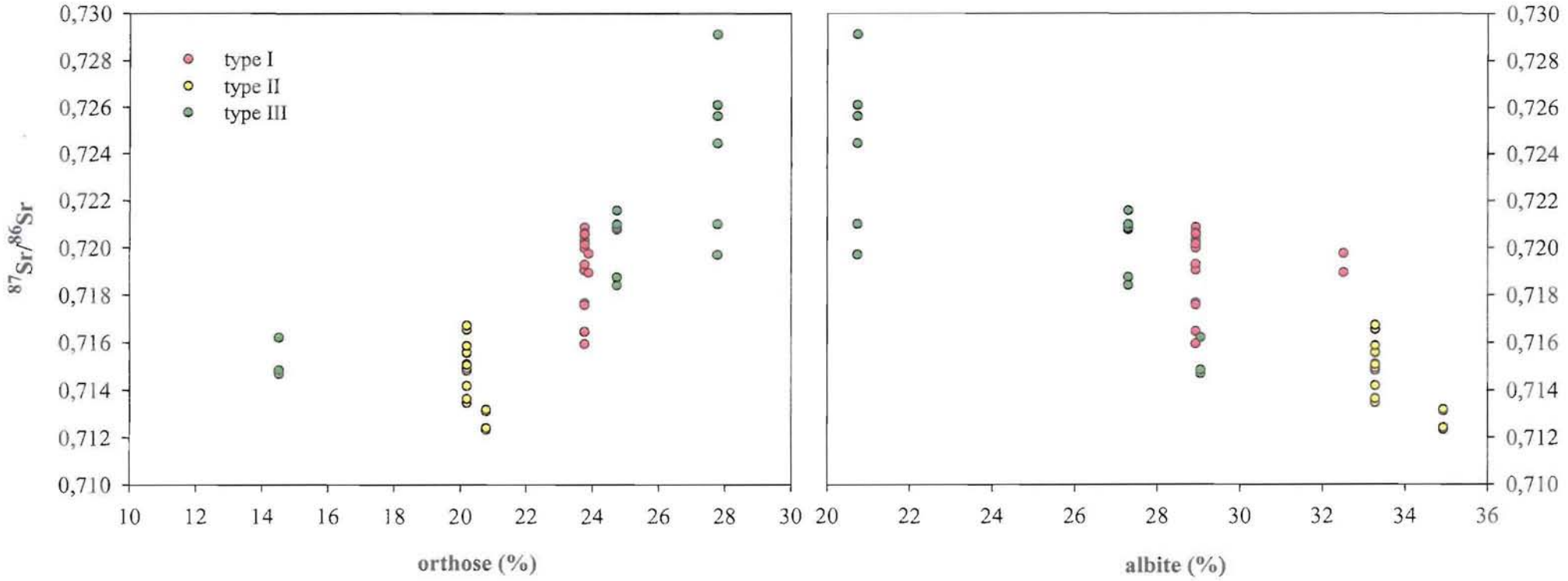



Figure 3.8 Evolution des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les ruisseaux vosgiens drainant les granites de type I, II, III en fonction des pourcentages d'orthose et d'albite dans la roche.

Nedeltcheva (2005) a montré que la teneur en potassium des ruisseaux sur granite était corrélée à la teneur en feldspath potassique des roches. Parallèlement, on sait que la teneur en strontium des eaux est très généralement corrélée à la teneur en Ca, laquelle est liée à la teneur en plagioclase pour les granites à plagioclase (type II) et hornblende pour les granites à biotite et hornblende (type III). On peut donc représenter le rapport isotopique en fonction du rapport K/Sr (figure 3.9).

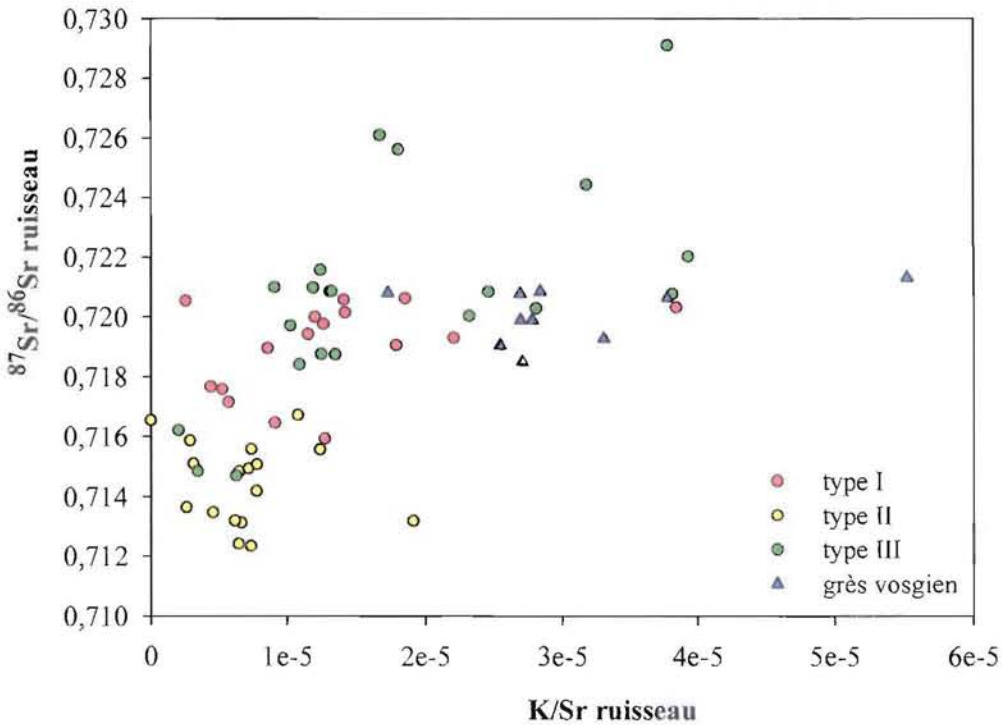



Figure 3.9 Rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction du rapport de concentration K/Sr dans les ruisseaux vosgiens drainant les granites de type I, II, III ou grès vosgien.

On observe donc que le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des eaux dépend fortement de la composition minéralogique des roches. Cette analyse fait implicitement l'hypothèse d'une composition isotopique unique par minéral, quel que soit le granite, ce qui n'est sans doute pas le cas compte tenu des variations initiale de composition des magmas. Néanmoins, si la composition isotopique des minéraux n'est pas unique, il est vraisemblable que pour chaque granite, les rapports isotopiques du Sr varient dans l'ordre : plagioclase < hornblende < orthose << biotite (Kendall et McDonnell, 1998).

SCD URP NANCY 1
Bibliothèque - UFR Sciences
54601 VILLERS les NANCY CEDEX



Les rapports isotopiques des eaux drainant les grès varient pour le grès vosgien entre 0,718 et 0,721 (moyenne 0,719) tandis que ceux où affleurent une proportion variable de grès Permien varient entre 0,717 et 0,719. Les rapports isotopiques en strontium et le rapport Ca/Sr (figure 3.10) ou Mg/Sr des eaux varient linéairement en fonction de la proportion de grès Permien dans le bassin versant. L'évolution des rapports isotopiques reflète donc la dilution du signal d'altération des feldspaths potassiques (proche de 0,720) par les nodules dolomitiques présents dans le grès Permien. A la différence des bassins sur granite, les rapports isotopiques en basses eaux sont plus élevés que ceux en hautes eaux. Ceci suggère l'influence d'un pôle à plus bas rapport isotopique actif lors des crues.

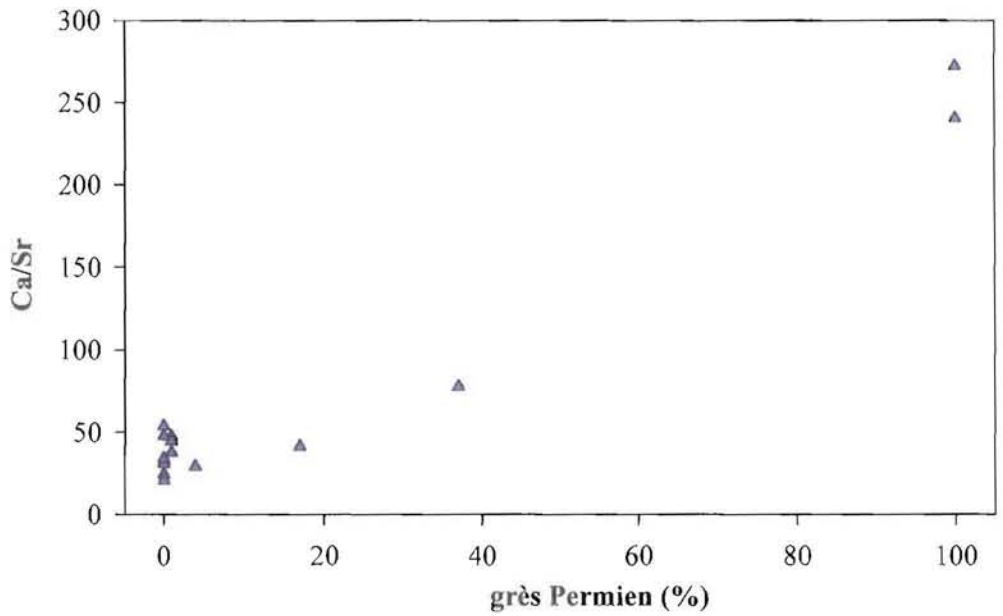



Figure 3.10 Variation du rapport de concentrations Ca/Sr dans les eaux des ruisseaux vosgiens en fonction du pourcentage de grès Permien dans le bassin versant drainé.

Dans quelle mesure peut-on alors utiliser le rapport isotopique du Sr des ruisseaux comme un indicateur du cheminement de l'eau et de la profondeur à laquelle les sols et les arènes fournissent de l'eau aux ruisseaux ?

En première analyse, on peut être frappé par le fait que les bassins versants de type II qui délivrent les eaux les plus acides et pour lesquelles des temps courts de transfert ont été démontrés se caractérisent par les plus bas rapports isotopiques en Sr. Ceci suggèrerait que ces eaux sont fortement influencée par les rapports isotopiques du Sr d'origine atmosphérique.

Néanmoins, (1) la relation entre rapport isotopique en Sr et pH ou minéralisation des eaux est très faible, (2) le rapport isotopique des eaux est en moyenne plus élevé en crue où la contribution des sols est plus importante, qu'en période d'étiage, (3) au Strengbach, la composition isotopique des eaux du ruisseau est pratiquement atteinte dans les solutions de sol dès les horizons de surface. On est donc conduit à reconsidérer l'influence relative des cheminements de l'eau sur la composition isotopique du Sr pour accentuer l'influence de la minéralogie. Ceci ne remet pas en cause l'utilisation de cet outil isotopique pour suivre les évolutions de l'acidité des sols sur le long-terme ou pour identifier des sources minérales dans une étude détaillée de bassin versant, mais son utilisation comme un index interbassin-versant de dynamiques hydrologiques est ici limitée.

## 3.4 Synthèse partielle

L'ensemble des arguments évoqués plus haut conduit à l'élaboration d'un schéma synthétique hydrologique de fonctionnement pour les deux bassins versants sur grès et sur granite (figure 3.11).

Sur grès à Senones, l'analyse effectuée suggère que le débit du ruisseau est la résultante (a) d'un système majoritaire à écoulement très lent (probablement pluridécennal) et (b) d'un système minoritaire actif en fonte des neiges, à écoulement rapide (plurimensuel). Les arguments sont les suivants :

(a) écoulement rapide issus de la zone humide et des chemins de débardages : (1) exportation en 4 mois du Cl épandu sur 20% de la surface du bassin versant, (2) descentes de crue rapides, (3) forts pics de COD lors des crues majeures de fonte des neiges, (4) fluctuation isotopique du deutérium en réponse aux fluctuations isotopiques des pluies, (5) diminution des rapports isotopiques du strontium en crue.

(b) écoulement lent issu de l'arène profonde : (1) conservation de 63 % du Cl épandu deux ans après épandage, (2) infiltration profonde dans les sols et déconnection solutions lysimétriques/ruisseau, (3) concentration en silice stable et indépendante du débit, (4) faible réactivité du débit au événements pluvieux d'importance secondaire, (5) forte capacité de

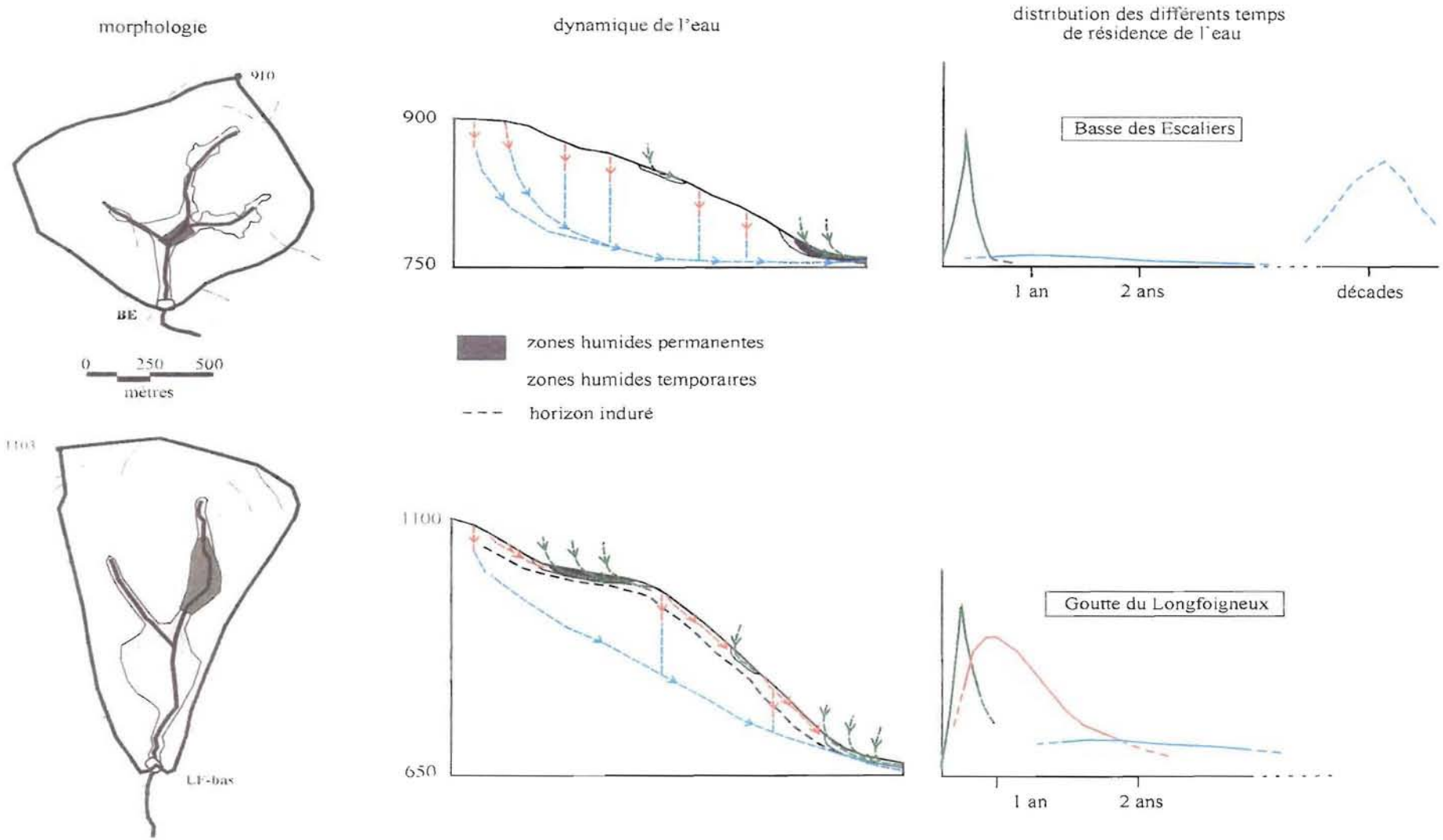



Figure 3.11 Synthèse de la morphologie des bassins versants de la dynamique de l'eau et de la répartition des temps moyens de résidence associés pour les deux sites d'études BE et LF.

stockage des grès et très longs temps de transferts de l'eau et des éléments minéraux dans les arènes.

Sur granite à Cornimont, l'analyse effectuée suggère que le débit du ruisseau est la résultante d'un système majoritaire combinant (a) un écoulement très rapide (mensuel) issu des zones humides et (b) un écoulement intermédiaire (annuel) issu du drainage latéral des sols vers les zones humides, et (c) d'un système minoritaire à écoulement lent (pluriannuel). Les arguments sont les suivants :

(a) écoulement très rapides : (1) exportation de 47 % du Cl épandu en 4 mois, (2) forte réactivité du débit au événements pluvieux, (3) décroissance de la croissance en silice avec le débit, (4) large extension des zones tourbeuses et temporairement humide sur les pentes

(b) écoulement intermédiaire : (1) exportation de 30 % du Cl dans les 22 mois suivant, (2) décroissance lente des concentrations en Ca et Mg apportés et maintien des concentrations au dessus de la ligne de base, (3) décrues lentes après les pics de crue, (4) stabilité du COD quelque soit les débits montrant une contribution permanente des zones humides, (5) présence d'horizon à faible perméabilité verticale, (6) plus forte variations du $\delta D$ des ruisseaux et faibles déphasages des variations saisonnières entre les ruisseaux et la pluie, (7) augmentation des rapports isotopiques en strontium en hautes eaux illustrant le transfert d'eaux de sol vers les zones humides et le ruisseau

(c) écoulement lent : (1) stabilisation et maintient des concentrations en Cl supérieur au niveau de base 26 mois après amendement et conservation de 24 % du Cl dans le bassin versant, (2) fluctuations modérées en valeur absolue du $\delta D$ du ruisseau par rapport aux pluies et simulation par FlowPC de temps de résidences possibles sur les points d'étiages inférieurs à 4 ans

Les deux systèmes se différencient essentiellement par l'extension des zones humides supérieures à Cornimont et par le drainage latéral rapide d'eaux de sols vers les zones humides et le ruisseau à Cornimont qui s'oppose au drainage lent et profond des eaux de sols vers l'arène profonde dans le Val de Senones. Cette divergence hydrologique conditionne les fonctionnements géochimiques divergents des ruisseaux sur grès et granite.

# Conclusions générales et Perspectives

# CONCLUSION GENERALE

## (i) Synthèse

Ce travail de thèse prend la suite de l'étude réalisée par Théodora Nedeltcheva (2005) sur l'analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. Dans ce travail, celle-ci met en évidence sur une base statistique les grands facteurs influençant la composition des eaux en étiage. Ces facteurs principaux sont : la hauteur des précipitations, la richesse des roches en minéraux altérables et la surface des bassins versants. Ce travail, bien que fondé sur une analyse statistique, suggère des processus fonctionnels : l'abondance des précipitations accélère l'altération et la dissolution du flux d'éléments minéraux libérés sur grès ou sur granite, l'abondance relative des minéraux altérables augmente le flux d'altération et donc les concentrations dans les ruisseaux, et avec la taille du bassin versant, augmente l'épaisseur de sol percolée et le temps de résidence des eaux au contact des formations profondes. Par ailleurs, cette analyse fournit des règles de généralisation de la composition des eaux de surface dans le paysage. Si l'analyse statistique a conduit à des modèles généralement précis, il n'en demeure pas moins que certaines anomalies n'ont pu être élucidées et que d'autres paramètres, comme les facteurs hydrologiques pourraient intervenir pour expliquer la distribution de la composition des eaux dans le paysage.

Notre travail repose sur une analyse historique et fonctionnelle des changements de la composition des ruisseaux consécutifs à l'accentuation de la pollution atmosphérique depuis une cinquantaine d'année et à une action expérimentale de remédiation par amendement total de bassin versant. Il s'appuie sur la typologie statistique établie par Nedeltcheva, 2005 et permet de discuter sa signification historique et fonctionnelle et donc de sa puissance prédictive. L'utilisation d'un amendement constitue une des techniques courantes employées en Europe pour neutraliser les eaux acides des ruisseaux et qui montre des effets divers. En France, cette expérience était une première à l'échelle du bassin versant.

Le tableau 3.4 suivant présente une synthèse des connaissances acquises dans le cadre de nos deux études. 5 types majeurs de bassins versants ont été identifiés, 2 sur grès et 3 sur granites en fonction de la richesse en minéraux altérables des roches-mères.

Les bassins versants sur grès siliceux du nord-est des Vosges portent des sols de types Podzosols extrêmement acides sous des forêts résineuses et produisent des ruisseaux fréquemment acides. La composition des eaux drainant ces bassins versants est

essentiellement influencée par les précipitations. Ces eaux ce sont continuellement acidifiées et déminéralisées depuis les cinquante dernières années (Probst et al., 1999) malgré la baisse des dépôts atmosphériques acides depuis 30 ans.

L'apport d'un sel soluble (KCl) en début d'hiver n'a provoqué qu'un pic lors de la crue suivante liée à la fonte des neiges, tandis que l'essentiel du produit épandu a pénétré profondément dans les sols sableux et perméables, sans contribuer directement à la composition du ruisseau. L'analyse hydrologique, chimique et isotopique suggère que la composition hydrochimique des eaux résulte d'une faible fraction d'eau issue des zones humides et d'une fraction majeure à très long temps de résidence ayant percolée à travers les arènes poreuses.

L'amendement calco-magnésien du bassin versant n'a eu d'effet significatif sur le ruisseau que pendant la crue de fonte des neiges suivante. Ceci confirme le fait que les temps de transfert des eaux de la surface des sols vers l'exutoire sont très long (20 à 60 ans). Ces systèmes sont donc caractérisés par l'extrême pauvreté des ressources minérales et des temps de résidence particulièrement longs. Pour cette raison, la composition actuelle des eaux de sources pourrait refléter des conditions environnementales antérieures de plusieurs décennies.

Les bassins versants dont la base est occupée par des grès à nodules dolomitiques portent dans leurs parties basses des sols enrichis en particules fines de type Brunisol, et produisent des eaux généralement neutres. La composition des eaux drainant ces bassins versants est essentiellement influencée par la proportion de ces grès à nodules dolomitiques dans le bassin versant. L'évolution historique de ces eaux montre une grande stabilité des concentrations et du pH ces cinquante dernières années résultant de leur richesse en minéral facilement altérable et des longs temps de transfert des eaux propres aux grès.

Les bassins versants sur granites à biotite et à hornblende du Sud des Vosges portent des sols de type Brunisol sous des forêts mixtes, et produisent des eaux généralement neutres. Les facteurs influençant la composition des eaux sont : la richesse en minéraux altérables et la taille du bassin versant. L'analyse historique montre que ces eaux, dont une proportion importante était acide au cours des années 70, se sont partiellement neutralisées au cours des trente dernières années. Cette évolution va de pair avec une diminution des concentrations en sulfates et une déminéralisation. Nous n'avons pas d'information sur les temps de transferts mais leur position dans le paysage (altitudes élevées et fortes pluviométries) suggère des temps de transferts assez court.

Les bassins versants sur granites à plagioclases du Sud des Vosges portent des sols podzolisés de type Alocrisol sous des forêts mixtes ou résineuses et produisent des eaux généralement acides. Les facteurs principaux influençant la composition des eaux sont les précipitations, et secondairement la richesse en minéraux altérable. L'évolution historique ne montre qu'une faible variation de l'acidité accompagnée par une baisse récente de l'aluminium et une déminéralisation générale prononcée.
L'apport de KCl a produit une élévation brutale des concentrations en chlorure lors de la première crue puis une décroissance continue depuis 2 ans témoignant d'un transfert rapide des eaux de sols vers la zone humide et les ruisseaux. Ces transferts latéraux sont provoqués par la présence discontinue d'un horizon induré dans les sols, de type fragipan ou « crassin » résultant des alternances gel/dégel pendant les périodes périglaciaires. Une fraction mineure de ces eaux pénètrent néanmoins plus profondément dans les arènes et soutient avec l'eau des zones humides les débits lors des étiages. L'amendement confirme ces cheminements latéraux préférentiels en provoquant une augmentation immédiate durable des concentrations en Ca et Mg dans le ruisseau.

Les bassins versants sur granites à feldspaths potassiques de la partie centrale des Vosges portent des sols fortement podzolisés de type Podzosol sous des forêts résineuses. Ces bassins versants reçoivent un total pluviométrique nettement inférieur aux autres types de basins versants sur granite et produisent des eaux généralement neutres bien que leur composition minéralogique soit extrêmement pauvre en minéraux altérables. La composition des eaux est principalement influencée par la hauteur des précipitations et l'évolution historique montre une déminéralisation générale des eaux. L'analyse hydrologique menée à Aubure (Idir et al., 1999 ; Ladouche et al. 2001) montre que l'essentiel des eaux s'infiltre profondément de sorte que la composition chimique des eaux reflète principalement celle d'un réservoir hydrologique profond situé dans l'arène avec un temps moyen de résidence des eaux supérieur à 3 ans. Plus qu'une différence minéralogique majeure entre ces granites et les granites à plagioclase, c'est la différence de pluviométrie et de contribution des eaux profondes à l'alimentation des ruisseaux qui explique la différence de composition chimique des eaux et d'acidité de ces deux types de bassins versants.

| | grès siliceux | grès à inclusions dolomitiques | granite type I à feldspaths potassiques | granite type II à plagioclase | granite type III à biotite et horblende |
|---|---|---|---|---|---|
| précipitation | 1281 | 1365 | 1176 | 2007 | 1934 |
| altitude | 596 | 632 | 907 | 938 | 1081 |
| surface | 114 | 220 | 56 | 65 | 99 |
| localisation | Nord-est | Nord et Nord-est | Centre | Sud | Sud-ouest |
| roche | grès vosgien et conglomérats princpiales | grès de Senones ( grès à Voltzia) | granite du Valtin/Brézouard, de Thiéfosse/Gérardmer, de Remiremont | granites du Bramont et du Ventron | granites d'Oderen, de la Schlucht, du Lac Vert, du Lac Blanc, des Crêtes et des Ballons |
| $SiO_2$ | 92,70 | 81,46 | 72,3 | 70,6 | 63,6 |
| $Al_2O_3$ | 3,18 | 8,45 | 14,4 | 14,9 | 14,7 |
| MgO | 0,00 | 0,33 | 0,6 | 0,9 | 3,5 |
| CaO | 0,37 | 0,47 | 0,8 | 1,2 | 2,7 |
| $K_2O$ | 1,55 | 5,30 | 5,4 | 4,8 | 5,9 |
| minéralogie | quartz | feldspaths potassiques et micas | feldspaths potassiques | plagioclase | biotite et horblende |
| sol | Podzosols très acides | Brunisols | Sols fortement podzoliques et Podzosols | Sols à podzolisation faible et modérée de type Alocrisols, présence de crassin | Brunisols |
| eaux ($mg.L^{-1}$) | | | | | |
| pH | 5,04 | 6,23 | 5,51 | 5,28 | 6,43 |
| Ca | 2,16 | 4,24 | 1,32 | 0,80 | 1,76 |
| Mg | 1,02 | 2,11 | 0,48 | 0,30 | 0,70 |
| K | 1,52 | 1,68 | 0,31 | 0,16 | 0,35 |
| $SO_4$ | 9,04 | 8,25 | 4,41 | 3,84 | 3,36 |
| facteurs dominant la chimie des eaux | précipitation | précipitation, richesse de la roche | précipitation, richesse de la roche, taille du bassin versant | précipitation, richesse de la roche, taille du bassin versant | précipitation, richesse de la roche, taille du bassin versant |
| évolution historique des eaux | | | | | |
| pH | ↓ | ↔ | ↔ | ↔ | ↔ ou ↑ |
| Al | ↓ | ↔ | ↔ | ↔ ou ↓ | ↔ |
| Ca, Mg | ↓ | ↔ | ↓ | ↓ | ↓ |
| $SO_4$ | ↔ ou ↓ | | ↓ | ↓ | ↓ |
| $^{87}Sr/^{86}Sr$ | 0,720 | 0,719 | 0,719 | 0,714 | 0,720 |
| temps moyen de résidence majoritaire | long (20-60 ans) | long (20-60 ans) | supérieur à 3 ans | court (2-3 ans) | court (2-3 ans) |
| zones contributives et temps de transfert | | | | | |
| zones humides (mois) | + | + | + | +++ | |
| sols (année) | - | - | - | ++ | |
| arènes (supérieur à 2 ans) | +++ | +++ | ++ | + | |
| effet de l'amendement sur les eaux | réaction lente et différée | pas nécessaire | - | réaction rapide et instantanée et durable | pas nécessaire |

Tableau 3.4 Synthèse des connaissances acquises dans le cadre de notre étude et de celle de Nedeltcheva, 2005, sur le découpage du paysage vosgien en unités fonctionnelles. Les précipitations, surfaces et altitudes sont des moyennes obtenus sur différents panels (n = 49 pour le grès siliceux, n = 19 pour le grès à nodules dolomitiques, n = 25 pour le granite de type I, n = 33 pour le granite de type II et n = 37 pour le granite de type III). Les concentrations moyennes sont celles obtenues par Guérold et al., 1997 lors de l'étiage d'octobre 1995. Les flèches indiquent les tendances moyennes des différents éléments au cours des études historiques.

**(ii) Perspectives**

Les perspectives présentées ici sont de deux types : scientifiques et appliquées à la gestion des sites.

Notre travail a montré la nécessité absolue de suivis continus à long-terme de bassins versants de façon à pouvoir appréhender correctement les évolutions hydrochimiques en réaction à des changements de l'environnement. Ces suivis doivent combiner des analyses chimiques et des mesures hydrologiques, car ces deux paramètres sont intimement liés. Il est sans doute nécessaire de mettre en place un réseau de suivi de petits bassins versants indépendant financièrement des organismes scientifiques mais contrôlé par un comité scientifique, de façon à garantir sa pérennité.

L'analyse des cheminements de l'eau ayant montré son rôle dans les délais de restauration naturelle et forcée, il nous parait nécessaire de mieux appréhender les temps de résidence de l'eau dans les différents compartiments du substrat.

Le mélange utilisé dans le cadre de l'opération d'amendement a produit les résultats attendus : neutralisation et pénétration de Ca et Mg rapide et profonde dans les sols. Les analyses en cours montreront sous peu les effets de l'amendement sur la végétation et l'état de santé des peuplements.

L'amendement a eu un effet rapide et durable sur granite avec des effets à court terme très positifs sur le ruisseau (Baudoin, 2006). La pérennité de ces effets est probable mais elle n'est pas garantie, et un suivi à plus long-terme s'impose en particulier vis-à-vis de la qualité biologique des ruisseaux. La politique de chaulage de ce type de bassin apparaît donc justifiée tant pour la végétation que pour le ruisseau. Cependant, on prendra garde à éviter le chaulage des tourbières pour leur intérêt biologique et patrimoniale. Dans les cas où les têtes de bassins se trouveraient dans des zones protégées (zones Natura 2000), on pourrait envisager des dispositifs plus localisés de type barrière géochimique dans les talwegs à l'aval des zones humides.

Sur grès, l'amendement réalisé n'a pas encore eu d'effet visible et durable sur la qualité chimique des eaux et notre analyse suggère qu'il faudra plusieurs décennies avant d'espérer voir un effet positif se manifester. On peut alors se poser la question de l'intérêt d'une telle politique de chaulage vis-à-vis du ruisseau, bien qu'elle soit fortement bénéfique à la végétation. Dans ce cas et compte tenu de la faible surface de zones humides, on peut imaginer des systèmes de neutralisation directe des eaux par installation de « cage à écureuils » fournissant en continu le ruisseau en poudre calcaire.

# Annexes

# ANNEXE I : coordonnées et caractéristiques environnementales des sites étudiés

| | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| MN BE | 951895 | 2395927 | N 48°27'58.4" | E 007°05'47.0" | 746 | 911 | 829 | 122 | grès | grès vosgien | |
| MN GS aval | 949680 | 2394132 | N 48°27'05.2" | E 007°03'54.5" | 537 | 909 | 723 | 446 | grès | grès vosgien + couches de Senones | |

| | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| GB02 | 969133 | 2398404 | N 48°28'44.0" | E 007°19'52.2" | 721 | 808 | 765 | 15 | granite | Champ du feu N | 3 |
| GB03 | 968926 | 2398076 | N 48°28'33.8" | E 007°19'41.1" | 735 | 808 | 772 | 27 | granite | Champ du feu N | 3 |
| GB04 | 969258 | 2397333 | N 48°28'09.1" | E 007°19'54.9" | 716 | 844 | 780 | 12 | granite | Champ du feu N | 3 |
| GB05 | 968619 | 2396624 | N 48°27'47.5" | E 007°19'21.7" | 647 | 844 | 746 | 86 | granite | Champ du feu N | 3 |
| GB08 | 964206 | 2394213 | N 48°26'28.7" | E 007°15'40.0" | 764 | 1016 | 890 | 39 | granite | Natzwiller | 3 |
| GB09 | 964141 | 2389157 | N 48°23'55.5" | E 007°15'21.5" | 1041 | 1086 | 1064 | 14 | granite | Champ du feu S | 3 |
| GB10 | 958110 | 2361881 | N 48°11'03.3" | E 007°09'16.6" | 922 | 1229 | 1076 | 23 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| GB11 | 959011 | 2366128 | N 48°11'41.8" | E 007°10'03.9" | 831 | 1203 | 1017 | 46 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| GB12 | 959466 | 2366911 | N 48°12'06.2" | E 007°10'28.2" | 1016 | 1141 | 1079 | 11 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| GB14 | 955650 | 2370183 | N 48°13'59.5" | E 007°07'33.4" | 805 | 994 | 900 | 30 | granite | Crêtes | 3 |
| GB15 | 956531 | 2369931 | N 48°13'49.6" | E 007°08'15.2" | 807 | 994 | 901 | 22 | granite | Crêtes | 3 |
| GB18 | 952617 | 2357724 | N 48°07'22.9" | E 007°04'30.4" | 1199 | 1301 | 1250 | 30 | granite | Lac Blanc | 3 |
| GB19 | 952128 | 2357141 | N 48°07'05.0" | E 007°04'05.1" | 1218 | 1306 | 1262 | 30 | granite | Lac Blanc | 3 |
| GB20 | 952186 | 2356423 | N 48°06'41.0" | E 007°04'05.8" | 1242 | 1306 | 1274 | 30 | granite | Lac Blanc | 3 |
| GB21 | 951817 | 2355569 | N 48°06'14.8" | E 007°03'45.5" | 1244 | 1303 | 1274 | 18 | granite | Lac Blanc | 3 |
| GB22 | 950641 | 2355403 | N 48°06'11.7" | E 007°02'48.3" | 1119 | 1302 | 1211 | 43 | granite | Lac Vert | 3 |
| GB24 | 950051 | 2353044 | N 48°04'56.6" | E 007°02'13.0" | 1192 | 1288 | 1240 | 18 | granite | Lac Vert | 3 |
| GB26 | 949139 | 2348381 | N 48°02'27.7" | E 007°01'15.6" | 1089 | 1363 | 1226 | 15 | granite | fondamental | 1 |
| GB27 | 955312 | 2356181 | N 48°06'27.7" | E 007°06'35.9" | 793 | 972 | 883 | 74 | granite | grès vosgien et Crêtes | |
| GB29 | 955693 | 2355007 | N 48°05'49.0" | E 007°06'50.8" | 876 | 987 | 932 | 24 | granite | grès vosgien , grès intermédiaire , grès intermédiaire, Crêtes | |

# *ANNEXE I*

| | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| GB30 | 958096 | 2354087 | N 48°05'14.6" | E 007°08'44.0" | 824 | 1045 | 935 | 75 | granite | fondamental | 1 |
| GB31 | 954822 | 2354907 | N 48°05'47.5" | E 007°06'08.5" | 950 | 1119 | 1035 | 10 | granite | Schlucht | 3 |
| GB32 | 946170 | 2349189 | N 48°02'59.5" | E 006°58'54.8" | 931 | 1158 | 1045 | 31 | granite | Lac Vert (fondamental) | 3 |
| GB33 | 956420 | 2352594 | N 48°04'29.6" | E 007°07'18.8" | 798 | 1000 | 899 | 32 | granite | Mélange de granite amphi bio 2 micas (g1-3) | 3 |
| GB35 | 943044 | 2342789 | N 47°59'38.6" | E 006°56'06.1" | 949 | 1197 | 1073 | 25 | granite | Goldbach | 3 |
| GB36 | 960003 | 2339472 | N 47°57'18.6" | E 007°09'32.7" | 730 | 951 | 841 | 32 | granite | Goldbach | 3 |
| GB36a | 960000 | 2339400 | N 47°57'15.4" | E 007°09'29.8" | 691 | 951 | 821 | 22 | granite | Goldbach | 3 |
| GB37 | 960965 | 2339766 | N 47°57'26.2" | E 007°10'19.8" | 731 | 951 | 841 | 22 | granite | Goldbach | 3 |
| GB38 | 960685 | 2340145 | N 47°57'38.9" | E 007°10'07.5" | 835 | 951 | 893 | 8 | granite | Goldbach | 3 |
| GB39 | 950692 | 2347045 | N 48°01'41.5" | E 007°02'26.6" | 921 | 1289 | 1105 | 36 | granite | Crêtes | 3 |
| GB40 | 950658 | 2347836 | N 48°02'07.2" | E 007°02'27.2" | 1079 | 1289 | 1184 | 6 | granite | Crêtes | 3 |
| GB41 | 951016 | 2348004 | N 48°02'11.9" | E 007°02'45.0" | 955 | 1289 | 1122 | 21 | granite | Crêtes | 3 |
| GB42 | 951131 | 2348629 | N 48°02'31.9" | E 007°02'52.3" | 870 | 1289 | 1080 | 28 | granite | Crêtes Schlucht | 3 |
| GB43 | 951739 | 2342679 | N 47°59'18.4" | E 007°03'04.4" | 937 | 1258 | 1098 | 35 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB45 | 951560 | 2341104 | N 47°58'27.8" | E 007°02'51.2" | 1075 | 1258 | 1167 | 14 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB46 | 950914 | 2340419 | N 48°58'07.0" | E 007°02'18.1" | 1146 | 1257 | 1202 | 14 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB47 | 950443 | 2338709 | N 47°57'12.6" | E 007°01'50.5" | 1207 | 1314 | 1261 | 18 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB48 | 949930 | 2338574 | N 47°57'09.2" | E 007°01'25.5" | 1194 | 1280 | 1237 | 28 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB49 | 947647 | 2342410 | N 47°59'17.6" | E 006°59'46.6" | 1089 | 1199 | 1144 | 9 | grauwackes | Grauwackes | Gw |
| GB50 | 954303 | 2340808 | N 47°58'12.9" | E 007°05'02.3" | 1092 | 1274 | 1183 | 16 | grauwackes | Grauwackes | Gw |

# *ANNEXE I*

| | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| JPP02 | 966355 | 2417425 | N 48°39'04.8" | E 007°18'35.6" | 718 | 383 | 551 | 107 | grès | Grès | |
| JPP03 | 960725 | 2413916 | N 48°37'22.1" | E 007°13'50.6" | 684 | 430 | 557 | 638 | grès | Grès | |
| JPP04 | 962890 | 2411113 | N 48°35'47.3" | E 007°15'27.6" | 961 | 784 | 873 | 69 | grès | Grès | |
| JPP05 | 943549 | 2402633 | N 48°31'51.3" | E 006°59'21.1" | 524 | 347 | 436 | 146 | grès | Grès (70) + grès intermédiaire (30) | |
| JPP06 | 943588 | 2402574 | N 48°31'49.4" | E 006°59'22.8" | 651 | 340 | 496 | 1105 | grès | Grès (70) + grès intermédiaire (30) | |
| JPP07 | 947935 | 2404343 | N 48°32'38.9" | E 007°02'425" | 756 | 381 | 569 | 932 | grès | Grès | |
| JPP08 | 955375 | 2403400 | N 48°31'53.1" | E 007°08'58.5" | 855 | 559 | 707 | 132 | grès | Grès (30) + couches de Senones (30) + rhyolite du Nideck (40) | |
| JPP09 | 957263 | 2399895 | N 48°29'56.0" | E 007°08'58.5" | 1008 | 548 | 778 | 232 | grès | Grès (20) + couches de Senones (20) + quartz kératophyre (60) | |
| JPP10 | 948728 | 2394066 | N 48°27'04.7" | E 007°03'08.2" | 916 | 491 | 704 | 915 | grès | Grès (90) + couches de Senones (10) | |
| JPP11 | 948809 | 2393834 | N 48°26'56.9" | E 007°03'11.2" | 938 | 473 | 706 | 786 | grès | Grès (80) + couches de Senones (20) + glaciaire | |
| JPP12 | 959335 | 2380218 | N 48°19'16.2" | E 007°11'01.5" | 851 | 568 | 710 | 25 | gneiss | Gneiss à sillimanite d'Urbeis | |
| JPP13 | 961755 | 2368145 | N 48°12'41.5" | E 007°11'22.4" | 1147 | 873 | 1010 | 80 | granite | Brézouard | 1 |
| JPP14 | 966548 | 2359740 | N 48°08'00.2" | E 007°15'48.7" | 512 | 320 | 416 | 14 | granite | Granito-gneiss (30), granite de la Roche des Fées (70) | |
| JPP15 | 935520 | 2358645 | N 48°08'25.1" | E 006°50'47.5" | 926 | 609 | 768 | 783 | migmatite | migmatite de Gerbépal IV | |
| JPP16 | 935802 | 2357533 | N 48°07'47.5" | E 006°50'58.1" | 747 | 617 | 682 | 72 | granite | fondamental | 1 |
| JPP17 | 960223 | 2367196 | N 48°12'13.9" | E 007°11'05.7" | 1147 | 920 | 1034 | 30 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| JPP18 | 937146 | 2355561 | N 48°06'42.5" | E 006°51'57.5" | 869 | 823 | 846 | 35 | granite | fondamental | 1 |
| JPP21 | 955855 | 2353030 | N 48°04'44.9" | E 007°06.52.6" | 1000 | 762 | 881 | 32 | granite | Lac vert (Crête) | 3 |
| JPP22 | 931340 | 2348273 | N 48°02'57.6" | E 006°46'57.6" | 970 | 766 | 868 | 108 | granite | fondamental à biotite, Migmatite, Remiremont | 1 |
| JPP23 | 934400 | 2349582 | N 48°03'34.3" | E 006°49'28.5" | 963 | 847 | 905 | 29 | granite | fondamental | 1 |
| JPP24 | 933152 | 2347127 | N 48°02'17.3" | E 006°48'21.7" | 1007 | 687 | 847 | 158 | granite | fondamental | 1 |
| JPP25 | 916766 | 2342274 | N 48°00'09.7" | E 006°34'59.3" | 696 | 509 | 603 | 59 | conglomérat | conglomérat (15) Remirmont V | |
| JPP27 | 938903 | 2341936 | N 47°59'18.8" | E 006°52'44.3" | 1086 | 914 | 1000 | 29 | granite | Crêtes microgranite | 3 |
| JPP30 | 944509 | 2341591 | N 47°58'56.9" | E 006°57'13.1" | 1135 | 773 | 954 | 70 | granite | Bramont IV | 2 |
| JPP31 | 939654 | 2340403 | N 47°58'28.2" | E 006°53'17.7" | 1204 | 677 | 941 | 1124 | granite | Bramont (glaciaires) | 2 |
| JPP32 | 926883 | 2334921 | N 47°55'54.3" | E 006°42'46.9" | 890 | 630 | 760 | 76 | granite | Crêtes (25) Ventron (56) conglomérat (15) | 3-2 |
| JPP33 | 927684 | 2335296 | N 47°56'04.8" | E 006°43'26.3" | 890 | 688 | 789 | 77 | granite | Crêtes (41) Ventron (56) conglomérat | 3-2 |
| JPP34 | 941098 | 2337602 | N 47°56'54.7" | E 006°54'18.4" | 1153 | 855 | 1004 | 231 | granite | Bramont (56% IV) | 2 |
| JPP35 | 941479 | 2335724 | N 47°55'52.9" | E 006°54'31.6" | 1130 | 956 | 1043 | 136 | granite | Bramont (65% IV) Oderen ? | 2 |
| JPP36 | 929959 | 2332954 | N 47°54'45.0" | E 006°7525878 | 956 | 575 | 766 | 321 | granite | Bramont (20% IV) | 2 |
| JPP37 | 939453 | 2323052 | N 47°49'07.4" | E 006°52'18.1" | 1127 | 631 | 879 | 84 | granite | Granite des Ballons | 3 |
| JPP38 | 940041 | 2320125 | N 47°47'31.7" | E 00652'38.3" | 1124 | 662 | 893 | 393 | brèches | Brèche, spilites, diabases (série de Malvaux) | |

# *ANNEXE I*

| | | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code FG | code TN | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| V1 | 144 | 942150 | 2348400 | N 48°02'41.1" | E 006°55'39.8" | 900 | 1137 | 1019 | 39 | granite | Crêtes | 3 |
| V11 | 157 | 943300 | 2341350 | N 47°58'51.7" | E 006°56'15.6" | 1000 | 1135 | 1068 | 16 | granite | Bramont | 2 |
| V118 | 166 | 933900 | 2325050 | N 47°50'22.5" | E 006°47'57.3" | 800 | 1200 | 1000 | 52 | granite | Ballon | 3 |
| V12 | 168 | 942401 | 2340404 | N 47°58'22.9" | E 006°55'30.3" | 969 | 1035 | 1002 | 39 | granite | Bramont | 2 |
| V120 | 169 | 922785 | 2346246 | N 48°02'07.7" | E 006°40'01.6" | 470 | 763 | 617 | 55 | granite | Remiremont | 1 |
| V13 | 177 | 941332 | 2340480 | N 47°58'27.4" | E 006°54'39.1" | 810 | 1204 | 1007 | 155 | granite | Bramont | 2 |
| V145 | 192 | 934250 | 2342950 | N 47°59'58.1" | E 006°49'02.6" | 950 | 1061 | 1006 | 19 | granite | Crêtes | 3 |
| V15 | 198 | 939600 | 2340300 | N 47°58'24.3" | E 006°53.13.5" | 700 | 1103 | 902 | 115 | granite | Ventron | 2 |
| V16 | 207 | 938950 | 2338350 | N 47°57'23.3" | E 006°52'35.5" | 950 | 1103 | 1027 | 22 | granite | Ventron | 2 |
| V16-2 | 211 | 938323 | 2338996 | N 47°57'45.0" | E 006°52'10.2" | 740 | 1103 | 922 | 76 | granite | Ventron | 2 |
| V165-2 | 215 | 931100 | 2334950 | N 47°55'46.7" | E 006°46'09.6" | 710 | 956 | 833 | 48 | granite | Bramont | 2 |
| V166 | 216 | 930950 | 2333950 | N 47°55'15.7" | E 006°46'00.4" | 785 | 925 | 855 | 12 | granite | Bramont | 2 |
| V167 | 217 | 928065 | 2334239 | N 47°55'30.1" | E 006°43'43.7" | 750 | 896 | 823 | 32 | granite | Bramont | 2 |
| V168-2 | 219 | 930450 | 2333900 | N 47°55'16.3" | E 006°45'36.9" | 720 | 891 | 806 | 26 | granite | Bramont | 2 |
| V168-3 | 220 | 931000 | 2333850 | N 47°55'11.4" | E 006°46'03.0" | 770 | 903 | 837 | 44 | granite | Bramont | 2 |
| V172 | 223 | 931950 | 2333450 | N 47°54'57.6" | E 006°46'47.4" | 760 | 903 | 832 | 14 | granite | Bramont | 2 |
| V173 | 224 | 933988 | 2335173 | N 47°55'49.5" | E 006°48'31.1" | 780 | 930 | 855 | 29 | granite | Bramont | 2 |
| V174 | 225 | 932650 | 2333850 | N 47°55'09.9" | E 006°47'22.0" | 680 | 932 | 806 | 16 | granite | Bramont | 2 |
| V18 | 227 | 939150 | 2341800 | N 47°59'14.5" | E 006°52'58.6" | 900 | 1086 | 993 | 20 | granite | Crêtes | 3 |
| V185 | 229 | 938800 | 2347600 | N 48°02'23.6" | E 006°52'55.0" | 855 | 1063 | 959 | 58 | granite | Crête-Gérardmer | 3 |
| V186 | 230 | 939650 | 2348250 | N 48°02'41.1" | E 006°53'36.9" | 895 | 1137 | 1016 | 195 | granite | Crête-Gérardmer | 3 |
| V188 | 231 | 944950 | 2346350 | N 48°01'29.4" | E 006°57'47.7" | 860 | 1228 | 1044 | 57 | granite | Goldbach | 3 |
| V194 | 237 | 946700 | 2349550 | N 48°03'09.9" | E 006°59'21.6" | 810 | 1306 | 1058 | 90 | granite | Goldbach | 3 |
| V198 | 241 | 946535 | 2346340 | N 48°01'26.8" | E 006°59'06.2" | 1100 | 1288 | 1194 | 26 | granite | Goldbach | 3 |
| V200 | 244 | 945750 | 2345750 | N 48°01'09.7" | E 006°58'24.0" | 975 | 1228 | 1102 | 201 | granite | Goldbach | 3 |
| V201 | 245 | 937000 | 2333900 | N 47°55'02.7" | E 006°50'49.9" | 960 | 1074 | 1017 | 38 | granite | Goldbach | 3 |
| V202 | 246 | 937150 | 2332650 | N 47°54'21.8" | E 006°50'52.8" | 931 | 1094 | 1013 | 17 | granite | Goldbach | 3 |
| V203 | 247 | 936200 | 2332150 | N 47°54'07.0" | E 006°50'.07.8" | 900 | 1094 | 997 | 42 | granite | Goldbach | 3 |
| V204 | 248 | 938500 | 2332750 | N 47°54'22.3" | E 006°51.59.1" | 881 | 1007 | 944 | 31 | granite | Goldbach | 3 |
| V205 | 249 | 942163 | 2333649 | N 47°54'45.0" | E 006°54'59.9" | 860 | 1223 | 1042 | 108 | granite | Goldbach | 3 |
| V206 | 250 | 942260 | 2333708 | N 47°54'46.7" | E 006°55'04.7" | 860 | 1223 | 1042 | 47 | granite | Goldbach | 3 |

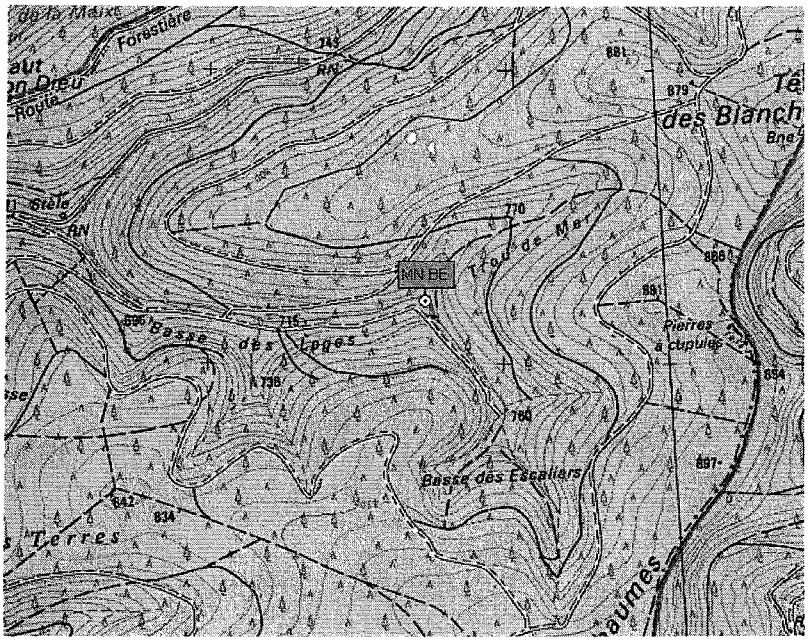
# *ANNEXE I*

| | | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code FG | code TN | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| V207 | 251 | 941616 | 2333572 | N 47°54'43.6" | E 006°54'33.4" | 790 | 1223 | 1007 | 177 | granite | Goldbach | 3 |
| V208 | 252 | 938996 | 2332700 | N 47°54'20.3" | E 006°52'25.0" | 733 | 1085 | 909 | 94 | granite | Goldbach | 3 |
| V211 | 255 | 936200 | 2334750 | N 47°55'32.6" | E 006°50'15.5" | 910 | 1108 | 1009 | 32 | granite | Goldbach | 3 |
| V215 | 259 | 941467 | 2335738 | N 47°55'53.8" | E 006°54'32.3" | 950 | 1149 | 1050 | 133 | granite | Bramont | 2 |
| V216 | 260 | 938411 | 2324496 | N 47°49'56.2" | E 006°51'34.2" | 780 | 1091 | 936 | 52 | granite | Ballon | 3 |
| V22 | 264 | 937750 | 2340300 | N 47°58'28.8" | E 006°51'44.5" | 670 | 999 | 835 | 30 | granite | Crêtes | 3 |
| V24 | 273 | 939800 | 2338200 | N 47°57'18.0" | E 006°53'17.8" | 960 | 1103 | 1032 | 11 | granite | Ventron | 2 |
| V281 | 304 | 945171 | 2352898 | N 48°05'01.3" | E 006°58'18.6" | 815 | 1125 | 970 | 111 | granite | Brézouard-fondamental | 1 |
| V281-2 | 305 | 945369 | 2351712 | N 48°04'22.7" | E 006°58'25.3" | 950 | 1125 | 1038 | 26 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V282 | 306 | 946200 | 2352950 | N 48°05'01.1" | E 006°59'07.0" | 860 | 1050 | 955 | 24 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V283 | 307 | 946350 | 2352100 | N 48°04'32.9" | E 006°59'10.1" | 850 | 1125 | 988 | 43 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V284 | 308 | 946600 | 2351800 | N 48°04'22.5" | E 006°59'23.4" | 878 | 1129 | 1004 | 30 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V287 | 311 | 947200 | 2353650 | N 48°05'21.3" | E 006°59'58.1" | 880 | 1100 | 990 | 68 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V294 | 315 | 948950 | 2352600 | N 48°04'43.5" | E 007°01'20.1" | 1040 | 1273 | 1157 | 41 | granite | Lac Vert | 3 |
| V297 | 318 | 950650 | 2354850 | N 48°05'53.3" | E 007°02'46.1" | 1060 | 1302 | 1181 | 138 | granite | Lac Vert | 3 |
| V3 | 322 | 942750 | 2344700 | N 48°00'40.3" | E 006°55'58.2" | 870 | 1151 | 1011 | 30 | granite | Valtin | 1 |
| V300-2 | 325 | 951948 | 2356410 | N 48°06'41.8" | E 007°03'56.1" | 1220 | 1306 | 1263 | 29 | granite | Bramont | 3 |
| V301-2 | 327 | 951829 | 2357345 | N 48°07'12.3" | E 007°03'53.2" | 1175 | 1306 | 1241 | 30 | granite | Bramont | 3 |
| V303 | 330 | 951550 | 2358050 | N 48°07'35.8" | E 007°03'39.3" | 940 | 1295 | 1118 | 172 | granite | Bramont | 3 |
| V303-2 | 331 | 952100 | 2358000 | N 48°07'32.6" | E 007°04'05.8" | 1095 | 1295 | 1195 | 54 | granite | Bramont | 3 |
| V304 | 333 | 949450 | 2357050 | N 48°07'07.6" | E 007°01'55.7" | 730 | 1135 | 933 | 57 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V307 | 335 | 950029 | 2360228 | N 48°08'49.0" | E 007°02'34.6" | 772 | 1072 | 922 | 183 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V309 | 337 | 950514 | 2360205 | N 48°08'47.2" | E 007°02'57.9" | 860 | 1075 | 968 | 23 | granite | Brézouard-Valtin | 1 |
| V33 | 351 | 943731 | 2347840 | N 48°02'20.7" | E 006°56'55.3" | 1129 | 1202 | 1166 | 15 | granite | Valtin | 1 |
| V34 | 352 | 944400 | 2348400 | N 48°02'37.8" | E 006°57'28.5" | 952 | 1177 | 1065 | 25 | granite | Valtin | 1 |
| V37 | 363 | 942250 | 2341300 | N 47°58'52.2" | E 006°55'23.9" | 870 | 1151 | 1011 | 57 | granite | Bramont | 2 |
| V38 | 373 | 938895 | 2341069 | N 47°58'50.9" | E 006°52'43.4" | 675 | 1106 | 891 | 119 | granite | Val-LV-Cre-gold | |
| V44 | 379 | 945096 | 2344200 | N 48°00'20.5" | E 006°57'50.8" | 983 | 1316 | 1150 | 13 | granite | Goldbach | 3 |
| V45 | 380 | 941575 | 2339975 | N 47°58'10.6" | E 006°54'49.3" | 910 | 1204 | 1057 | 76 | granite | Bramont | 2 |
| V46 | 381 | 941610 | 2340006 | N 47°58'11.5" | E 006°54'51.1" | 910 | 1204 | 1057 | 51 | granite | Bramont | 2 |
| V50 | 383 | 942356 | 2341136 | N 47°58'46.6" | E 006°55'30.2" | 845 | 1151 | 998 | 262 | granite | Bramont | 2 |

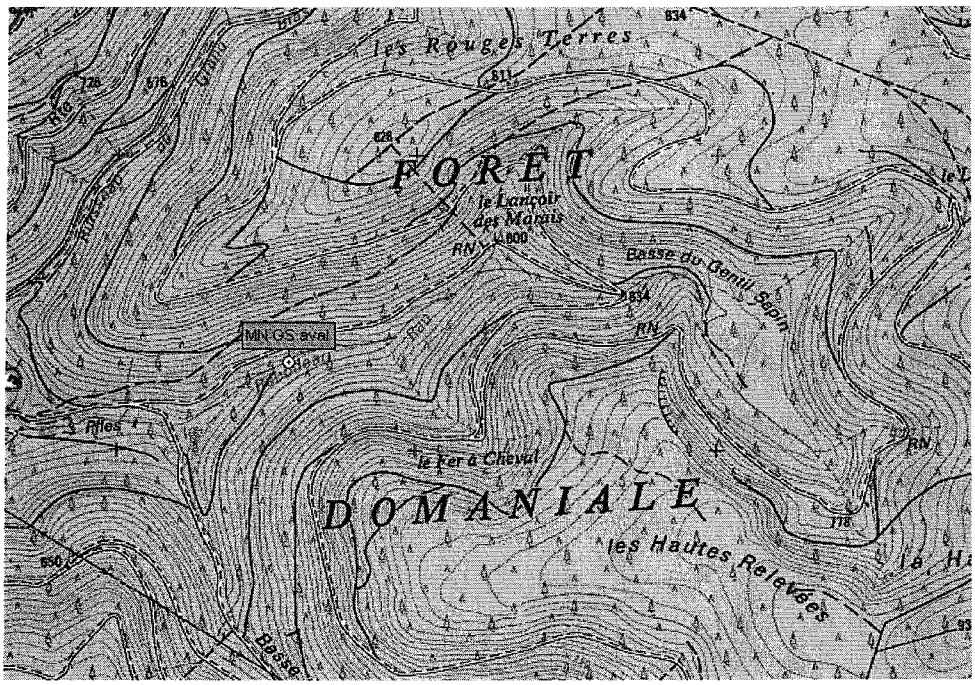
# *ANNEXE I*

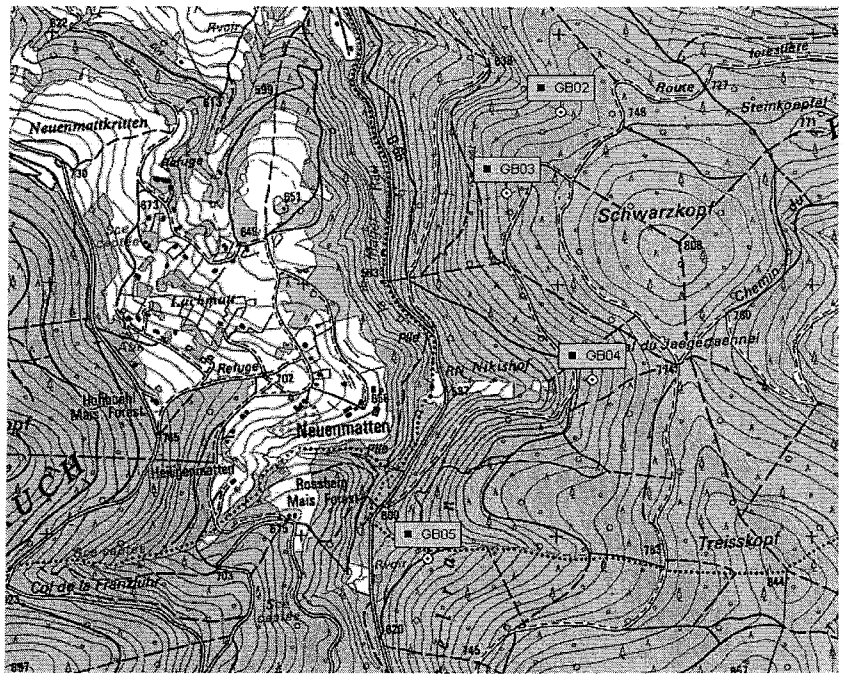
| | | NTF - 6 Lambert II étendu (mètres) | | WGS84 (ddd°.mm'ss.s") | | altitude (mètre) | | | | géologie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| code | code TN | X | Y | latitude | longitude | min | max | moy | taille (ha) | général | nomenclature géologique | type |
| V15 | 198 | 939600 | 2340300 | N 47°58'24.3" | E 006°53.13.5" | 700 | 1103 | 902 | 115 | granite | Ventron | 2 |
| V184 | 228 | 938778 | 2347451 | N 48°02'17.4" | E 006°52'53.8" | 861 | 1067 | 964 | 70 | granite | Crête-Gérardmer | 1 |
| V185 | 229 | 938800 | 2347600 | N 48°02'23.6" | E 006°52'55.0" | 855 | 1063 | 959 | 58 | granite | Crête-Gérardmer | 3 |
| V186 | 230 | 939650 | 2348250 | N 48°02'41.1" | E 006°53'36.9" | 895 | 1137 | 1016 | 195 | granite | Crête-Gérardmer | 3 |
| V38 | 373 | 938895 | 2341069 | N 47°58'50.9" | E 006°52'43.4" | 675 | 1106 | 891 | 119 | granite | Val-LV-Cre-gold | |
| V43 | 378 | 939695 | 2340411 | N 47°58'28.1" | E 006°53'17.7" | 675 | 1151 | 913 | 1068 | granite | Val-LV-Cre-gold | |

# ANNEXE II : localisation des sites de prélèvements

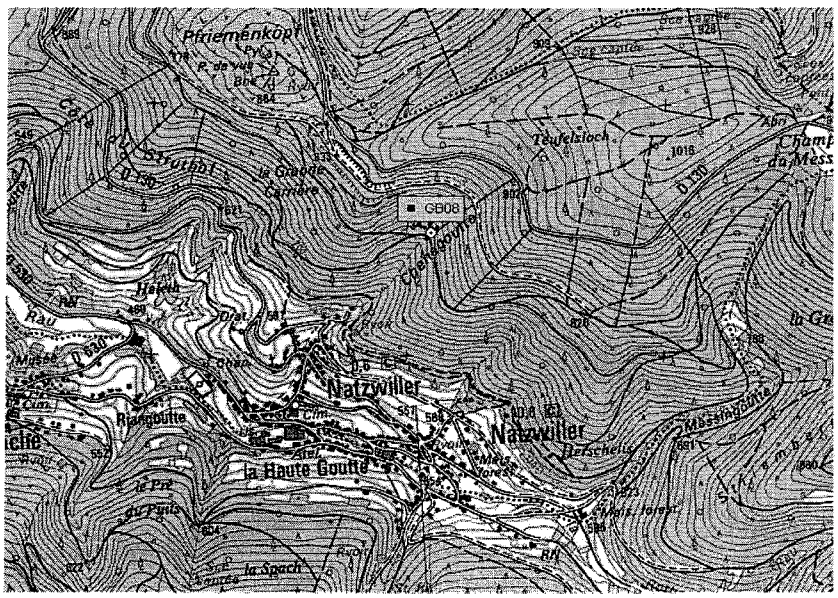


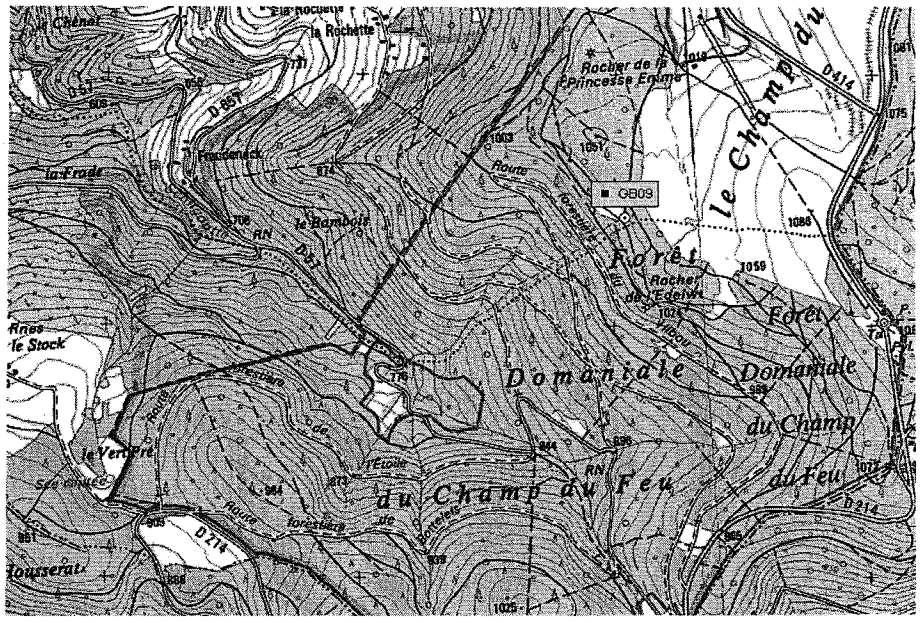

500 m



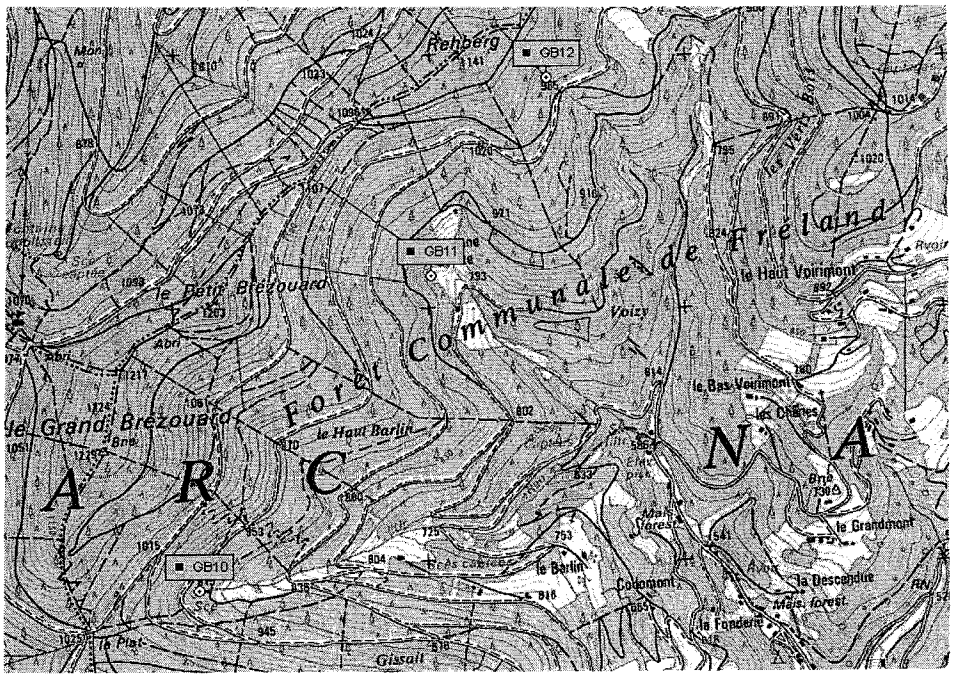

GB02
GB03
GB04
GB05
Neuenmattkritten
Lauchmatt
Neuenmatten
Schwarzkopf
Treisskopf
Col de la Pierre Qui Fume

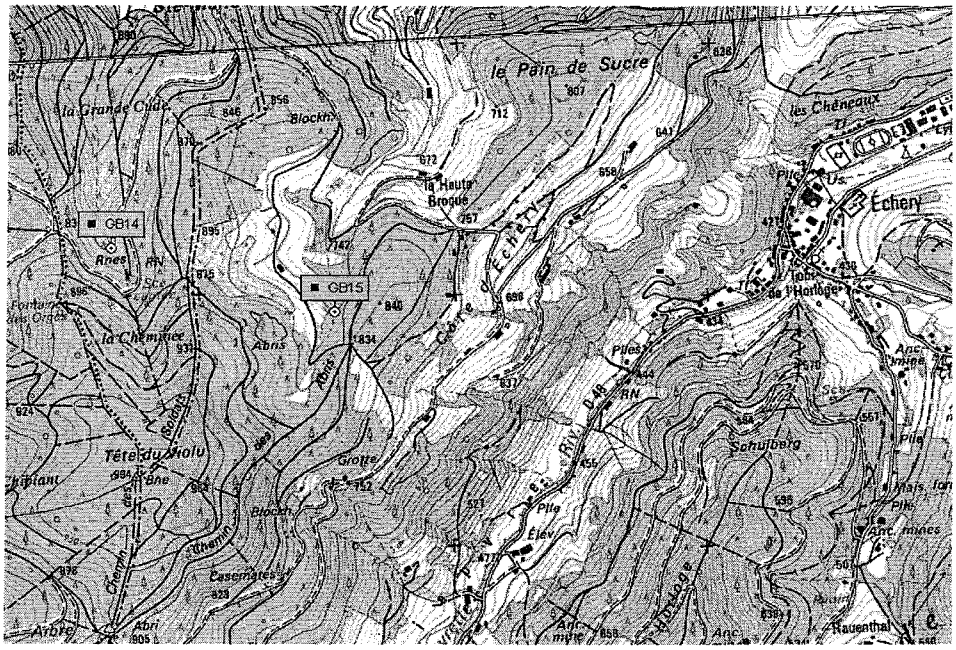
500 m


GB08
Pfriemenkopf
Teufelsloch
la Grande Carrière
Natzwiller
la Haute Goutte
la Spach

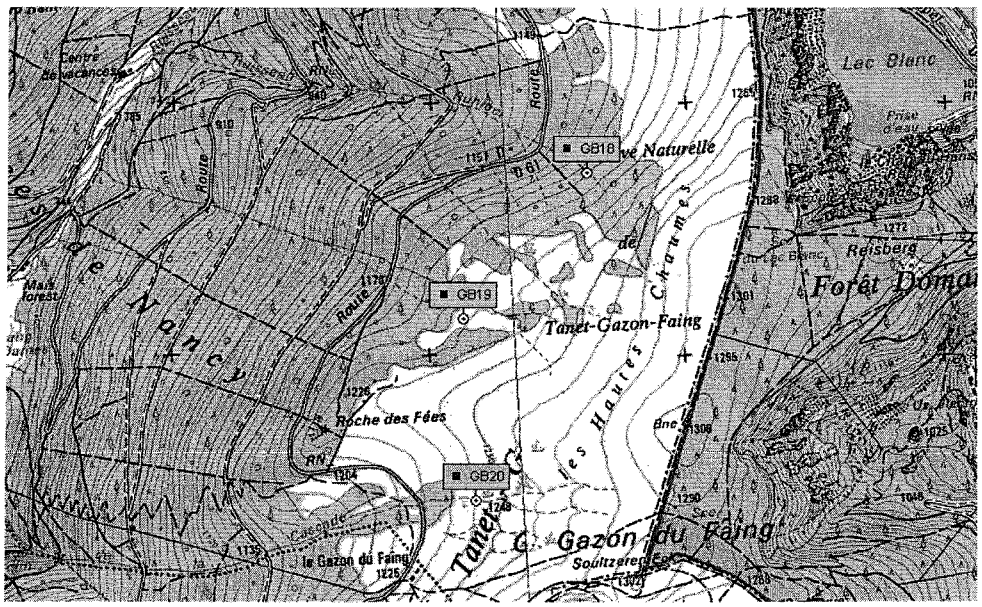

GB09
Forêt Domaniale du Champ du Feu
le Champ du Feu
la Roche
la Frode
le Bambois
le Vert Pré
le Stock
Fouserat
Roche de la Princesse Emma
Roche de l'Edelmann
D 214
D 414

500 m

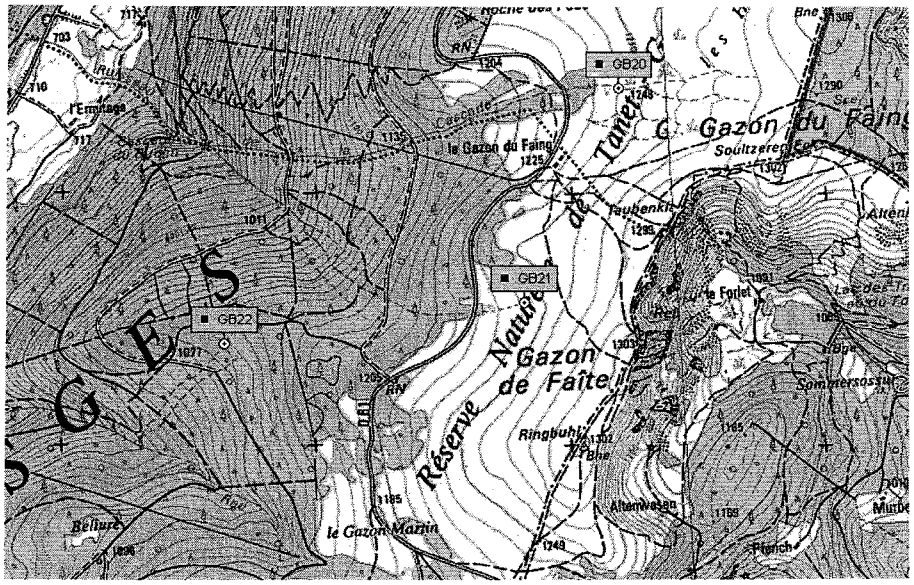

GB10
GB11
GB12
Rehberg
Commune de Frelan d
le Haut Voirimont
le Bas Voirimont
les Chênes
le Grandmont
la Descendue
le Haut Barlin
le Barlin
Colomont
le Fondeure
le Petit Brézouard
le Grand Brézouard
Voizy
Gissali
le Plat
Forêt
ARC
NA


le Pain de Sucre
la Grande Chaux
la Haute Brogue
GB14
GB15
la Cheminée
Tête du Holu
Schuilberg
Rauenthal
Échery

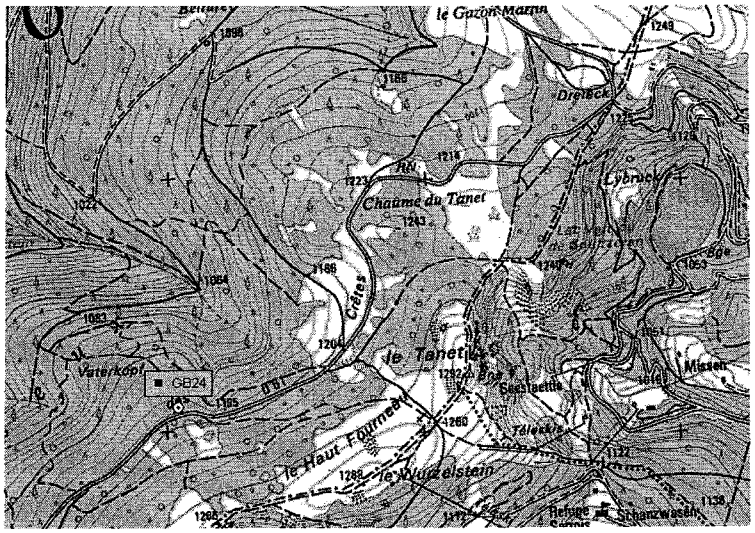
500 m


Lac Blanc
GB16
GB19
GB20
Tanet-Gazon-Faing
Roche des Fées
Gazon du Faing
Reisberg
Forêt Doma

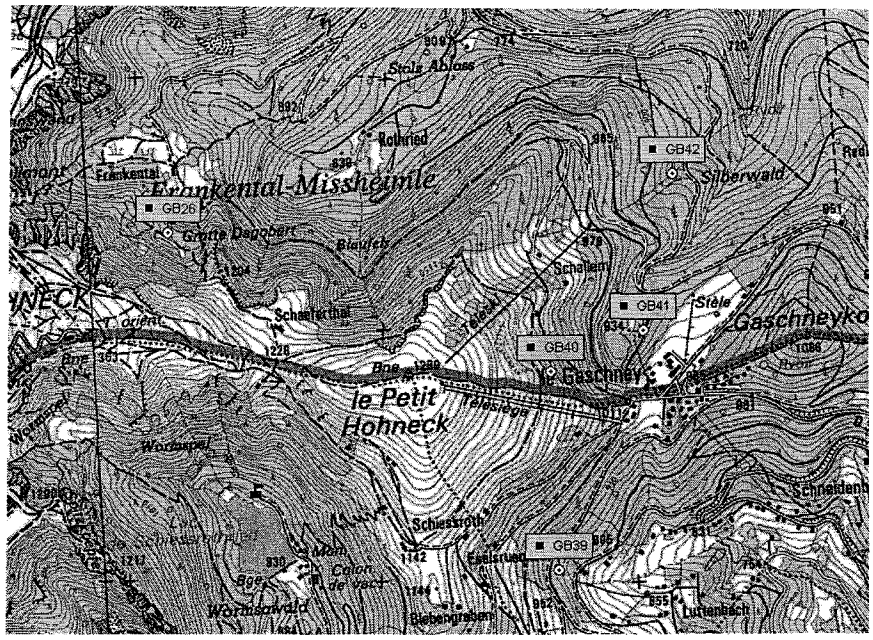
*ANNEXE II*



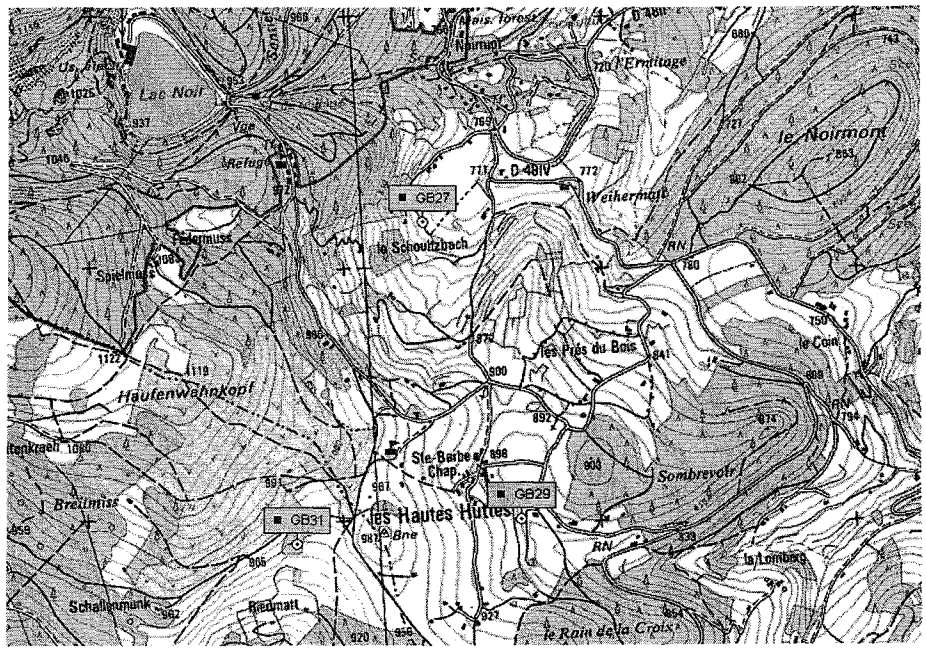

500 m



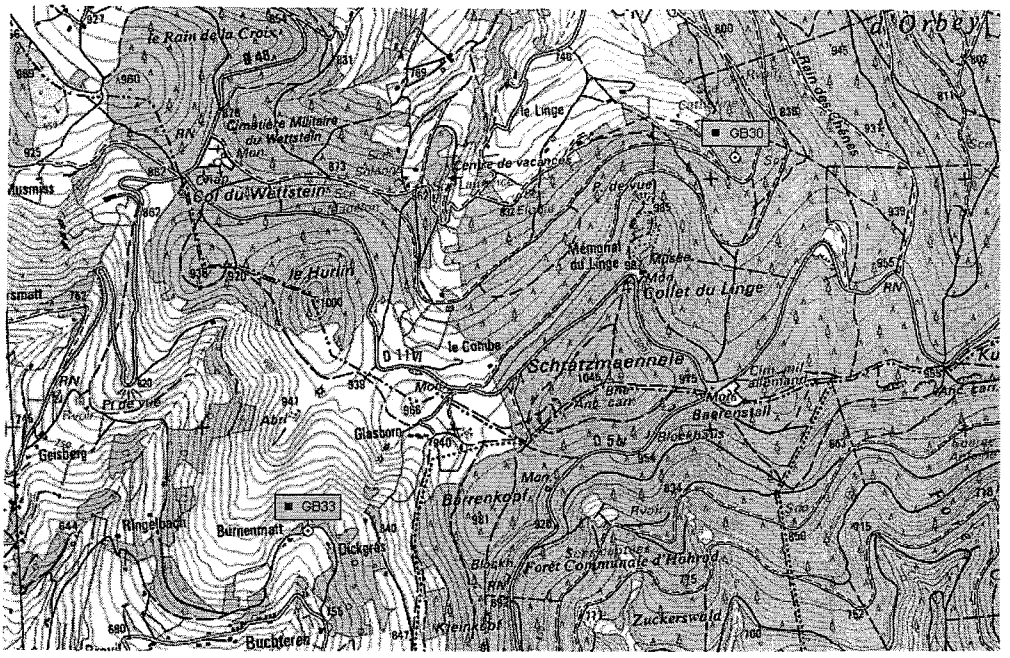
*ANNEXE II*



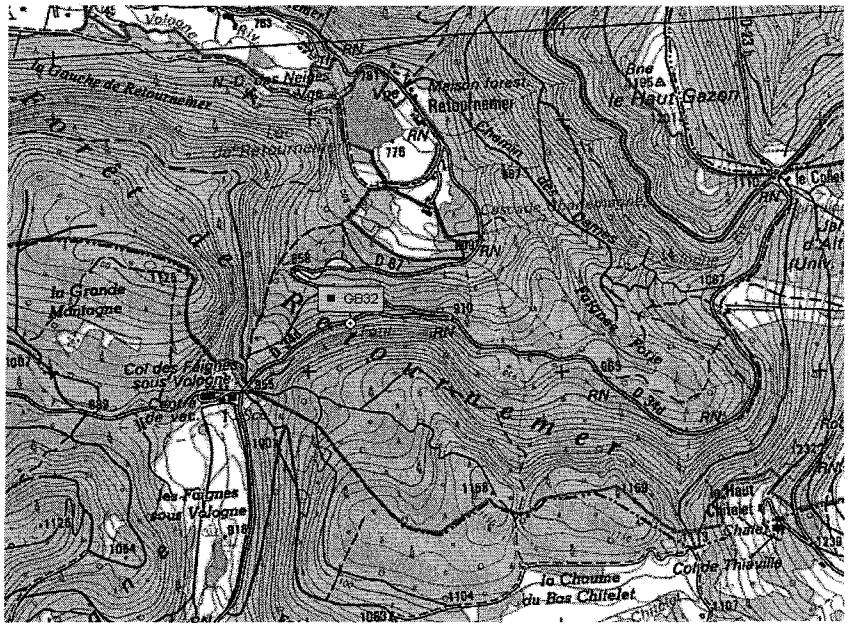

500 m



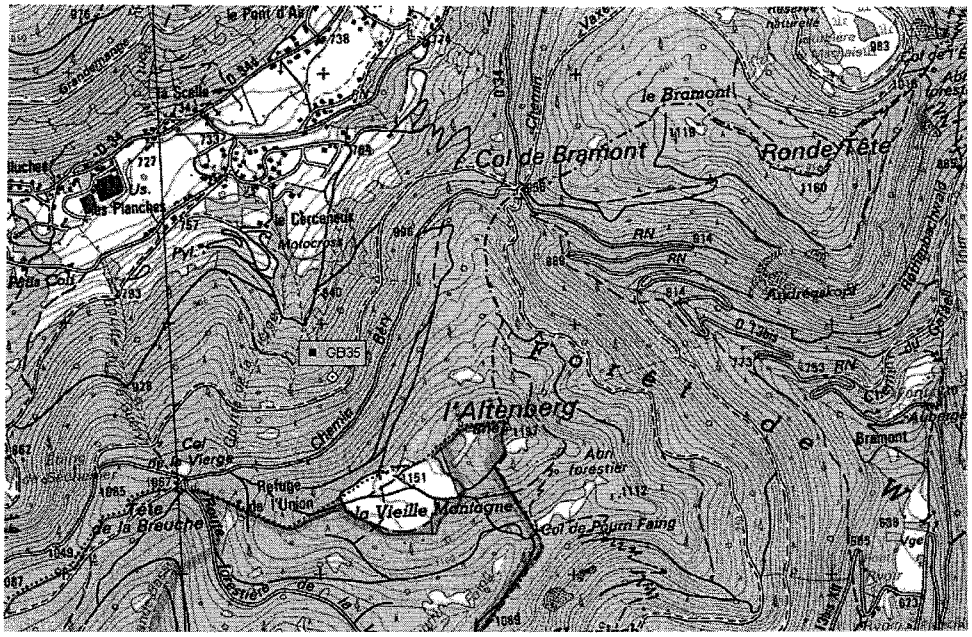
*ANNEXE II*



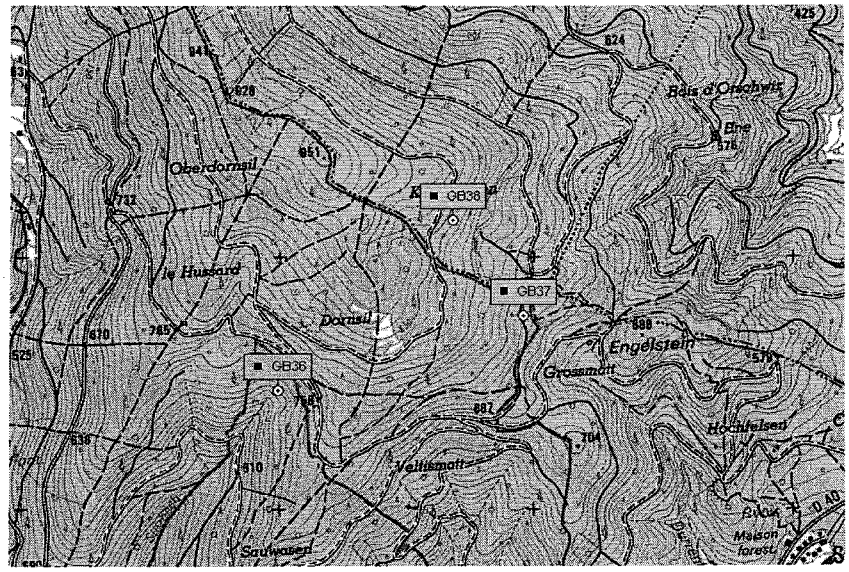

500 m

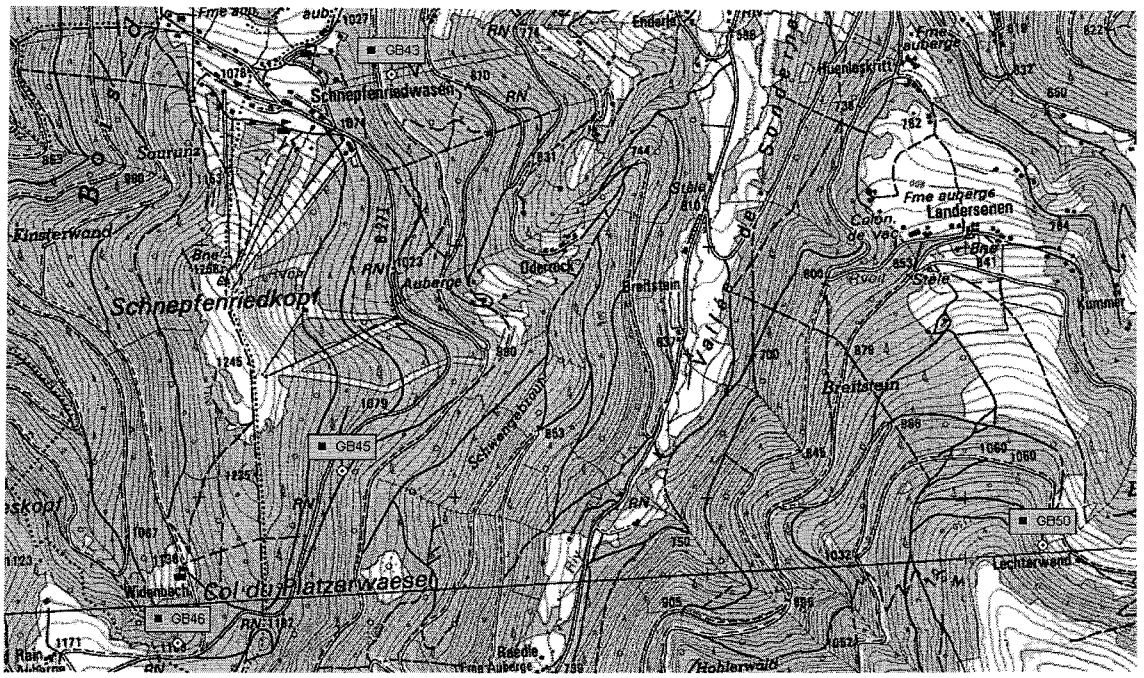


*ANNEXE II*

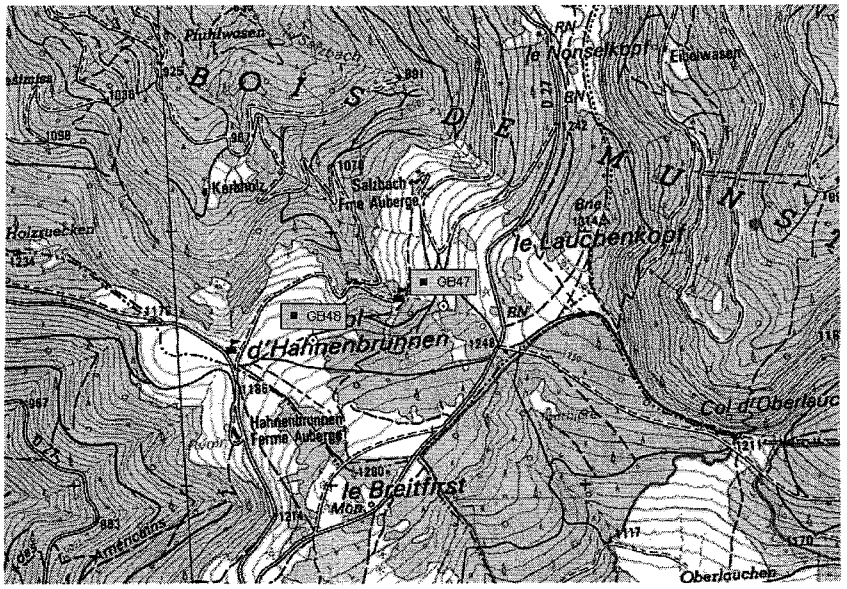



500 m

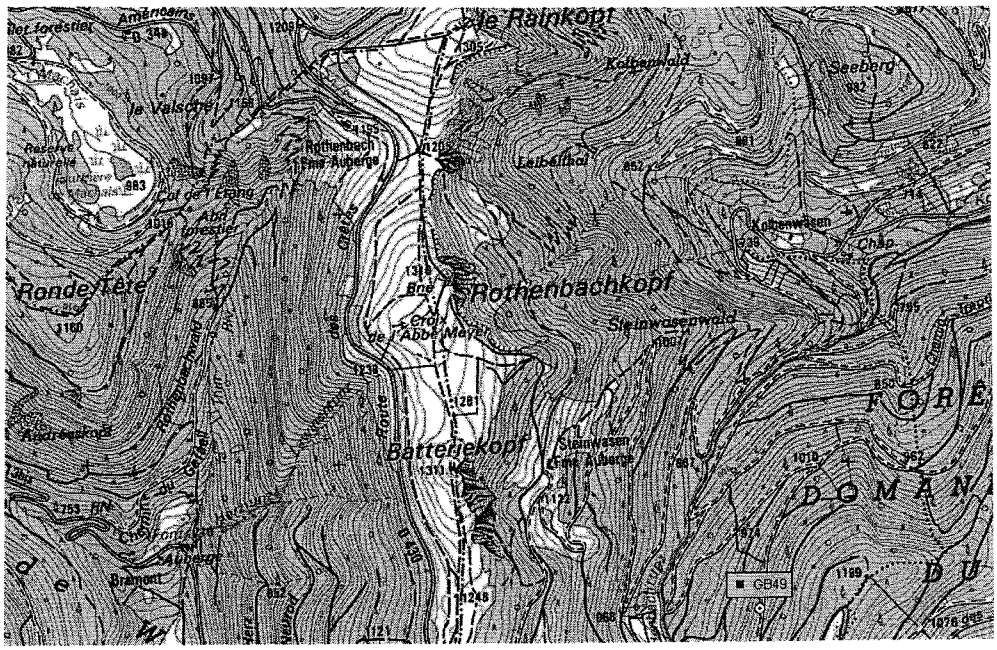



GB43
GB45
GB46
GB50
Schneefenriedkopf
Col du Platzarwaesel
Schneefenriedwasen
Fme auberge
Landersenen
Breitstein
Oderbock
Hohlerwald
Lachbarwand
Kummet

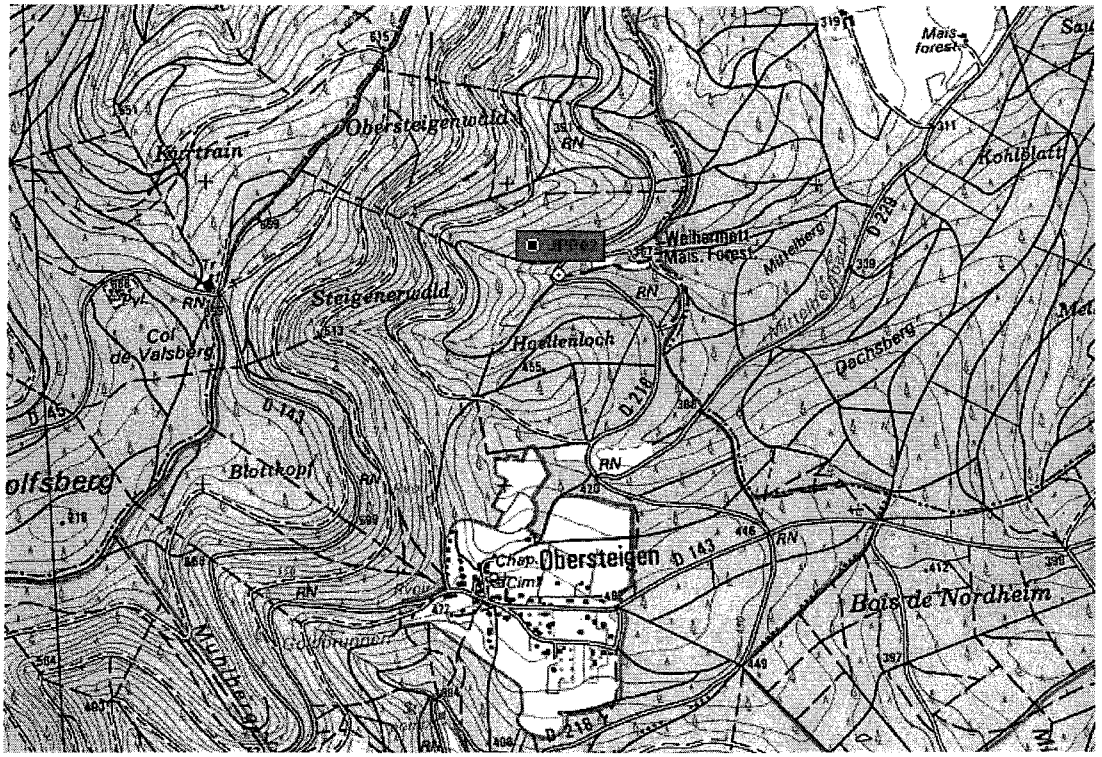
500 m


B O I S D E M U N S
le Nonnelkopf
le Lauchenkopf
le Breitfirst
GB47
GB48
Col d'Oberlauch
Oberlauchen
Salzbach
Fme Auberge
Hahnenbrunnen
Fme Auberge
Col d'Hahnenbrunnen

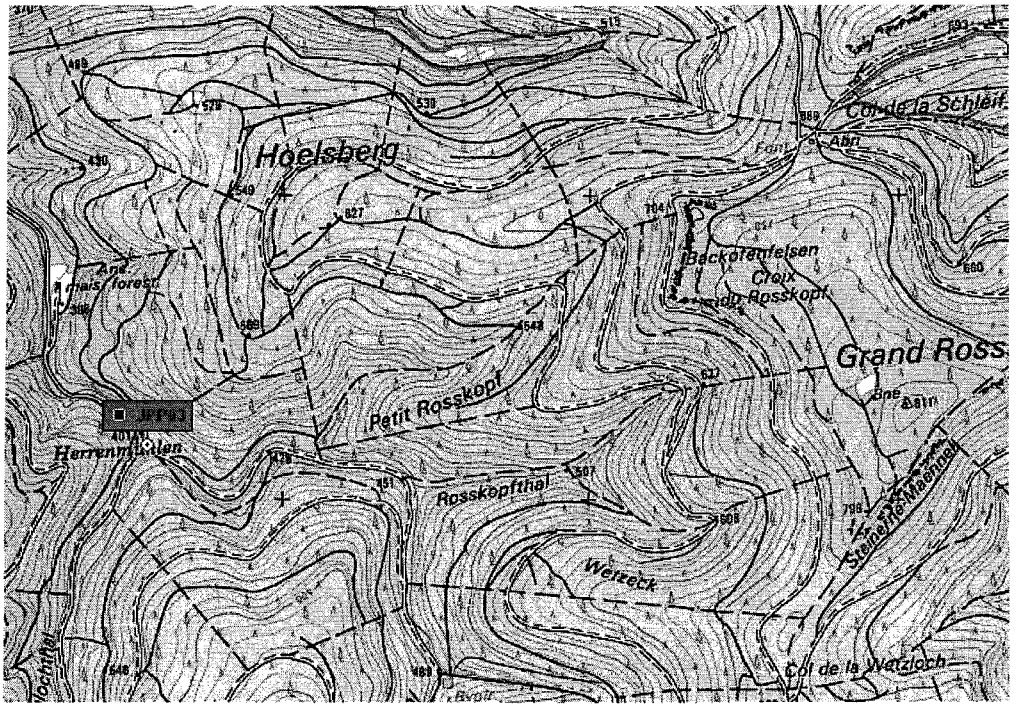
*ANNEXE II*

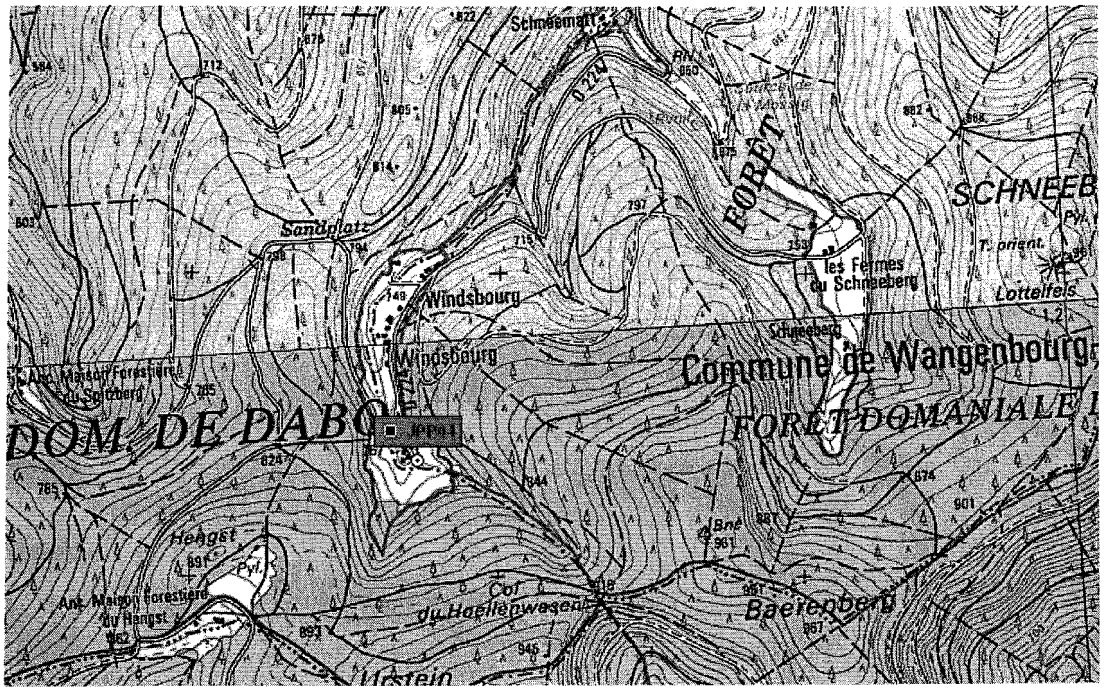



500 m

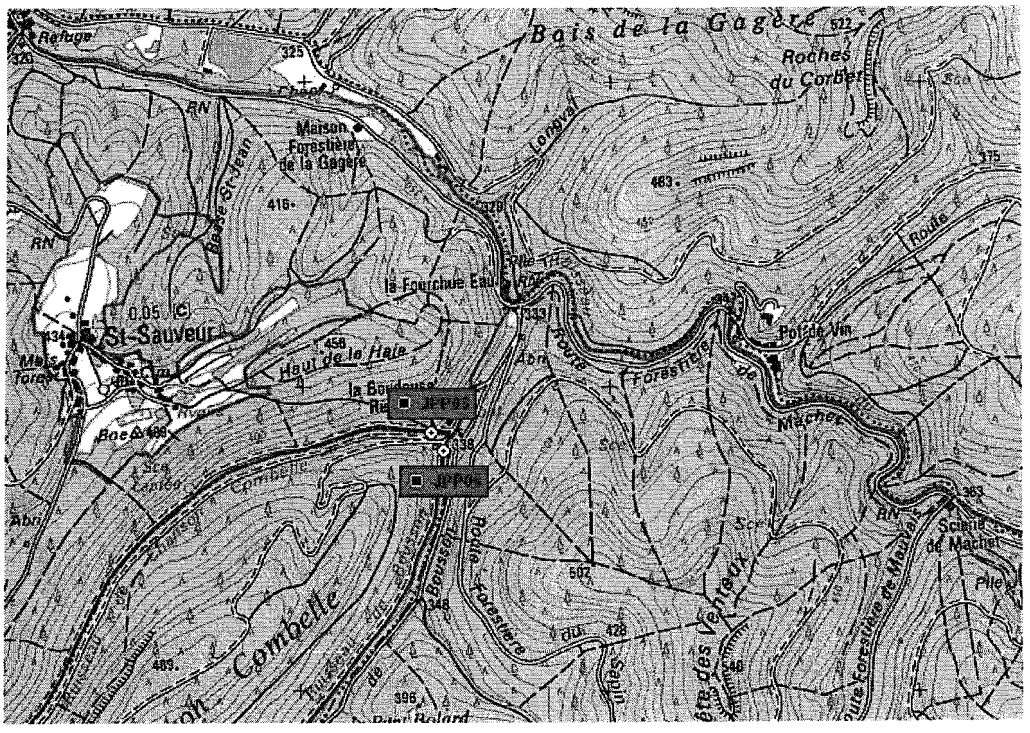

Obersteigenwald
Kuttrain
Steigenerwald
Col de Valsberg
Hasenloch
Blattkopf
Obersteigen
Bois de Nordheim
Kohlplatz
Weiherhalt
Mais. Forest
Mittelberg
Bachsberg
RN
D 143
D 218

500 m

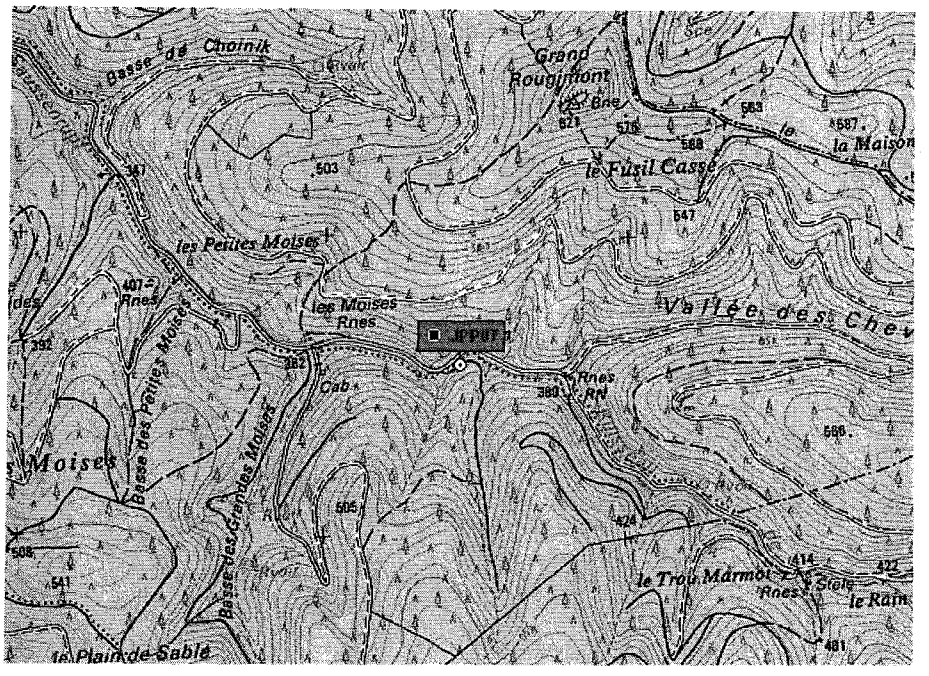

Haelsberg
Col de la Schleif
Backofenfelsen
Croix
Rosskopf
Grand Ross
Petit Rosskopf
Rosskopfthal
Werzeck
Col de la Watzloch
Steinerne Mannel
Herrenmühlen


Schneematt
RN 4
Sandplatz
Windsbourg
FORET
SCHNEEB
les Fermes du Schneeberg
Lottelfels
Schneeberg
Commune de Wangenbourg
FORET DOMANIALE
DOM. DE DABO
JPP01
Hengst
Pyl.
Ant. Maison Forestière du Hengst
Col du Haellenwasen
Baerenberg
Urstein

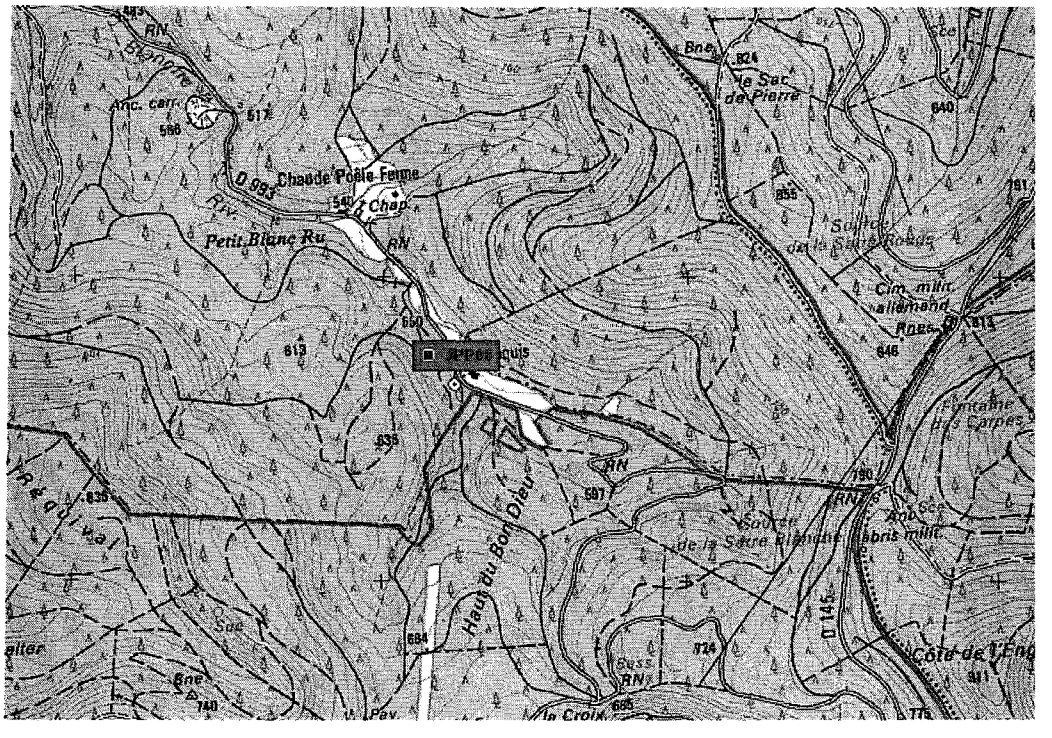
500 m

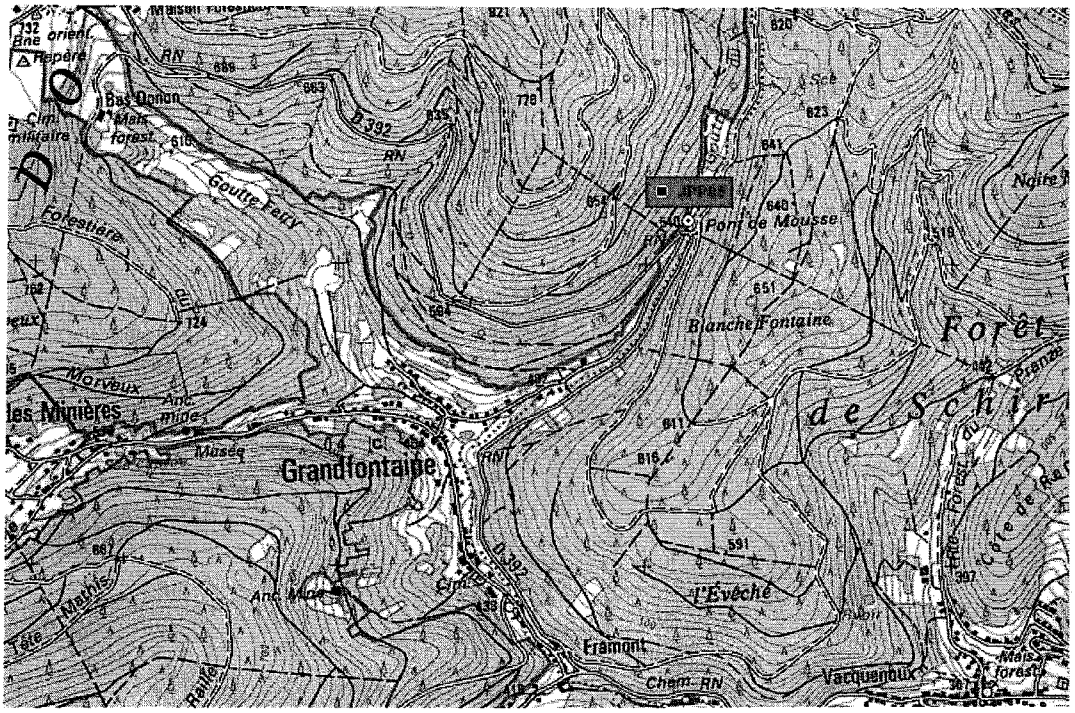

Refuge
Bois de la Gagère
Roches du Corbet
RN
Maison Forestière de la Gagère
Longuet
Route St-Jean
la Fourchue Eau
St-Sauveur
Haut de la Hale
Pol de Vin
Route Forestière
Marchet
JPP03
JPP04
Scierie de Marchet
Route Forestière du Basselet
Col des Veneurs
Combelle

*ANNEXE II*

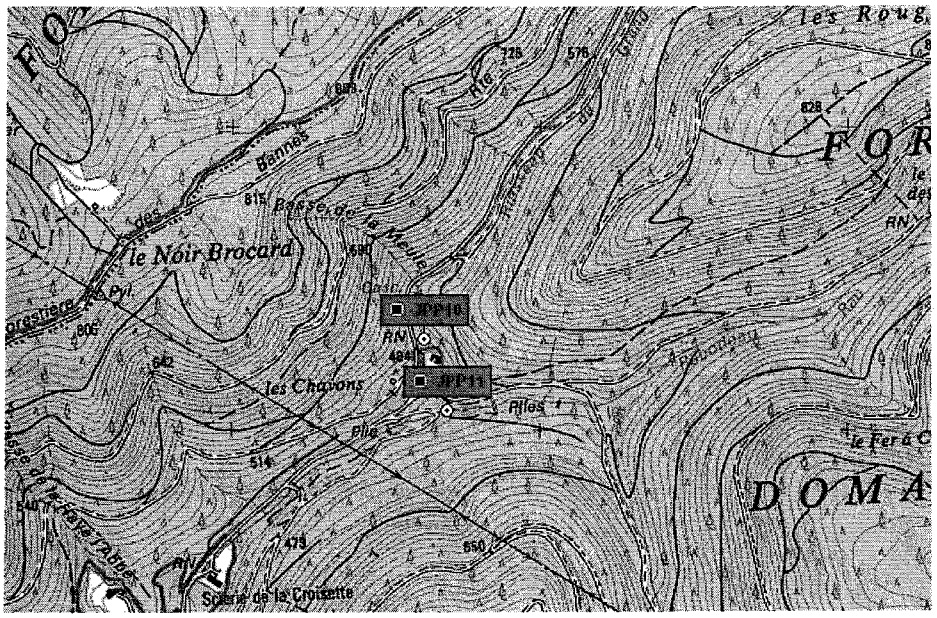



500 m

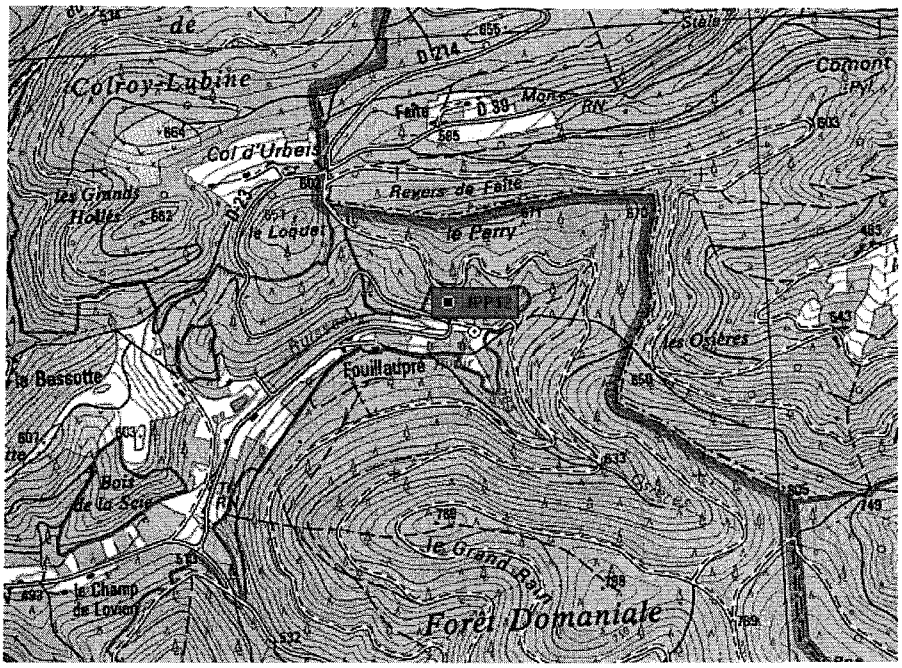



Grandfontaine
Blanche Fontaine
Pont de Mousse
Framont
Vacquenoux
l'Evêché
Forêt
de Schir
Les Minières
Goutte Ferry
Bas Donon
Forestière
Morveux
Mathis
Tête
Ravile
Chem. RN
Maison forestière
RN
D392

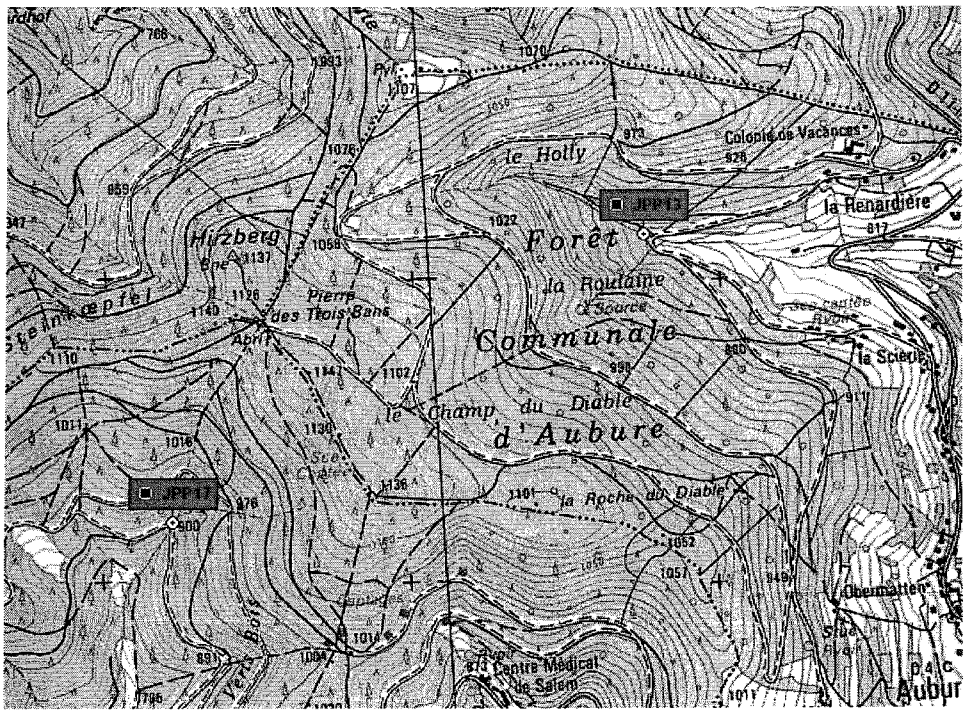
500 m


le Noir Brocard
les Chavons
Bannes
Passe Gd le Heule
Pile
Pylône
Sapinière de la Croisette
FOR
DOMA
les Roug
le Fer à C
RN
D392

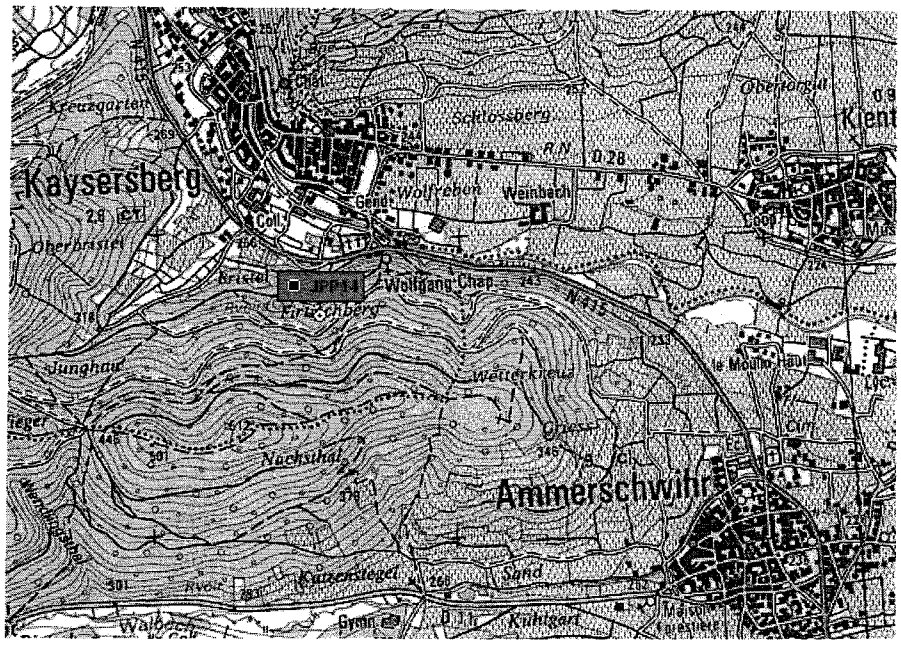
*ANNEXE II*



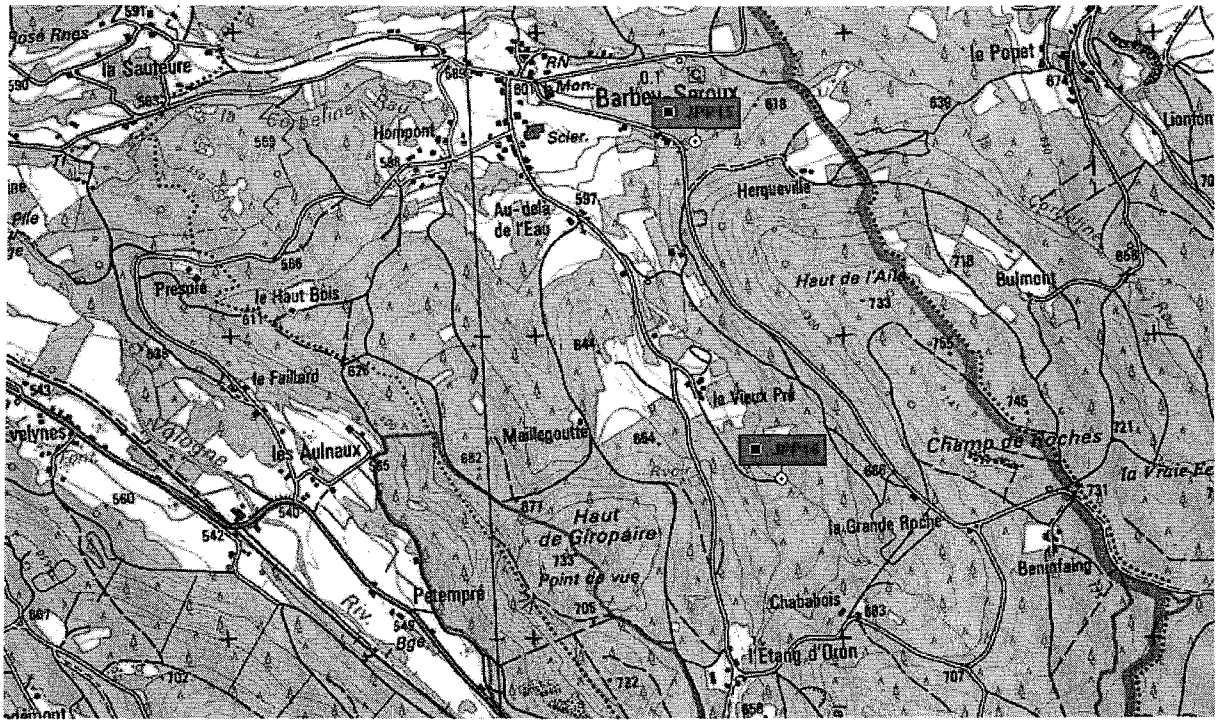

500 m



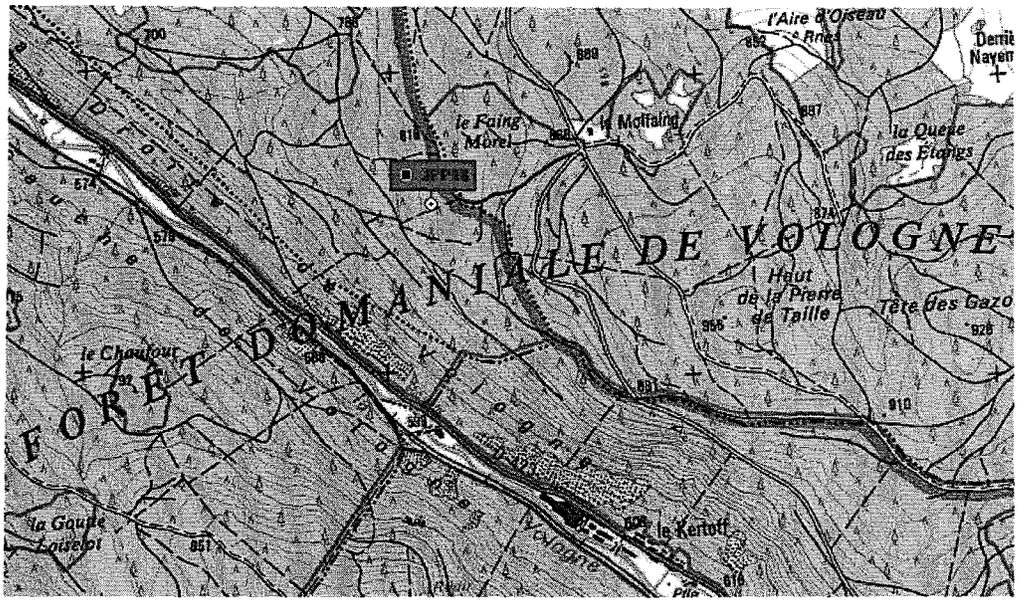
*ANNEXE II*



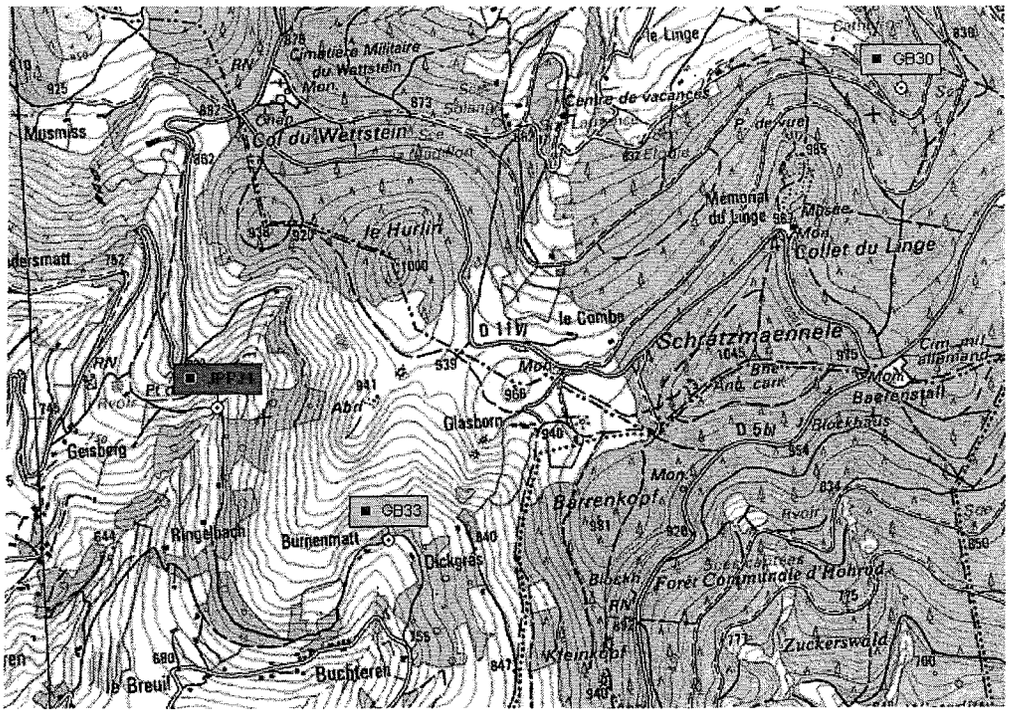

500 m



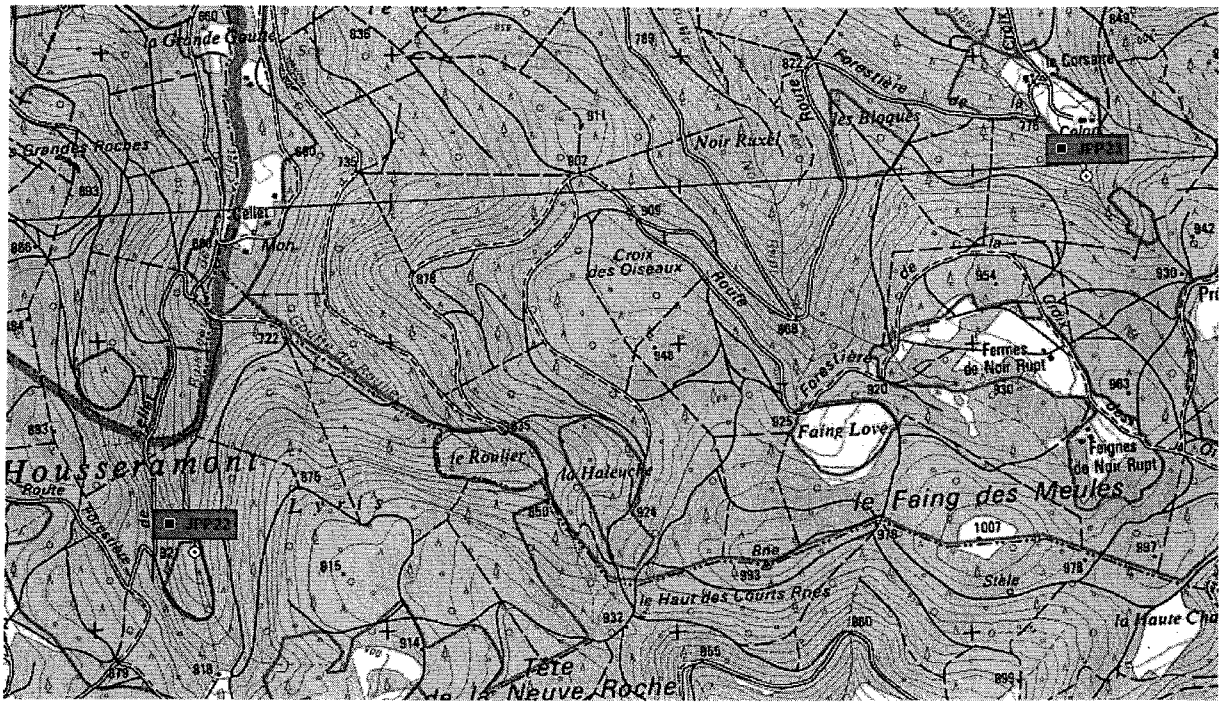
*ANNEXE II*



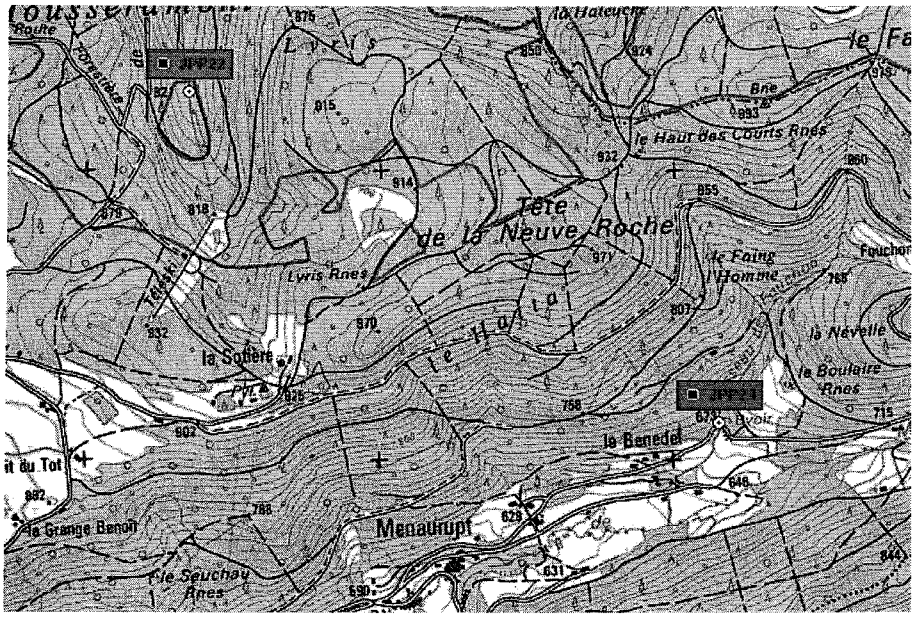

500 m

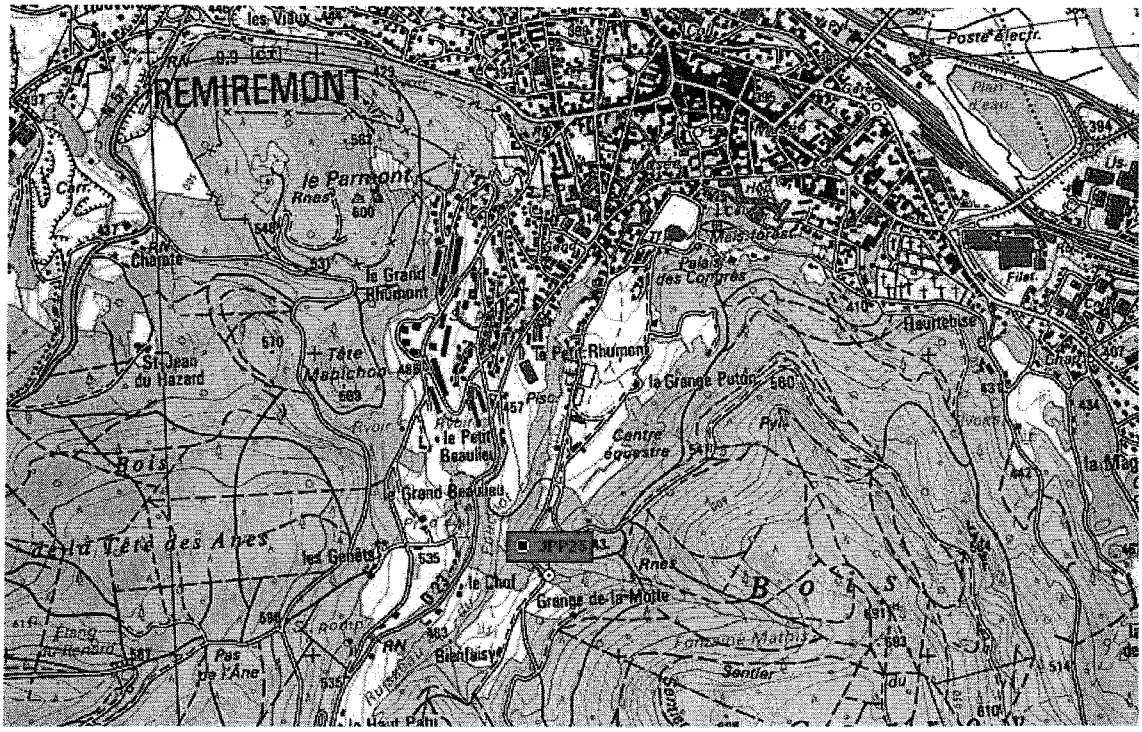


*ANNEXE II*

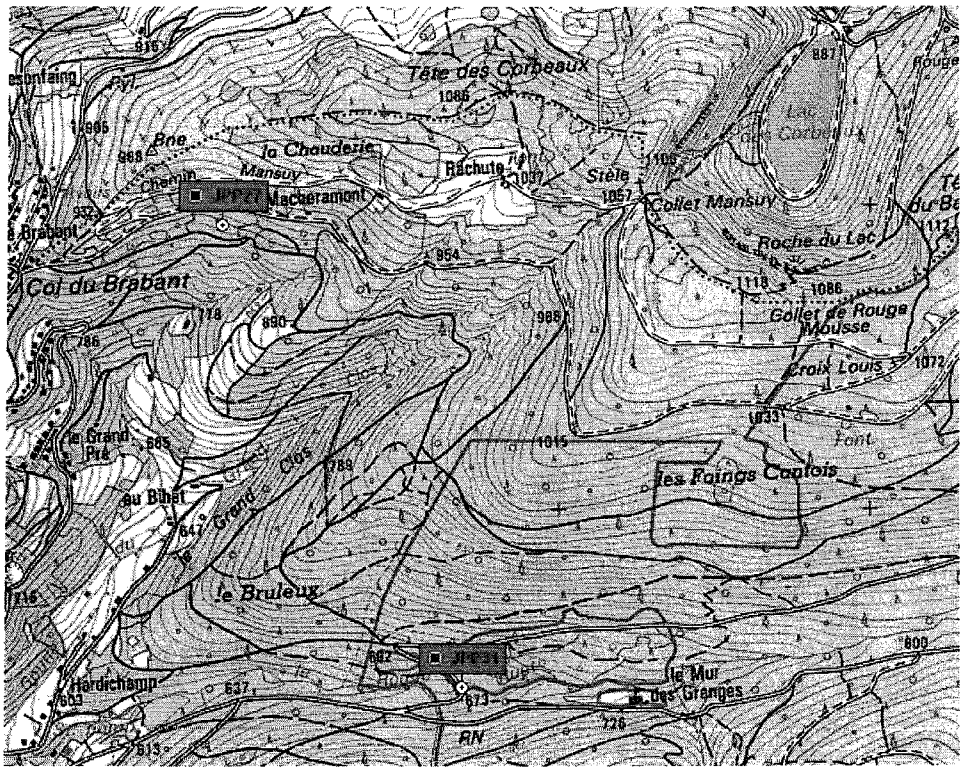


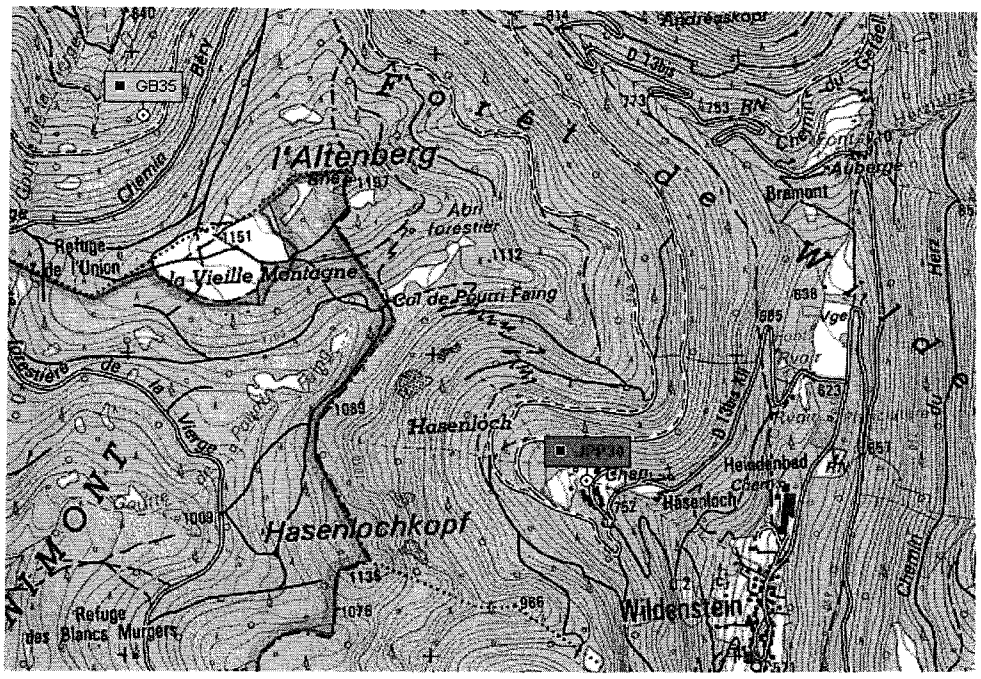

500 m

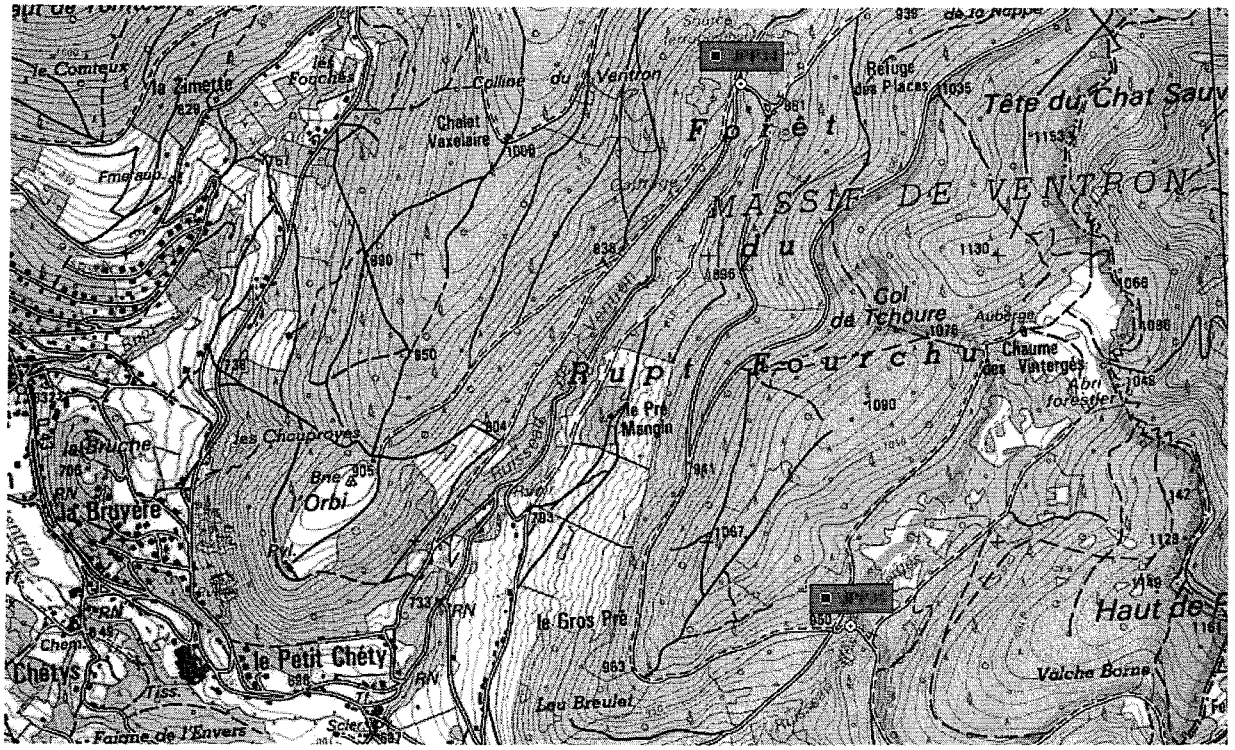



REMIREMONT
le Parmont
le Grand Rhumont
Tête Malchaux
St Jean du Hazard
le Petit Rhumont
la Grange Putot
Centre équestre
le Petit Beaulieu
le Grand Beaulieu
Bois
Tête des Anes
les Genets
le Chat
Grange de la Motte
Bois
Pas de l'Ane
Bienfaisy
Sentier
Haute Pâtu
Poste Electr.
Filat.
Haute Rive

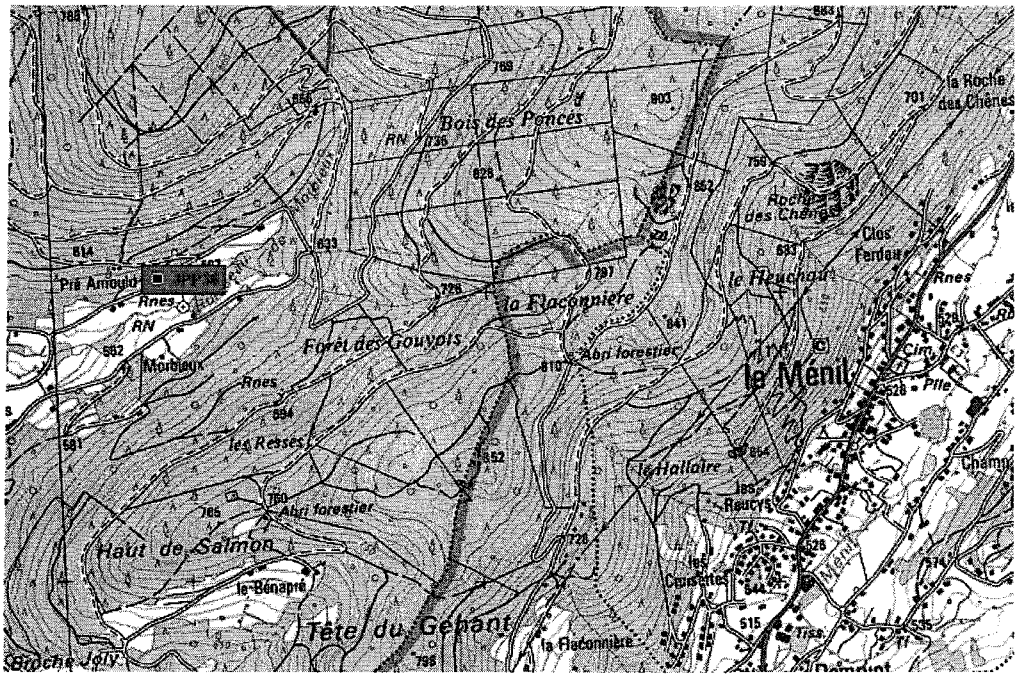
500 m


Tête des Corbeaux
la Chaudeire
Mansuy
Mackerammont
Rachute
Siège
Collet Mansuy
Roche du Lac
Col du Brabant
Collet de Rouge Mousse
Croix Louis
les Faings Caolois
le Grand Pré
au Bihet
le Bruleux
Hardichamp
le Mur des Granges
RN

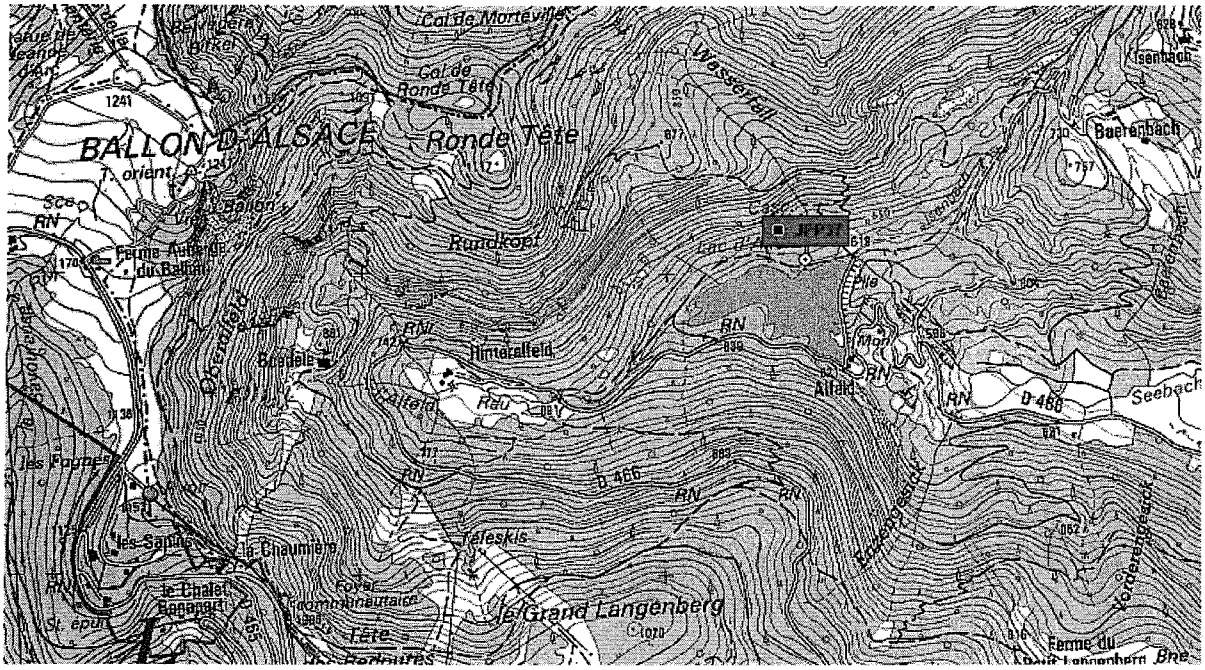

GB35
l'Altenberg
Refuge de l'Union
la Vieille Montagne
Col de Poum Faing
Abri forestier
Bramont
Hasenloch
Hasenlochkopf
Refuge des Blancs Murgers
Wildenstein
Hasenlochbad
Chemin forestier de la Vierge
Chemin du Col
Chemin du Gaisal
Chemin du Herz
Chemin du Rain
Chemin du Rhin
Chemin du Rhône
Chemin du Rhône au Rhin
Chemin du Rhône au Rhin
Chemin du Rhône au Rhin


le Comteux
la Limette
les Foches
Chalet Vaxelaire
Refuge des Placas
Tête du Chat Sauv
Forêt
MASSIF DE VENTRON
du
Col de Tchoure
Auberge
Chaume des Vinterges
Abri forestier
Rupt Fourchu
le Pré Mangin
les Chaupreys
la Bruche
la Bruyère
Orbi
le Gros Pré
le Petit Chêty
Chêtys
Haut de F
Valche Bozue
Lac Breulet
Faîne de l'Envers

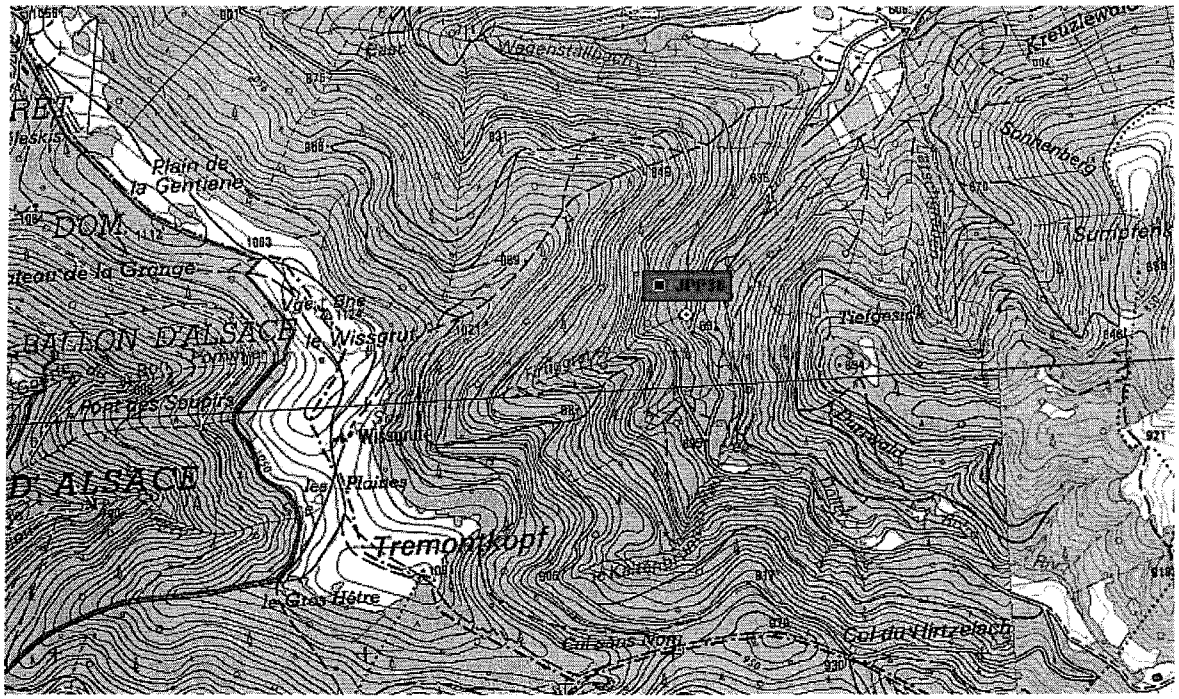
500 m


Bois des Ponces
la Roche des Chênes
Pré Amoud
Rochers des Chênes
Clos Ferdas
le Heuchour
la Flaconnière
Forêt des Gouvots
Abri forestier
le Ménil
Moriaux
les Ressés
le Hallaire
Reucys
Haut de Salmon
le Bénapré
Tête du Géhant
la Flaconnière
Roche Joly

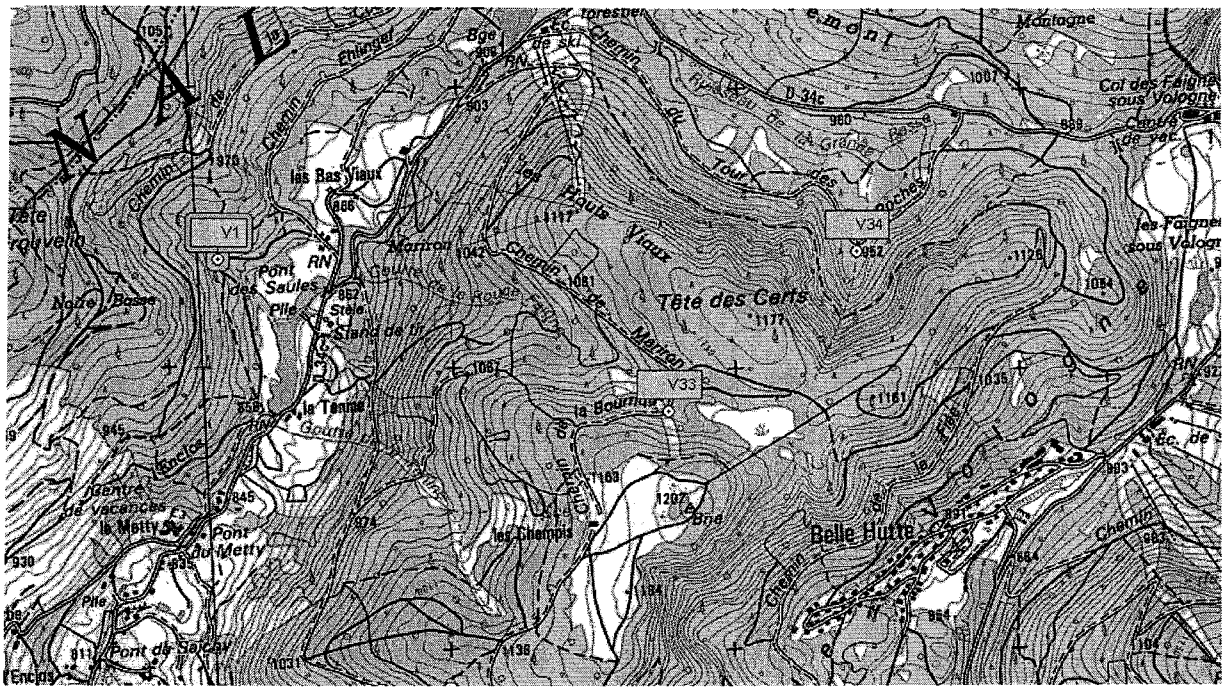
*ANNEXE II*



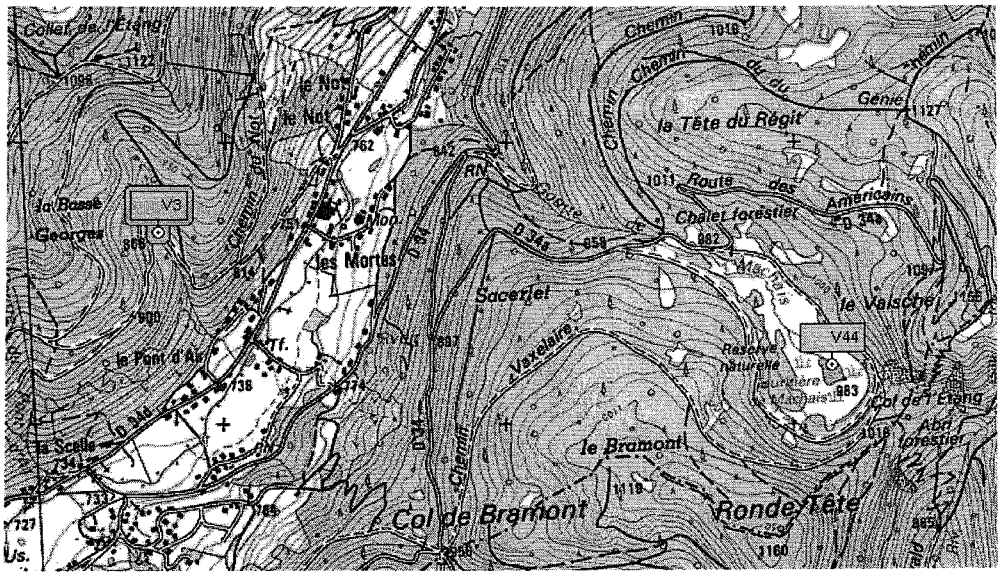

500 m



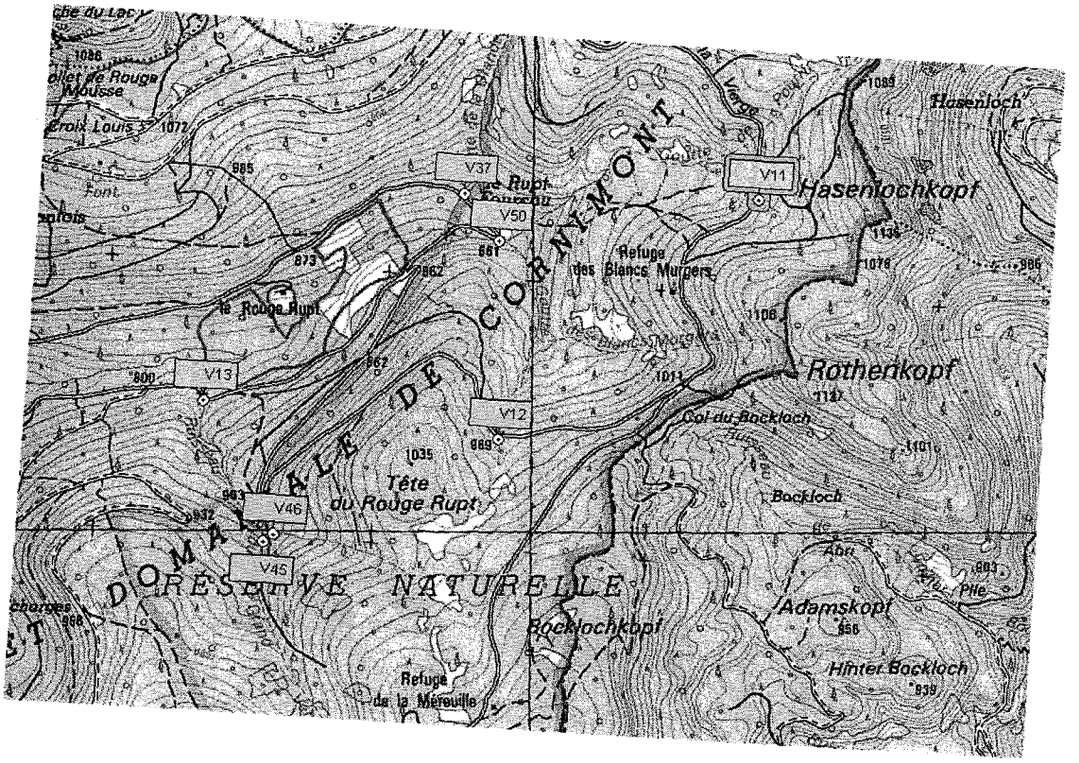
*ANNEXE II*



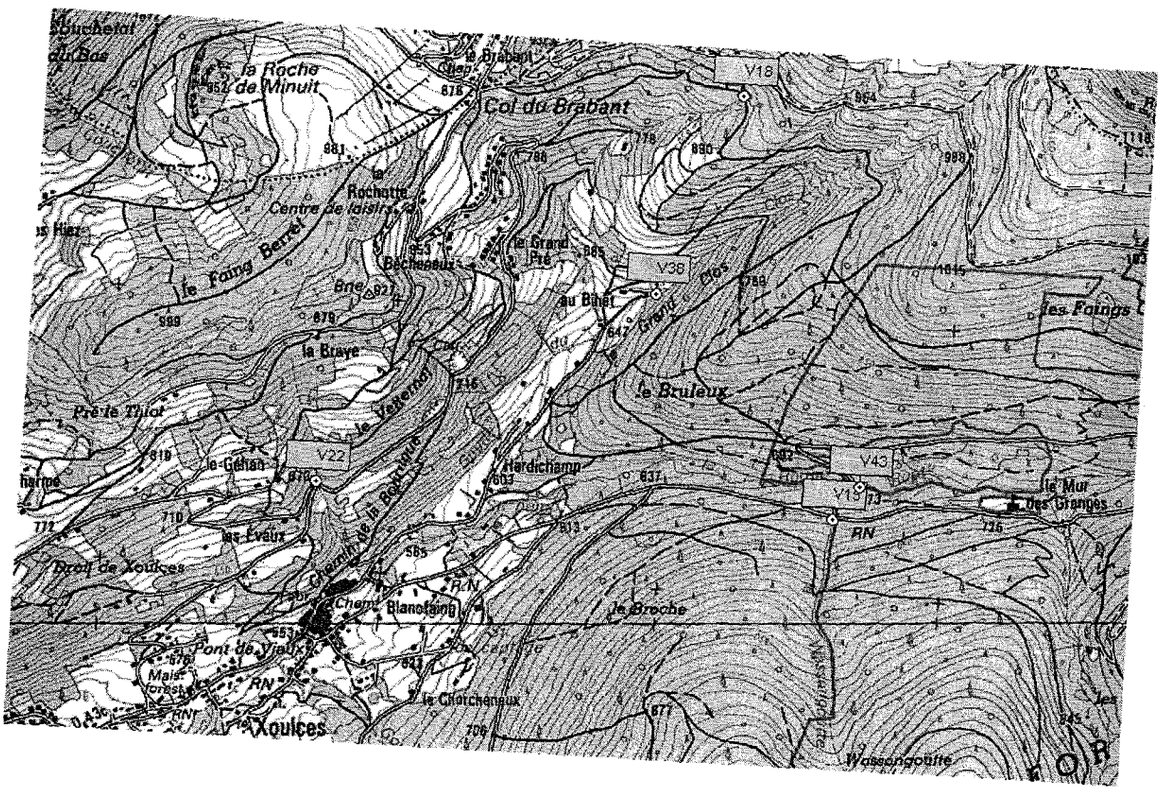

500 m

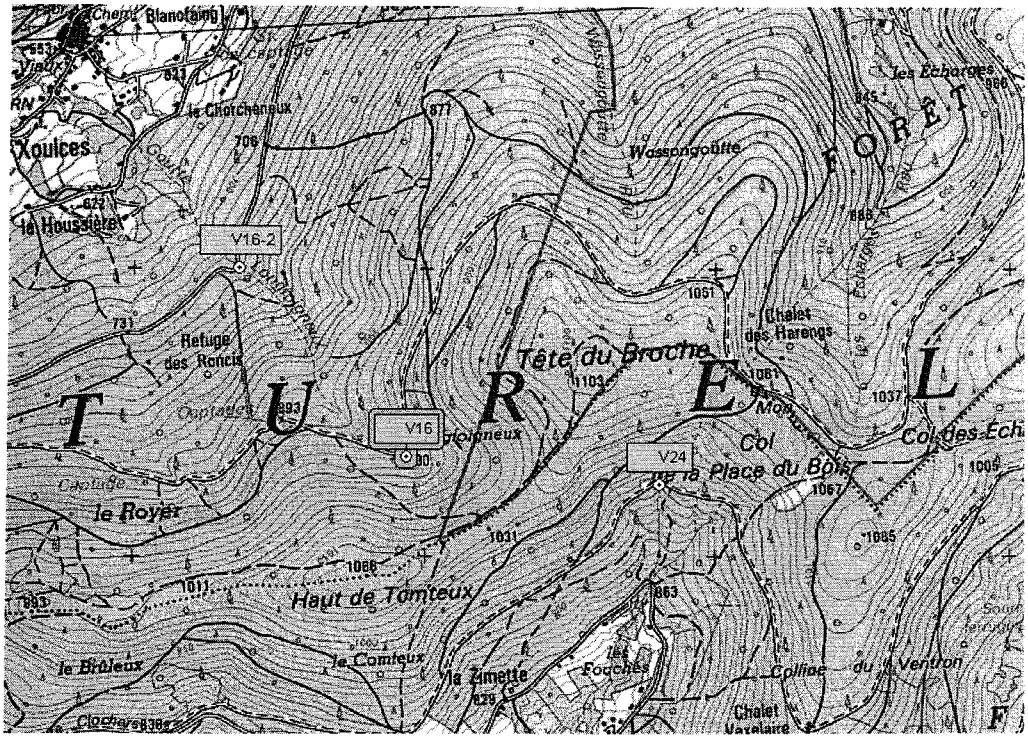


*ANNEXE II*

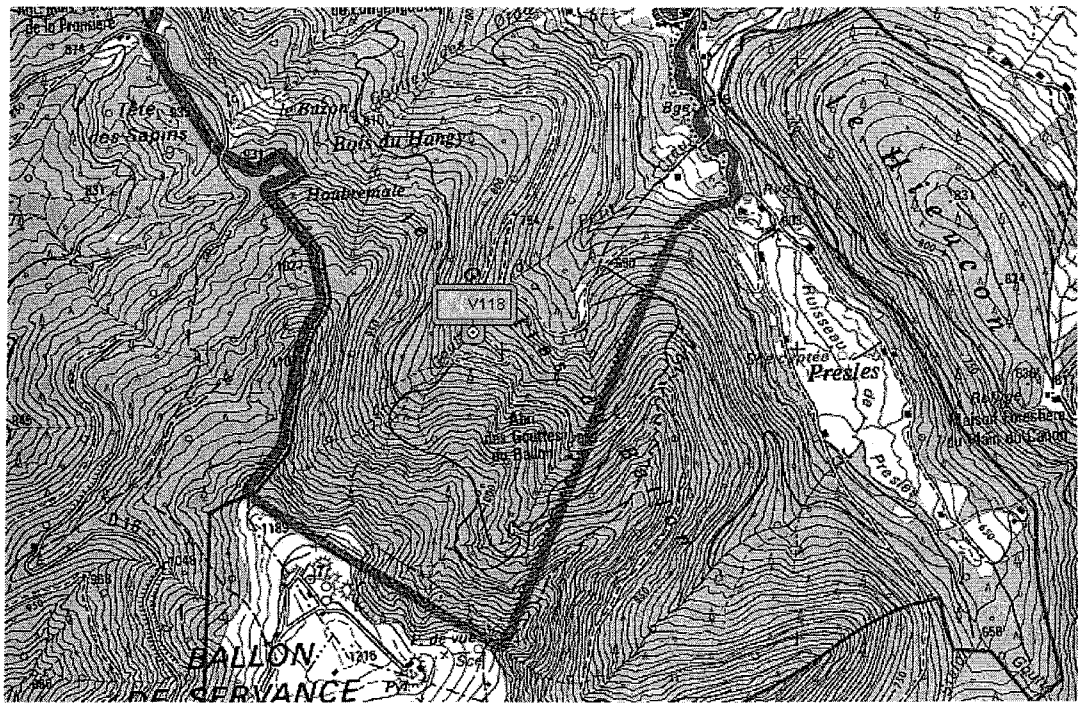



500 m

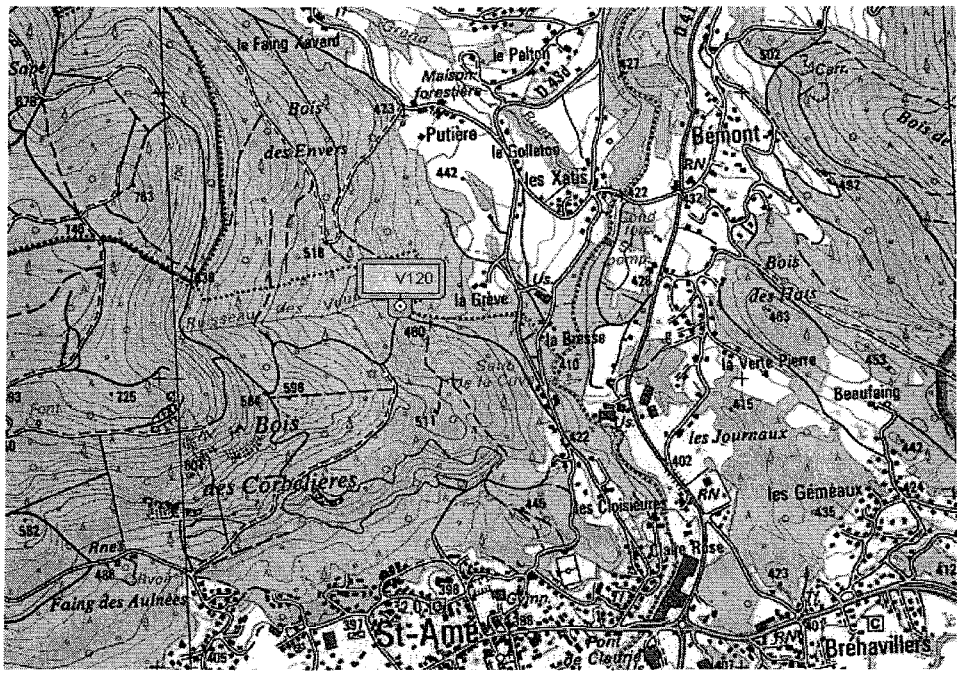



Cheny Blanotaing
Xouices
le Chatchenaux
la Houssière
V16-2
Refuge des Ronces
TURE
V16
Tête du Broche
Wassongoutte
FORÊT
Les Echarges
Chalets des Harengs
Col
V24
la Place du Bois
Col des Ech
le Royer
Haut de Tomteux
le Bidieux
le Comteux
la Zimette
les Fouchés
Colliac
du Ventron
Chalet Vaxelaire

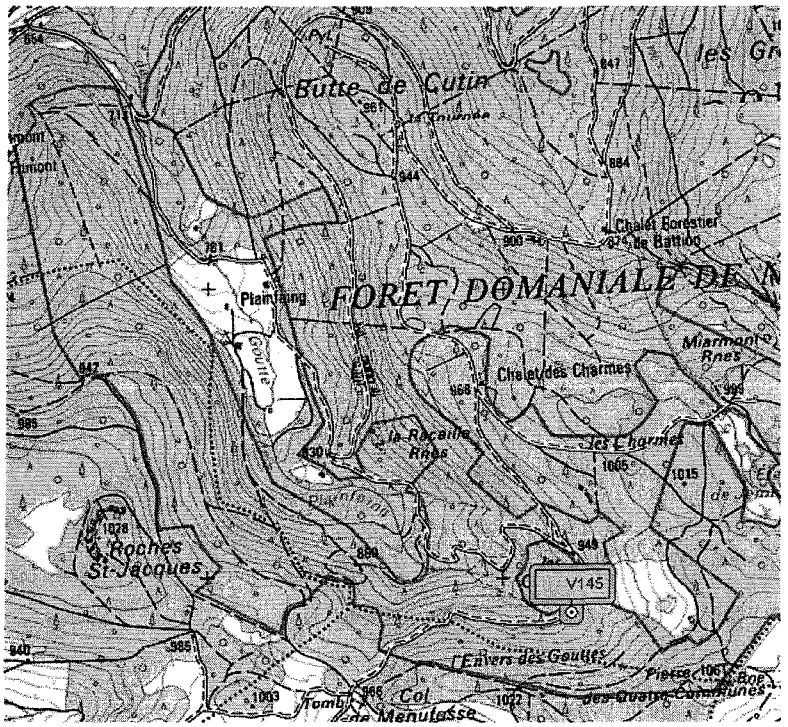
500 m


Tête des Sapins
le Buzon
Bois du Hangre
Houtrepale
V118
Ruisseau
Presles
Ballon
Servance

*ANNEXE II*

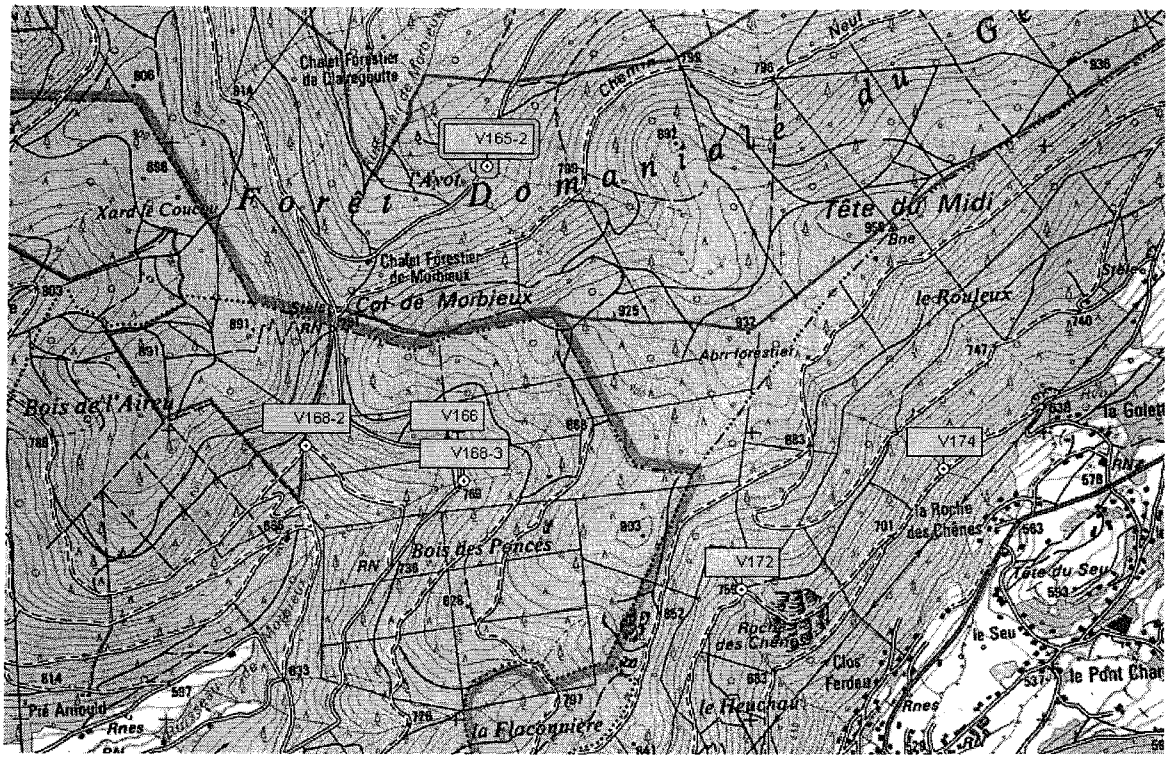



500 m

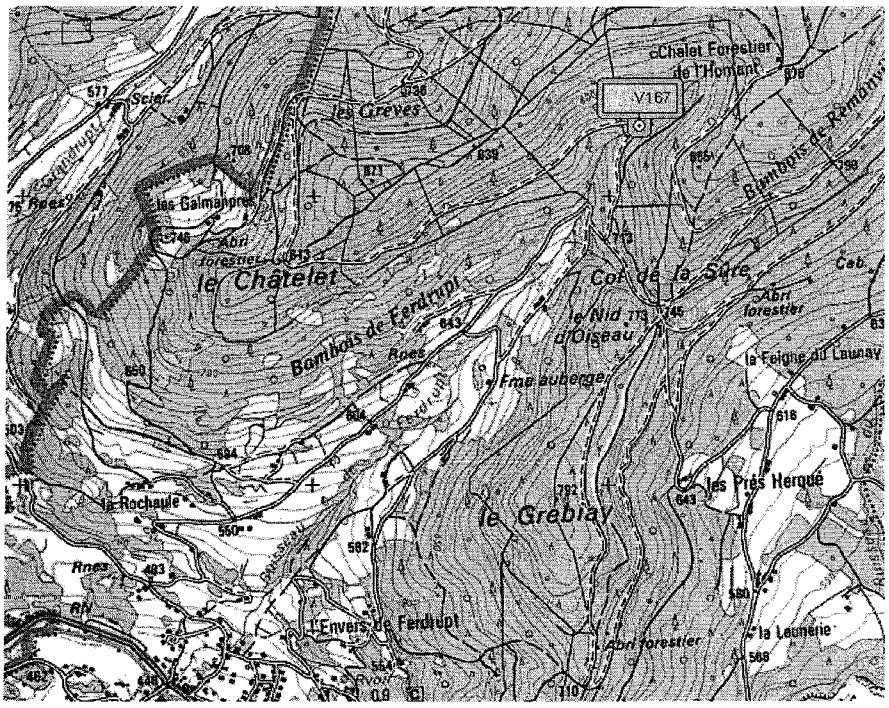


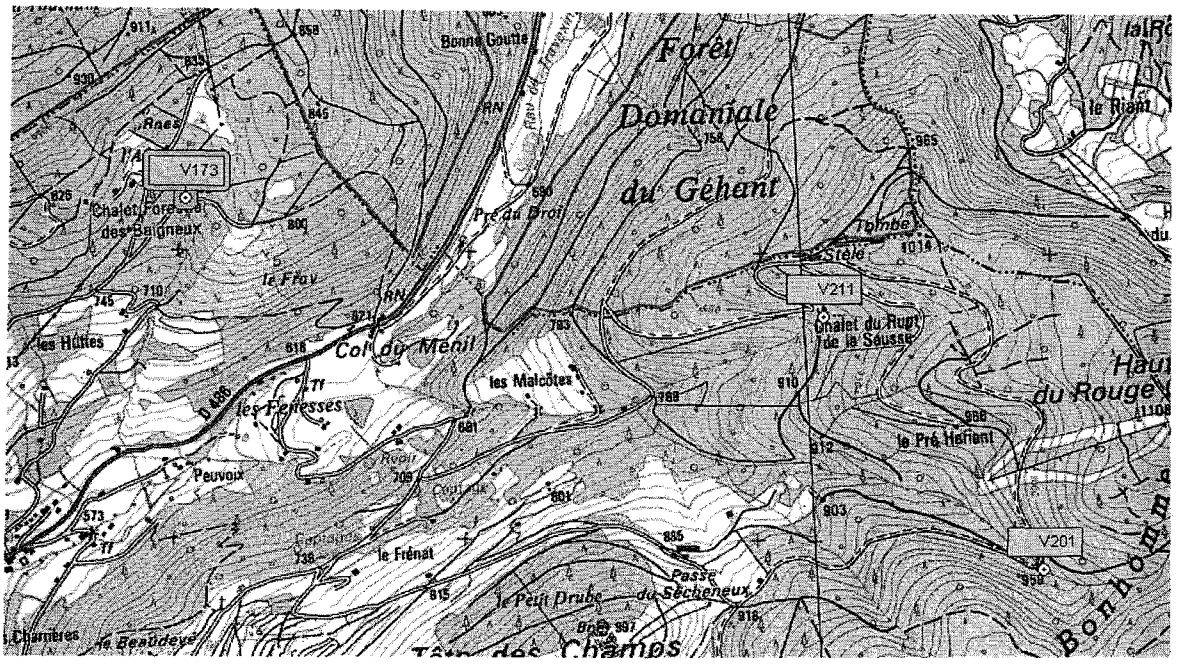
SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20148
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

# *ANNEXE II*

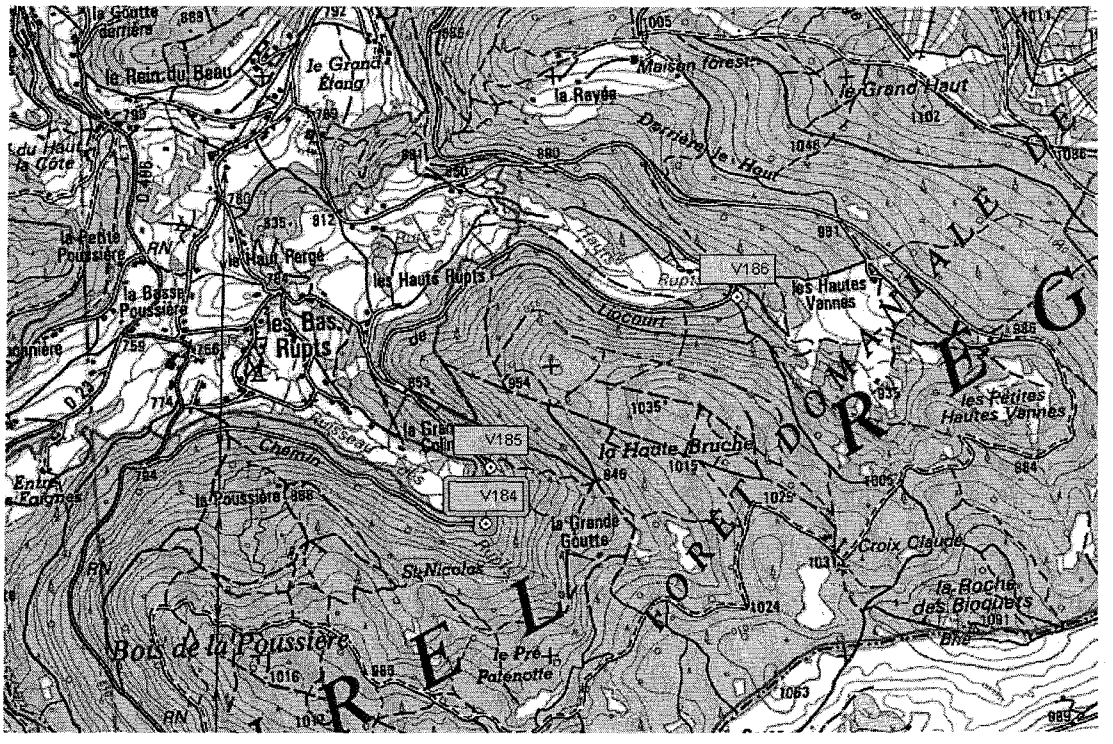



500 m

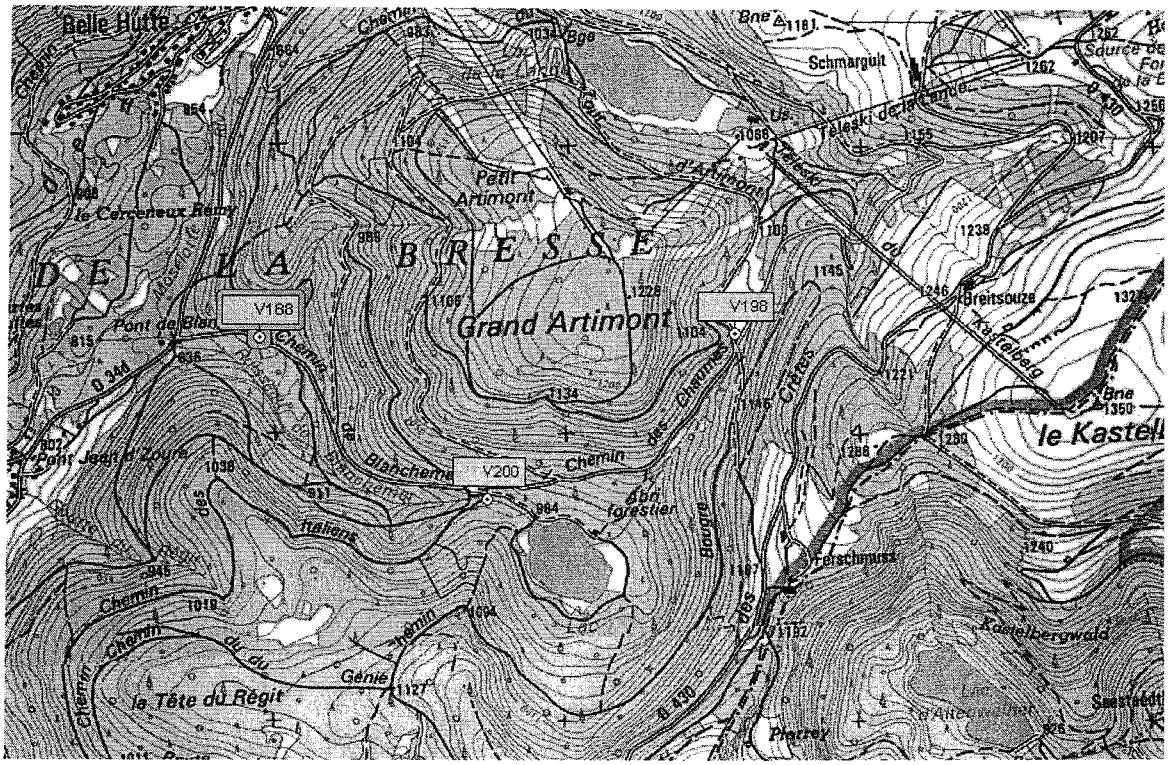



Forêt
Domaniale
du Géhant
V173
V211
V201
Chalet du Rupt de la Sausse
Col du Ménil
les Malcôtes
les Fenesses
Peuvoix
le Frênat
le Petit Drube
Passe du Sécheneux
le Pré Hériant
Haut du Rouge
Bonne Goutte
le Rain
Chalet Forestier des Baigneux
les Hêtres
Tombe
Stèle

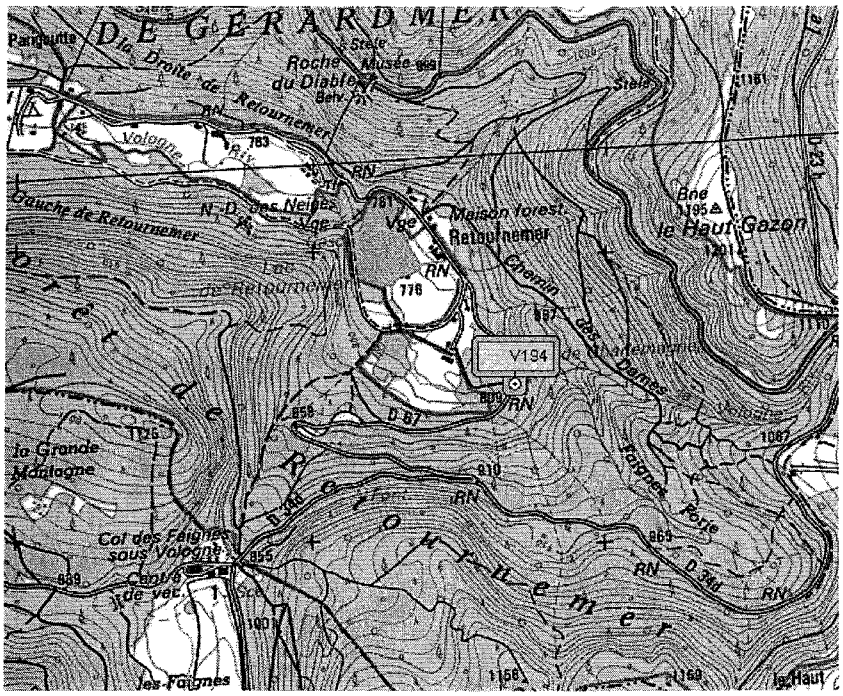
500 m


V186
V185
V184
les Hauts Rupts
les Bas Rupts
les Hautes Vannes
les Petites Hautes Vannes
la Haute Bruche
la Grande Goutte
le Pré Palencotte
Bois de la Poussière
le Grand Haut
la Reyée
Maison forest.
la Rein du Beau
le Haut Perqué
la Basse Poussière
la Croix Claude
la Roche des Bioquets
St Nicolas
Chemin

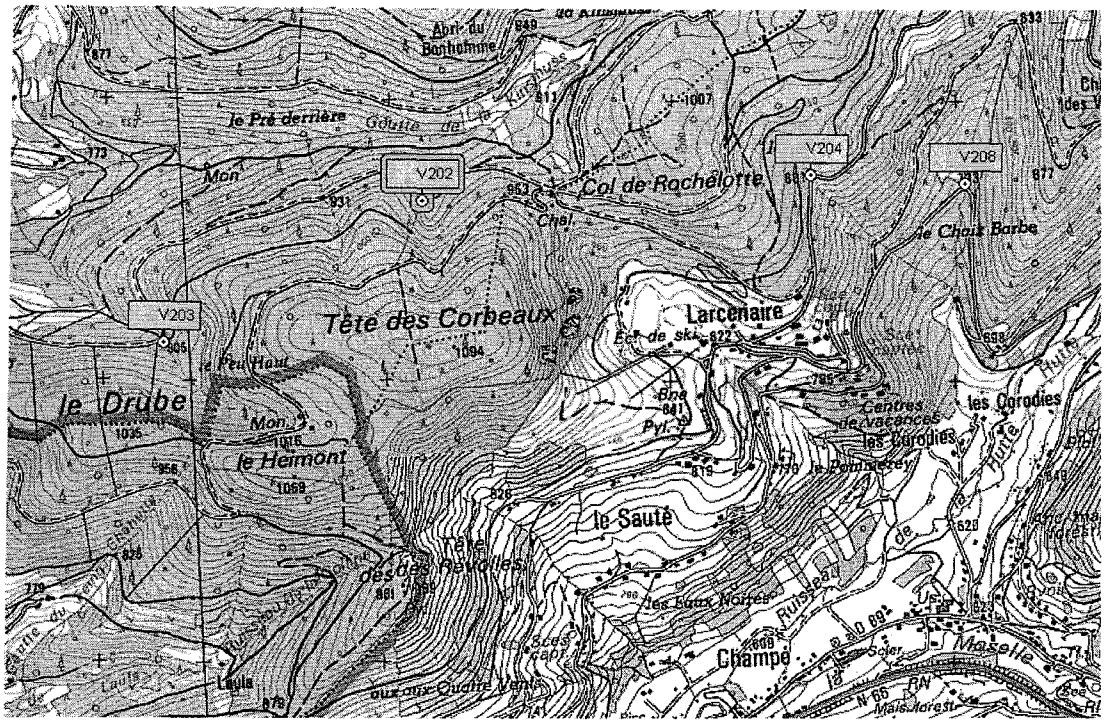
*ANNEXE II*



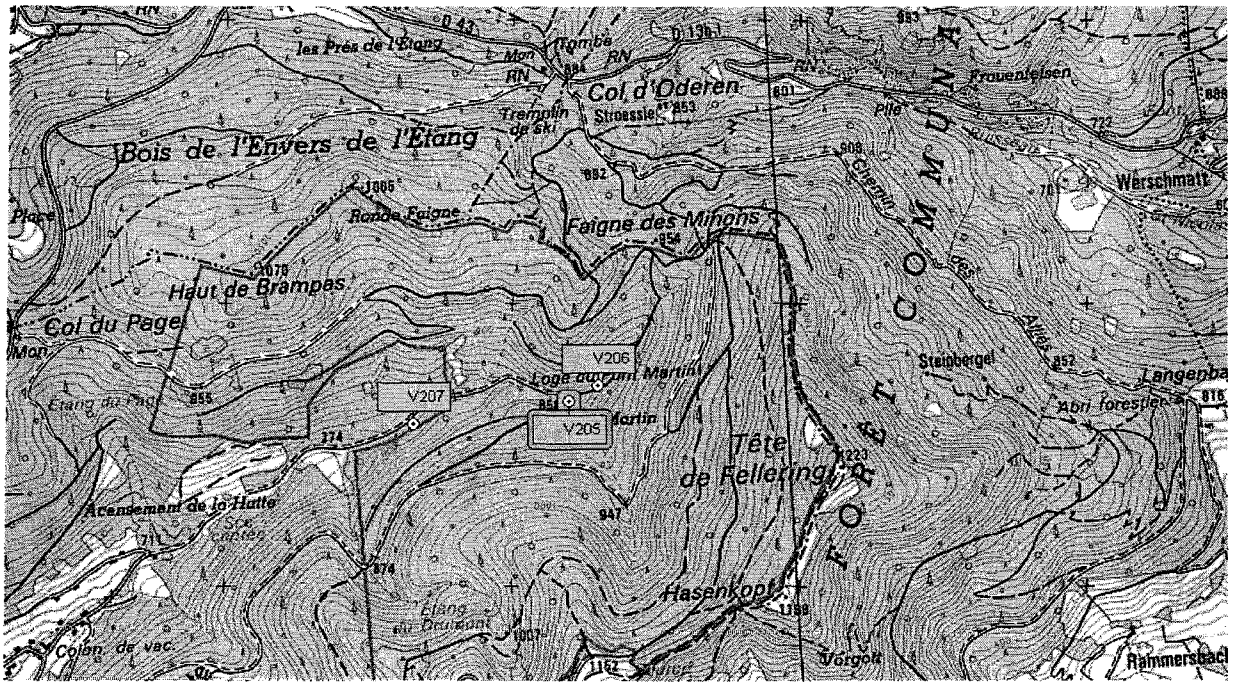

500 m



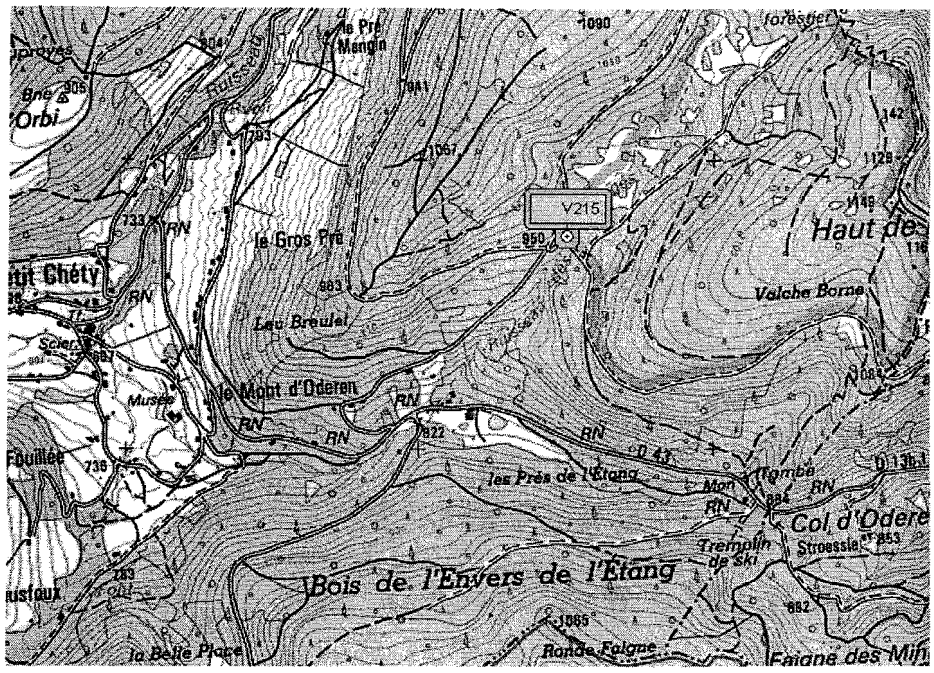
*ANNEXE II*



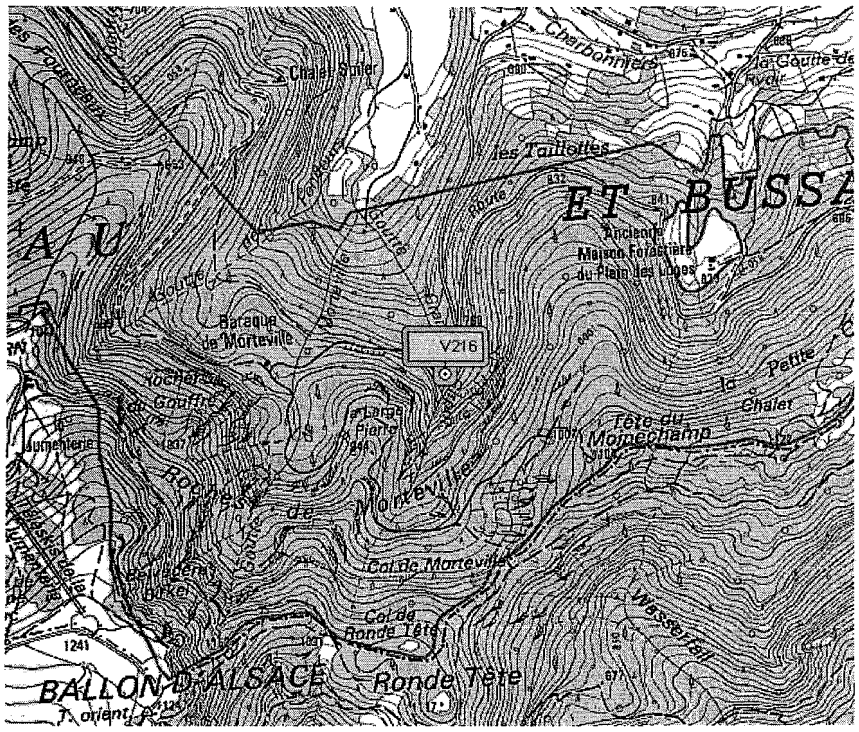

500 m



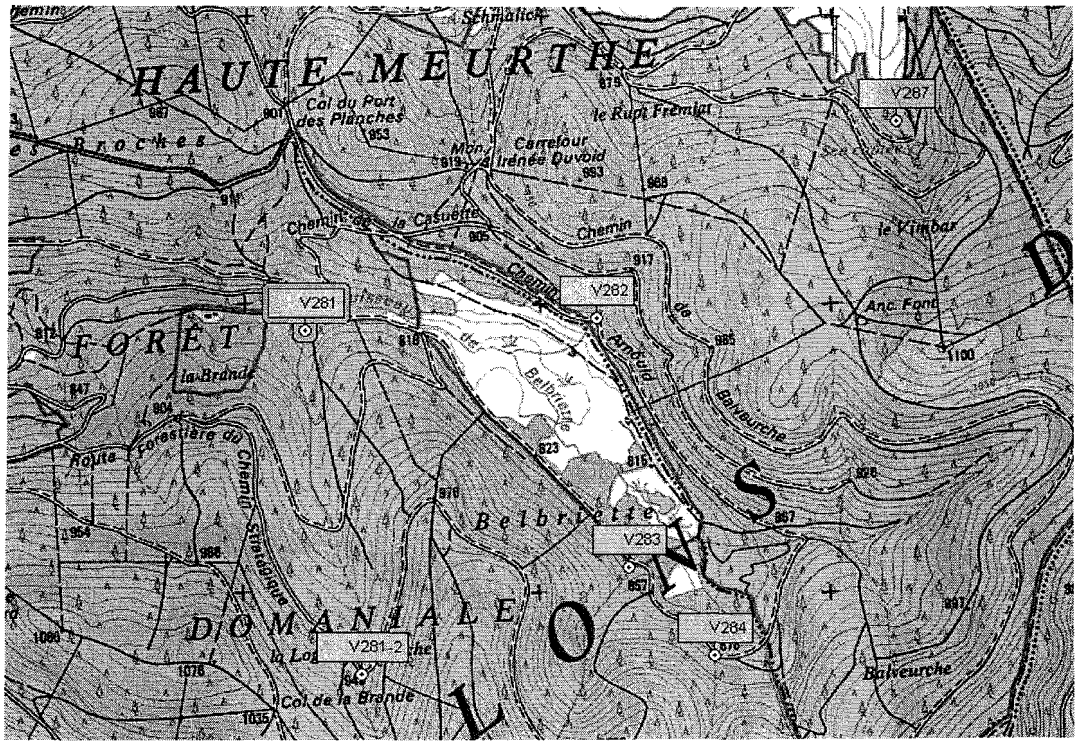
*ANNEXE II*



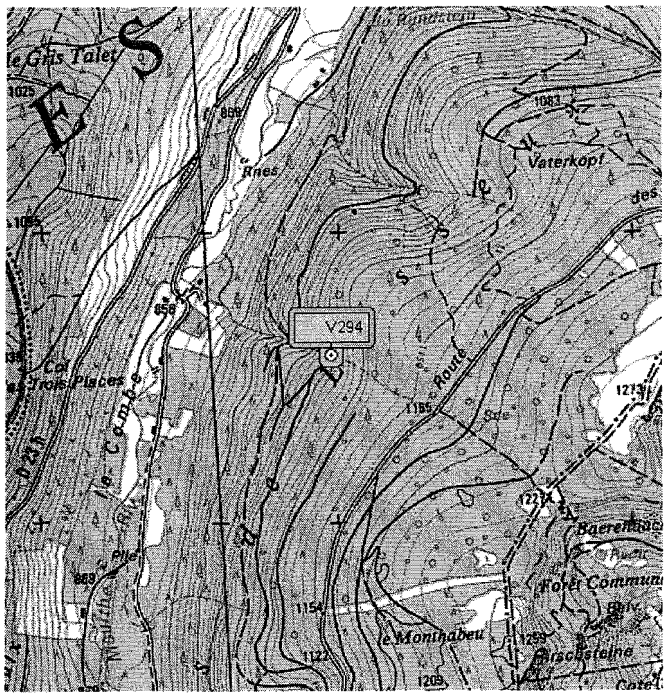

500 m



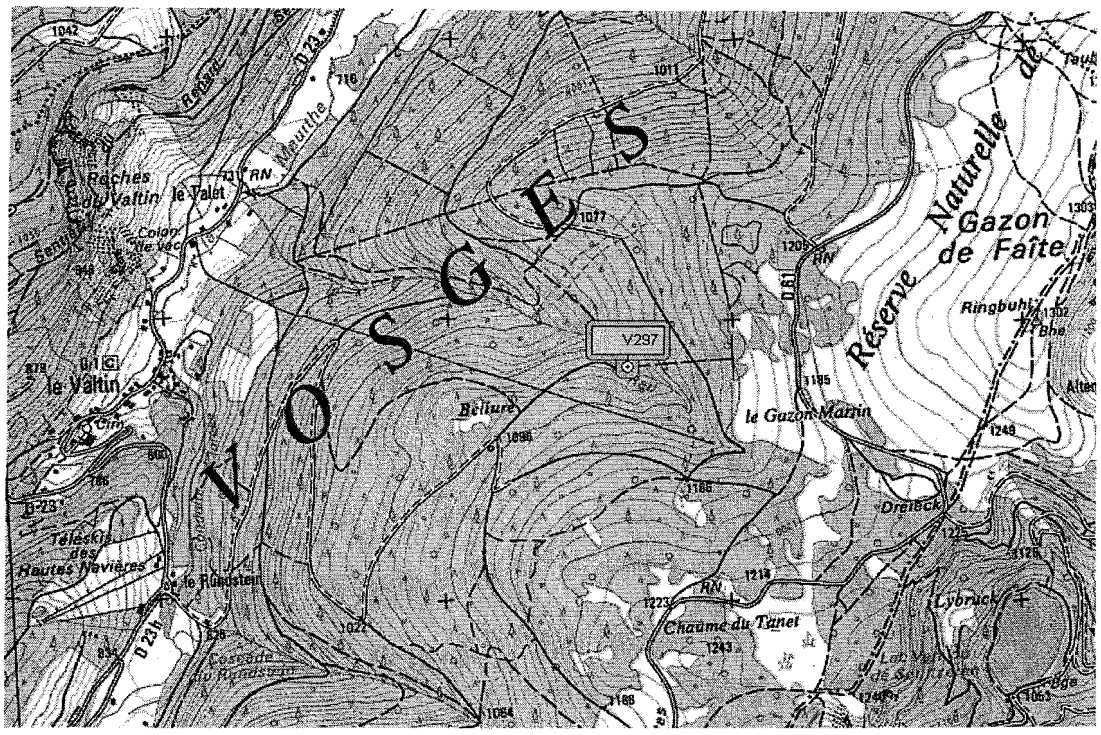
*ANNEXE II*



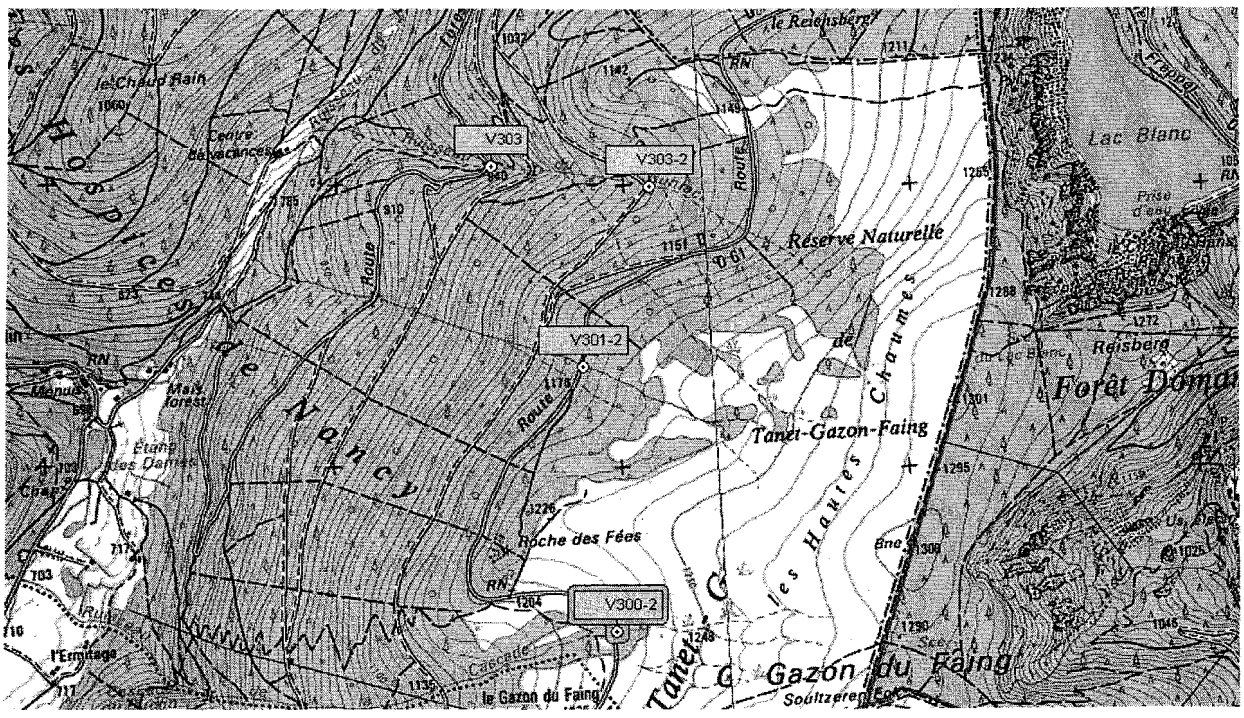

500 m



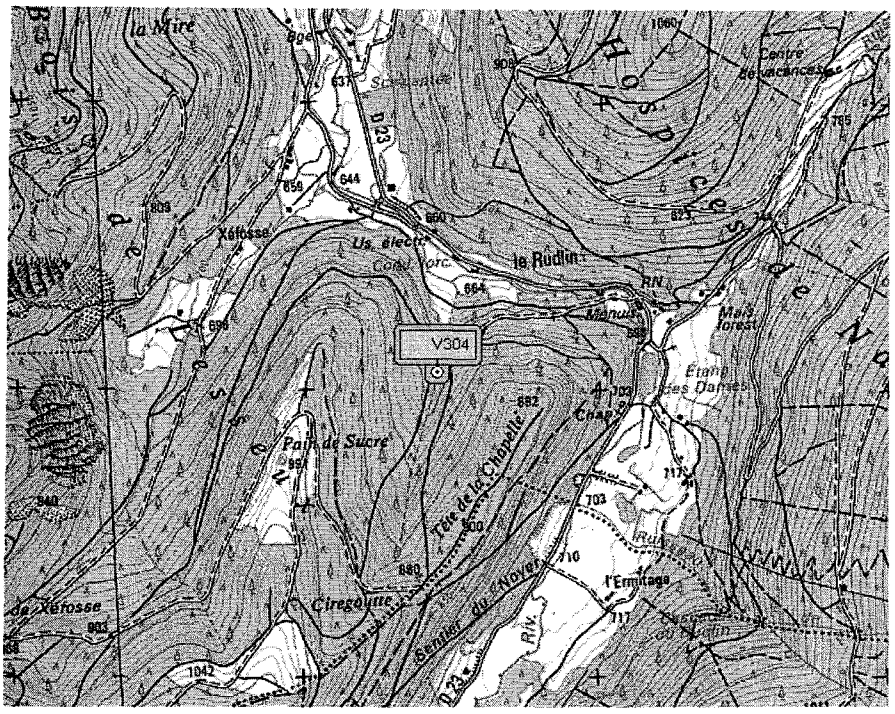
*ANNEXE II*



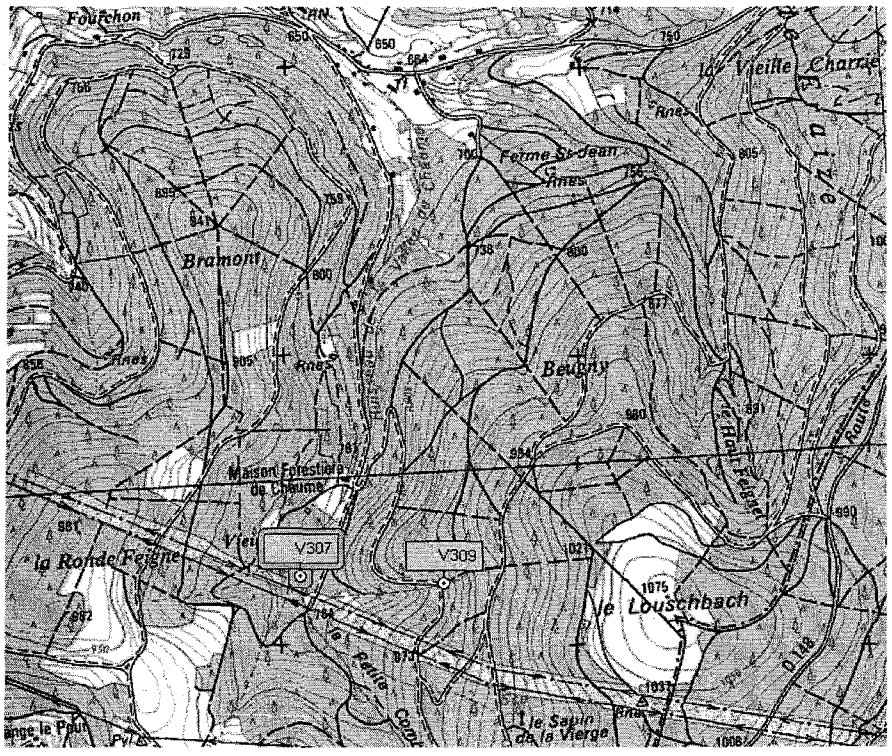

500 m



*ANNEXE II*




500 m



# ANNEXE III : données chimiques de l'étude historique

| GB | $pH_{juin}$ 74 | $pH_{mai}$ 04 | Δ 04-74 | $Ca^{2+}_{juin}$ 74 | $Ca^{2+}_{mai}$ 04 | Δ 04-74 | $Mg^{2+}_{juin}$ 74 | $Mg^{2+}_{mai}$ 04 | Δ 04-74 | $Na^{+}_{juin}$ 74 | $Na^{+}_{mai}$ 04 | Δ 04-74 | $K^{+}_{juin}$ 74 | $K^{+}_{mai}$ 04 | Δ 04-74 | $\Sigma Bases_{juin}$ 74 | $\Sigma Bases_{mai}$ 04 | Δ 04-74 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 7,23 | 6,94 | -0,29 | 320,0 | 229,3 | -91 | 192 | 149,2 | -43 | 170 | 148 | -22 | 18 | 19 | 1 | 700 | 545 | -155 |
| **3** | 6,78 | 7,03 | 0,25 | 298,0 | 409,6 | 112 | 130 | 245,1 | 115 | 241 | 239 | -2 | 20 | 30 | 10 | 689 | 923 | 234 |
| **4** | 7,10 | 6,87 | -0,23 | 222,0 | 151,1 | -71 | 156 | 115,5 | -41 | 228 | 136 | -92 | 22 | 15 | -7 | 628 | 418 | -210 |
| **5** | 7,25 | 6,97 | -0,28 | 206,0 | 125,5 | -80 | 128 | 104,3 | -24 | 213 | 155 | -58 | 12 | 15 | 3 | 559 | 400 | -159 |
| **8** | 6,62 | 6,56 | -0,06 | 292,0 | 205,2 | -87 | 194 | 135,1 | -59 | 267 | 240 | -27 | 14 | 17 | 3 | 767 | 597 | -170 |
| **9** | 7,18 | 6,10 | -1,08 | 246,0 | 81,6 | -164 | 54 | 25,0 | -29 | 103 | 61 | -42 | 3 | 4 | 1 | 406 | 171 | -235 |
| **10** | 5,52 | 6,35 | 0,83 | 114,0 | 68,3 | -46 | 44 | 35,5 | -9 | 83 | 61 | -22 | 25 | 22 | -3 | 266 | 187 | -79 |
| **11** | 5,44 | 6,40 | 0,96 | 108,0 | 76,5 | -32 | 36 | 36,0 | 0 | 90 | 82 | -8 | 16 | 16 | 0 | 250 | 210 | -40 |
| **12** | 5,70 | 6,54 | 0,84 | 134,0 | 78,1 | -56 | 38 | 30,4 | -8 | 105 | 85 | -20 | 20 | 19 | -1 | 297 | 212 | -85 |
| **14** | 6,96 | 6,76 | -0,20 | 240,0 | 148,5 | -91 | 278 | 187,2 | -91 | 93 | 87 | -6 | 36 | 37 | 1 | 647 | 459 | -188 |
| **15** | 6,19 | 6,78 | 0,59 | 180,0 | 137,8 | -42 | 210 | 189,5 | -21 | 92 | 80 | -12 | 31 | 33 | 2 | 513 | 440 | -73 |
| **18** | 4,47 | 6,60 | 2,13 | 42,0 | 29,7 | -12 | 26 | 31,0 | 5 | 37 | 63 | 26 | 1 | 4 | 3 | 106 | 128 | 22 |
| **19** | 5,55 | 6,40 | 0,85 | 82,0 | 21,1 | -61 | 42 | 14,2 | -28 | 69 | 57 | -12 | 6 | 6 | 0 | 199 | 99 | -100 |
| **20** | 4,00 | 6,14 | 2,14 | 32,0 | 18,1 | -14 | 20 | 12,8 | -7 | 34 | 51 | 17 | 4 | 5 | 1 | 90 | 86 | -4 |
| **21** | 5,79 | 6,38 | 0,59 | 84,0 | 30,0 | -54 | 44 | 23,7 | -20 | 58 | 61 | 3 | 1 | 4 | 3 | 187 | 118 | -69 |
| **22** | 4,63 | 6,94 | 2,31 | 80,0 | 49,1 | -31 | 44 | 37,3 | -7 | 77 | 82 | 5 | 5 | 7 | 2 | 206 | 176 | -30 |
| **24** | 5,30 | 6,58 | 1,28 | 56,0 | 13,5 | -43 | 22 | 10,0 | -12 | 59 | 62 | 3 | 6 | 6 | 0 | 143 | 91 | -52 |
| **26** | 7,05 | 6,84 | -0,21 | 106,0 | 34,5 | -72 | 90 | 42,2 | -48 | 35 | 33 | -2 | 11 | 7 | -4 | 242 | 116 | -126 |
| **27** | 7,32 | 7,29 | -0,03 | 144,0 | 55,2 | -89 | 90 | 47,5 | -43 | 84 | 80 | -4 | 11 | 13 | 3 | 329 | 196 | -133 |
| **29** | 6,73 | 6,40 | -0,33 | 246,0 | 137,7 | -108 | 162 | 82,2 | -80 | 179 | 121 | -58 | 63 | 27 | -36 | 650 | 369 | -282 |
| **30** | 4,90 | 5,99 | 1,09 | 46,0 | 47,0 | 1 | 32 | 32,2 | 0 | 39 | 47 | 8 | 20 | 23 | 3 | 137 | 150 | 13 |
| **31** | 6,97 | 6,70 | -0,27 | 72,0 | 20,0 | -52 | 36 | 14,4 | -22 | 87 | 71 | -16 | 15 | 4 | -11 | 210 | 109 | -101 |
| **32** | 7,70 | 7,70 | 0,00 | 586,0 | 596,8 | 11 | 260 | 298,9 | 39 | 56 | 64 | 8 | 5 | 8 | 3 | 907 | 968 | 61 |
| **33** | 6,56 | 7,21 | 0,65 | 184,0 | 211,2 | 27 | 130 | 143,5 | 14 | 138 | 130 | -8 | 16 | 38 | 22 | 468 | 523 | 55 |
| **35** | 7,16 | 6,64 | -0,52 | 214,0 | 24,7 | -189 | 80 | 18,6 | -61 | 70 | 45 | -25 | 5 | 3 | -2 | 369 | 92 | -277 |
| **36** | 7,05 | 7,26 | 0,21 | 342,0 | 186,4 | -156 | 198 | 128,6 | -69 | 253 | 172 | -81 | 24 | 16 | -8 | 817 | 503 | -314 |
| **36a** | 6,16 | 7,10 | 0,94 | 474,0 | 265,4 | -209 | 282 | 216,6 | -65 | 254 | 200 | -54 | 31 | 28 | -3 | 1041 | 711 | -330 |
| **37** | 6,17 | 7,17 | 1,00 | 362,0 | 292,7 | -69 | 186 | 138,4 | -48 | 188 | 190 | 2 | 26 | 25 | -1 | 762 | 646 | -116 |
| **38** | 5,94 | 7,22 | 1,28 | 280,0 | 279,6 | 0 | 138 | 153,8 | 16 | 160 | 186 | 26 | 25 | 31 | 6 | 603 | 650 | 47 |
| **39** | 6,31 | 6,42 | 0,11 | 50,0 | 26,0 | -24 | 38 | 23,8 | -14 | 49 | 44 | -5 | 12 | 14 | 2 | 149 | 107 | -42 |
| **40** | 5,87 | 6,75 | 0,88 | 60,0 | 48,5 | -12 | 56 | 36,6 | -19 | 43 | 39 | -4 | 17 | 7 | -10 | 176 | 131 | -45 |
| **41** | 5,78 | 6,07 | 0,29 | 66,0 | 46,7 | -19 | 50 | 33,8 | -16 | 53 | 42 | -11 | 13 | 13 | 0 | 182 | 136 | -46 |
| **42** | 5,90 | 6,90 | 1,00 | 88,0 | 61,7 | -26 | 64 | 45,3 | -19 | 54 | 79 | 25 | 15 | 14 | -1 | 221 | 200 | -21 |
| **43** | 7,30 | 7,12 | -0,18 | 190,0 | 225,8 | 36 | 74 | 103,8 | 30 | 93 | 108 | 15 | 6 | 16 | 10 | 363 | 453 | 90 |
| **45** | 6,79 | 6,81 | 0,02 | 94,0 | 110,7 | 17 | 52 | 110,9 | 59 | 63 | 97 | 34 | 2 | 5 | 3 | 211 | 324 | 113 |
| **46** | 5,86 | 6,53 | 0,67 | 54,0 | 100,2 | 46 | 72 | 99,7 | 28 | 74 | 130 | 56 | 5 | 6 | 1 | 205 | 336 | 131 |
| **47** | 6,42 | 6,14 | -0,28 | 56,0 | 100,2 | 44 | 68 | 125,0 | 57 | 70 | 99 | 29 | 6 | 13 | 7 | 200 | 337 | 137 |
| **48** | 7,27 | 6,90 | -0,37 | 134,0 | 116,6 | -17 | 94 | 100,4 | 6 | 51 | 76 | 25 | 4 | 7 | 3 | 283 | 300 | 17 |
| **49** | 6,34 | 6,59 | 0,25 | 150,0 | 71,5 | -79 | 54 | 57,2 | 3 | 51 | 61 | 10 | 6 | 13 | 7 | 261 | 203 | -58 |
| **50** | 6,86 | 6,72 | -0,14 | 100,0 | 63,4 | -37 | 50 | 39,9 | -10 | 51 | 52 | 1 | 5 | 5 | 0 | 206 | 160 | -46 |
| | | | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

# *ANNEXE III*

| GB | $H^+_{juin\ 74}$ | $H^+_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 | $SO_4^{2-}{}_{juin\ 74}$ | $SO_4^{2-}{}_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 | $NO_3^-{}_{juin\ 74}$ | $NO_3^-{}_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 | $Cl^-_{juin\ 74}$ | $Cl^-_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 | $\Sigma Anions_{juin\ 74}$ | $\Sigma Anions_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 | $Si_{juin\ 74}$ | $Si_{mai\ 04}$ | Δ 04-74 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 0,06 | 0,11 | 0,06 | 246 | 179 | -67 | 24 | 74 | 50 | 92 | 82 | -10 | 362 | 335 | -27 | 214 | 192 | -22 |
| **3** | 0,17 | 0,09 | -0,07 | 282 | 247 | -35 | 107 | 137 | 30 | 126 | 94 | -31 | 515 | 479 | -36 | 255 | 347 | 92 |
| **4** | 0,08 | 0,13 | 0,06 | 274 | 202 | -72 | | 6 | | 61 | 48 | -13 | | 255 | | 276 | 153 | -123 |
| **5** | 0,06 | 0,11 | 0,05 | 162 | 204 | 42 | | 47 | | 72 | 75 | 3 | | 326 | | 235 | 202 | -33 |
| **8** | 0,24 | 0,28 | 0,04 | 200 | 129 | -71 | 86 | 104 | 17 | 396 | 392 | -4 | 682 | 625 | -58 | 156 | 146 | -10 |
| **9** | 0,07 | 0,79 | 0,73 | 126 | 76 | -50 | 56 | 0 | -56 | 42 | 21 | -21 | 224 | 96 | -128 | 146 | 83 | -63 |
| **10** | 3,02 | 0,45 | -2,57 | 136 | 136 | 0 | | 35 | | 56 | 43 | -13 | | 214 | | 124 | 94 | -30 |
| **11** | 3,63 | 0,40 | -3,23 | 130 | 155 | 25 | 9 | 34 | 25 | 40 | 44 | 4 | 179 | 233 | 54 | 150 | 136 | -14 |
| **12** | 2,00 | 0,29 | -1,71 | 144 | 161 | 17 | | 32 | | 55 | 36 | -19 | | 228 | | 143 | 140 | -3 |
| **14** | 0,11 | 0,17 | 0,06 | 108 | 153 | 45 | 299 | 122 | -178 | 57 | 54 | -3 | 464 | 328 | -136 | 112 | 118 | 6 |
| **15** | 0,65 | 0,17 | -0,48 | 146 | 213 | 67 | 68 | 101 | 33 | 63 | 48 | -15 | 277 | 362 | 85 | 109 | 109 | 0 |
| **18** | 33,88 | 0,25 | -33,63 | 126 | 43 | -82 | | 14 | | 13 | 31 | 18 | | 88 | | 46 | 127 | 81 |
| **19** | 2,82 | 0,40 | -2,42 | 38 | 39 | 1 | | 0 | | 19 | 30 | 11 | | 69 | | 154 | 102 | -52 |
| **20** | 100,00 | 0,72 | -99,28 | 146 | 34 | -112 | | 0 | | 26 | 23 | -3 | | 57 | | 36 | 105 | 69 |
| **21** | 1,62 | 0,42 | -1,20 | 50 | 48 | -2 | | 0 | | 11 | 20 | 9 | | 68 | | 129 | 135 | 6 |
| **22** | 23,44 | 0,11 | -23,33 | 196 | 53 | -143 | 16 | 54 | 38 | 44 | 32 | -12 | 256 | 139 | -117 | 127 | 150 | 23 |
| **24** | 5,01 | 0,26 | -4,75 | 28 | 41 | 13 | 44 | 6 | -38 | 33 | 30 | -3 | 105 | 77 | -27 | 105 | 117 | 12 |
| **26** | 0,09 | 0,14 | 0,06 | 46 | 30 | -16 | | 1 | | 16 | 24 | 8 | | 55 | | 78 | 53 | -25 |
| **27** | 0,05 | 0,05 | 0,00 | 70 | 46 | -24 | | 3 | | 14 | 29 | 15 | | 78 | | 109 | 113 | 4 |
| **29** | 0,19 | 0,40 | 0,21 | 96 | 68 | -28 | 3 | 45 | 41 | 95 | 49 | -46 | 194 | 161 | -33 | 190 | 220 | 30 |
| **30** | 12,59 | 1,02 | -11,57 | 60 | 89 | 29 | 3 | 35 | 32 | 50 | 68 | 18 | 113 | 192 | 79 | 89 | 92 | 3 |
| **31** | 0,11 | 0,20 | 0,09 | 50 | 49 | -1 | | 8 | | 14 | 31 | 17 | | 88 | | 120 | 145 | 25 |
| **32** | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 84 | 85 | 1 | 52 | 25 | -27 | 39 | 42 | 3 | 175 | 153 | -22 | 96 | 101 | 5 |
| **33** | 0,28 | 0,06 | -0,21 | 96 | 72 | -24 | | 9 | | 36 | 41 | 5 | | 123 | | 172 | 209 | 37 |
| **35** | 0,07 | 0,23 | 0,16 | 100 | 47 | -53 | | 6 | | 34 | 41 | 7 | | 94 | | 129 | 82 | -47 |
| **36** | 0,09 | 0,05 | -0,03 | 444 | 230 | -214 | | 38 | | 130 | 65 | -65 | | 333 | | 240 | 209 | -31 |
| **36a** | 0,69 | 0,08 | -0,61 | 478 | 277 | -200 | | 122 | | 147 | 105 | -42 | | 505 | | 237 | 250 | 13 |
| **37** | 0,68 | 0,07 | -0,61 | 366 | 254 | -112 | 14 | 21 | 7 | 116 | 84 | -32 | 496 | 358 | -138 | 235 | 283 | 48 |
| **38** | 1,15 | 0,06 | -1,09 | 290 | 245 | -45 | | 146 | | 75 | 72 | -2 | | 463 | | 235 | 231 | -4 |
| **39** | 0,49 | 0,38 | -0,11 | 56 | 43 | -13 | | 20 | | 26 | 35 | 9 | | 97 | | 96 | 93 | -3 |
| **40** | 1,35 | 0,18 | -1,17 | 56 | 34 | -22 | | 5 | | 42 | 24 | -18 | | 63 | | 65 | 76 | 11 |
| **41** | 1,66 | 0,85 | -0,81 | 44 | 34 | -10 | | 0 | | 30 | 33 | 3 | | 66 | | 89 | 55 | -34 |
| **42** | 1,26 | 0,13 | -1,13 | 62 | 38 | -24 | | 22 | | 36 | 49 | 13 | | 109 | | 96 | 140 | 44 |
| **43** | 0,05 | 0,08 | 0,03 | 92 | 109 | 17 | | 27 | | 31 | 74 | 43 | | 209 | | 156 | 164 | 8 |
| **45** | 0,16 | 0,15 | -0,01 | 56 | 80 | 24 | 39 | 43 | 4 | 22 | 31 | 9 | 117 | 155 | 37 | 116 | 121 | 5 |
| **46** | 1,38 | 0,30 | -1,09 | 54 | 25 | -29 | | 36 | | 31 | 33 | 2 | | 94 | | 133 | 108 | -25 |
| **47** | 0,38 | 0,72 | 0,34 | 24 | 20 | -4 | | 30 | | 21 | 231 | 210 | | 281 | | 126 | 143 | 17 |
| **48** | 0,05 | 0,13 | 0,07 | 28 | 27 | -1 | | 15 | | 19 | 25 | 6 | | 67 | | 171 | 167 | -4 |
| **49** | 0,46 | 0,26 | -0,20 | 48 | 56 | 8 | 7 | 29 | 22 | 22 | 33 | 11 | 77 | 118 | 41 | 102 | 125 | 23 |
| **50** | 0,14 | 0,19 | 0,05 | 60 | 43 | -17 | | 0 | | 6 | 20 | 14 | | 63 | | 97 | 91 | -6 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | µmol/L | µmol/L | |

| JPP | pH $_{sept}$ 88 | pH $_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | Cond $_{sept}$ 88 | Cond $_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | $Ca^{2+}{}_{sept}$ 88 | $Ca^{2+}{}_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | $Mg^{2+}{}_{sept}$ 88 | $Mg^{2+}{}_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | $Na^{+}{}_{sept}$ 88 | $Na^{+}{}_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | $K^{+}{}_{sept}$ 88 | $K^{+}{}_{oct}$ 03 | Δ 03-88 | ΣBases $_{sept}$ 88 | ΣBases $_{oct}$ 03 | Δ 03-88 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 5,99 | 6,25 | 0,26 | 82,3 | 67,99 | -14,31 | 262,0 | 260,9 | -1 | 146,0 | 127,2 | -19 | 164,0 | 170,4 | 6 | 71,0 | 70,4 | -1 | 643 | 629 | -14 |
| **3** | 6,62 | 6,67 | 0,05 | 44,9 | 40,85 | -4,05 | 160,0 | 137,6 | -22 | 86,0 | 70,2 | -16 | 62,0 | 67,5 | 5 | 58,0 | 54,0 | -4 | 366 | 329 | -37 |
| **4** | 4,70 | 4,78 | 0,08 | 39,4 | 37,05 | -2,35 | 104,0 | 116,0 | 12 | 64,0 | 58,2 | -6 | 47,0 | 49,3 | 2 | 24,0 | 27,0 | 3 | 239 | 250 | 11 |
| **5** | 6,08 | 6,00 | -0,08 | 55,6 | 42,66 | -12,94 | 154,0 | 163,9 | 10 | 94,0 | 95,6 | 2 | 87,0 | 82,8 | -4 | 49,0 | 54,1 | 5 | 384 | 396 | 12 |
| **6** | 6,34 | 6,35 | 0,01 | 47,7 | 39,55 | -8,15 | 146,0 | 140,7 | -5 | 92,0 | 87,2 | -5 | 66,0 | 132,7 | 67 | 48,0 | 49,4 | 1 | 352 | 410 | 58 |
| **7** | 5,89 | 6,26 | 0,37 | 39,8 | 36,05 | -3,75 | 118,0 | 108,2 | -10 | 88,0 | 70,1 | -18 | 52,0 | 70,4 | 18 | 49,0 | 47,6 | -1 | 307 | 296 | -11 |
| **8** | 7,26 | 6,86 | -0,40 | 95,8 | 68,59 | -27,21 | 264,0 | 303,3 | 39 | 182,0 | 179,7 | -2 | 103,0 | 167,2 | 64 | 78,0 | 68,8 | -9 | 627 | 719 | 92 |
| **9** | 7,39 | 7,40 | 0,01 | 100,1 | 70,29 | -29,81 | 404,0 | 434,2 | 30 | 260,0 | 296,0 | 36 | 84,0 | 104,6 | 21 | 27,0 | 32,4 | 5 | 775 | 867 | 92 |
| **10** | 6,60 | 5,84 | -0,76 | 35,3 | 34,65 | -0,65 | 142,0 | 144,7 | 3 | 94,0 | 89,3 | -5 | 39,0 | 115,3 | 76 | 35,0 | 39,7 | 5 | 310 | 389 | 79 |
| **11** | 7,36 | 6,66 | -0,70 | 66,2 | 55,97 | -10,23 | 278,0 | 279,9 | 2 | 226,0 | 225,1 | -1 | 40,0 | 111,9 | 72 | 40,0 | 46,8 | 7 | 584 | 664 | 80 |
| **12** | 6,50 | 6,65 | 0,15 | 68,7 | 45,66 | -23,04 | 146,0 | 238,9 | 93 | 168,0 | 188,8 | 21 | 105,0 | 191,1 | 86 | 29,0 | 32,6 | 4 | 448 | 651 | 203 |
| **13** | 6,81 | 6,43 | -0,38 | 50,1 | 37,05 | -13,05 | 172,0 | 181,9 | 10 | 58,0 | 65,9 | 8 | 91,0 | 101,5 | 11 | 16,0 | 26,7 | 11 | 337 | 376 | 39 |
| **14** | 6,45 | 6,68 | 0,23 | 30,7 | 21,93 | -8,77 | 64,0 | 73,8 | 10 | 34,0 | 38,2 | 4 | 103,0 | 135,6 | 33 | 13,0 | 26,1 | 13 | 214 | 274 | 60 |
| **15** | 7,00 | 6,42 | -0,58 | 47,0 | 31,24 | -15,76 | 104,0 | 163,2 | 59 | 60,0 | 91,1 | 31 | 128,0 | 155,3 | 27 | 15,0 | 20,1 | 5 | 307 | 430 | 123 |
| **16** | 6,57 | 6,05 | -0,52 | 65,4 | 24,23 | -41,17 | 78,0 | 226,2 | 148 | 44,0 | 137,4 | 93 | 112,0 | 125,1 | 13 | 12,0 | 14,2 | 2 | 246 | 503 | 257 |
| **17** | 6,01 | 5,82 | -0,19 | 47,0 | 36,35 | -10,65 | 154,0 | 141,2 | -13 | 46,0 | 45,1 | -1 | 97,0 | 119,8 | 23 | 26,0 | 36,4 | 10 | 323 | 343 | 20 |
| **18** | 4,56 | 4,40 | -0,17 | 40,5 | 23,03 | -17,47 | 36,0 | 89,7 | 54 | 24,0 | 60,8 | 37 | 67,0 | 116,3 | 49 | 4,0 | 15,3 | 11 | 131 | 282 | 151 |
| **21** | 7,39 | 6,65 | -0,74 | 70,5 | 47,06 | -23,44 | 258,0 | 267,9 | 10 | 138,0 | 145,3 | 7 | 120,0 | 137,0 | 17 | 31,0 | 67,7 | 37 | 547 | 618 | 71 |
| **22** | 4,67 | 4,76 | 0,09 | 25,9 | 23,43 | -2,47 | 44,0 | 56,7 | 13 | 22,0 | 24,0 | 2 | 53,0 | 96,8 | 44 | 11,0 | 15,9 | 5 | 130 | 193 | 63 |
| **23** | 5,06 | 4,82 | -0,24 | 33,7 | 23,23 | -10,47 | 58,0 | 76,9 | 19 | 28,0 | 40,7 | 13 | 63,0 | 135,1 | 72 | 7,0 | 18,6 | 12 | 156 | 271 | 115 |
| **24** | 5,50 | 5,39 | -0,11 | 26,0 | 20,33 | -5,67 | 66,0 | 72,5 | 6 | 30,0 | 34,4 | 4 | 54,0 | 92,6 | 39 | 12,0 | 21,0 | 9 | 162 | 220 | 58 |
| **25** | 5,27 | 5,98 | 0,71 | 40,7 | 28,94 | -11,76 | 72,0 | 125,1 | 53 | 42,0 | 73,8 | 32 | 99,0 | 93,1 | -6 | 12,0 | 22,0 | 10 | 225 | 314 | 89 |
| **27** | 6,17 | 6,13 | -0,04 | 23,6 | 19,63 | -3,97 | 68,0 | 62,3 | -6 | 40,0 | 42,2 | 2 | 63,0 | 63,6 | 1 | 7,0 | 16,0 | 9 | 178 | 184 | 6 |
| **30** | 5,67 | 5,68 | 0,01 | 21,4 | 15,42 | -5,98 | 60,0 | 46,4 | -14 | 22,0 | 20,9 | -1 | 46,0 | 92,3 | 46 | 2,0 | 6,9 | 5 | 130 | 166 | 36 |
| **31** | 5,40 | 5,55 | 0,15 | 23,7 | 15,82 | -7,88 | 42,0 | 60,5 | 18 | 22,0 | 33,1 | 11 | 60,0 | 114,5 | 55 | 4,0 | 7,9 | 4 | 128 | 216 | 88 |
| **32** | 7,09 | 6,70 | -0,39 | 31,3 | 23,83 | -7,47 | 90,0 | 97,5 | 8 | 66,0 | 77,0 | 11 | 62,0 | 79,6 | 18 | 10,0 | 23,5 | 14 | 228 | 278 | 50 |
| **33** | 5,12 | 5,13 | 0,01 | 29,3 | 22,63 | -6,67 | 66,0 | 68,3 | 2 | 36,0 | 38,6 | 3 | 54,0 | 58,5 | 4 | 4,0 | 16,3 | 12 | 160 | 182 | 22 |
| **34** | 5,46 | 5,70 | 0,24 | 22,8 | 16,02 | -6,78 | 42,0 | 43,3 | 1 | 24,0 | 29,4 | 5 | 64,0 | 69,1 | 5 | 4,0 | 13,8 | 10 | 134 | 156 | 22 |
| **35** | 6,40 | 5,01 | -1,39 | 30,0 | 19,53 | -10,47 | 56,0 | 83,4 | 27 | 44,0 | 60,2 | 16 | 65,0 | 58,7 | -6 | 4,0 | 13,9 | 10 | 169 | 216 | 47 |
| **36** | 4,93 | 5,09 | 0,16 | 26,0 | 20,63 | -5,37 | 44,0 | 47,3 | 3 | 22,0 | 22,6 | 1 | 66,0 | 66,9 | 1 | 2,0 | 14,1 | 12 | 134 | 151 | 17 |
| **37** | 7,15 | 6,70 | -0,45 | 29,7 | 26,13 | -3,57 | 196,0 | 143,5 | -52 | 38,0 | 31,9 | -6 | 40,0 | 82,9 | 43 | 1,0 | 4,3 | 3 | 275 | 263 | -12 |
| **38** | 7,62 | 7,40 | -0,22 | 59,0 | 59,48 | 0,48 | 496,0 | 376,0 | -120 | 100,0 | 77,7 | -22 | 62,0 | 101,9 | 40 | 8,0 | 20,1 | 12 | 666 | 576 | -90 |
| | | | | µS/cm | µS/cm | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | |

# *ANNEXE III*

| | $H^+_{sept\ 88}$ | $H^+_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $Al^{2+}_{sept\ 88}$ | $Al^{2+}_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $SO_4^{2-}{}_{sept\ 88}$ | $SO_4^{2-}{}_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $NO_3^-{}_{sept\ 88}$ | $NO_3^-{}_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $Cl^-_{sept\ 88}$ | $Cl^-_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $\Sigma Aaf_{sept\ 88}$ | $\Sigma Aaf_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 | $Si_{sept\ 88}$ | $Si_{oct\ 03}$ | Δ 03-88 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 1,02 | 0,56 | -0,46 | 5,04 | 0,82 | -4,22 | 327,8 | 315,2 | -13 | 68,0 | 57,2 | -11 | 212,0 | 176,4 | -36 | 608 | 549 | -59 | 131,0 | 136,7 | 6 |
| **3** | 0,24 | 0,21 | -0,03 | 0,67 | 0,00 | -0,67 | 165,9 | 129,5 | -36 | 72,0 | 54,9 | -17 | 76,0 | 83,9 | 8 | 314 | 268 | -46 | 121,0 | 125,4 | 4 |
| **4** | 19,95 | 16,56 | -3,39 | 35,21 | 12,29 | -22,92 | 175,9 | 166,8 | -9 | 68,0 | 12,4 | -56 | 64,0 | 65,1 | 1 | 308 | 244 | -64 | 74,0 | 76,0 | 2 |
| **5** | 0,83 | 1,00 | 0,17 | 1,85 | 0,15 | -1,70 | 199,9 | 186,6 | -13 | 55,0 | 106,5 | 51 | 97,0 | 91,8 | -5 | 352 | 385 | 33 | 107,0 | 110,8 | 4 |
| **6** | 0,46 | 0,44 | -0,01 | 0,89 | 0,00 | -0,89 | 185,9 | 159,5 | -26 | 62,0 | 73,4 | 11 | 74,0 | 82,0 | 8 | 322 | 315 | -7 | 113,0 | 113,6 | 1 |
| **7** | 1,29 | 0,55 | -0,74 | 2,00 | 0,26 | -1,74 | 187,9 | 142,3 | -46 | 46,0 | 44,6 | -1 | 65,0 | 66,2 | 1 | 299 | 253 | -46 | 112,0 | 120,0 | 8 |
| **8** | 0,05 | 0,14 | 0,08 | 1,11 | 0,00 | -1,11 | 159,9 | 129,2 | -31 | 52,0 | 46,2 | -6 | 188,0 | 362,8 | 175 | 400 | 538 | 138 | 127,0 | 119,0 | -8 |
| **9** | 0,04 | 0,04 | 0,00 | 0,74 | 0,00 | -0,74 | 143,9 | 152,9 | 9 | 77,0 | 87,2 | 10 | 72,0 | 72,5 | 1 | 293 | 313 | 20 | 137,0 | 133,0 | -4 |
| **10** | 0,25 | 1,45 | 1,19 | 0,52 | 0,00 | -0,52 | 141,9 | 123,6 | -18 | 71,0 | 75,3 | 4 | 53,0 | 49,1 | -4 | 266 | 248 | -18 | 89,0 | 87,8 | -1 |
| **11** | 0,04 | 0,22 | 0,18 | 0,59 | 0,00 | -0,59 | 139,9 | 98,7 | -41 | 74,0 | 88,3 | 14 | 61,0 | 50,5 | -11 | 275 | 237 | -37 | 101,0 | 100,2 | -1 |
| **12** | 0,32 | 0,22 | -0,09 | 0,52 | 0,30 | -0,21 | 181,9 | 273,1 | 91 | 41,0 | 64,3 | 23 | 60,0 | 71,0 | 11 | 283 | 408 | 126 | 148,0 | 164,4 | 16 |
| **13** | 0,15 | 0,37 | 0,22 | 1,04 | 1,65 | 0,61 | 195,9 | 192,4 | -4 | 25,0 | 63,1 | 38 | 50,0 | 78,4 | 28 | 271 | 334 | 63 | 142,0 | 154,3 | 12 |
| **14** | 0,35 | 0,21 | -0,14 | 2,67 | 5,06 | 2,39 | 64,0 | 70,9 | 7 | 5,0 | 15,1 | 10 | 53,0 | 71,9 | 19 | 122 | 158 | 36 | 173,0 | 168,2 | -5 |
| **15** | 0,10 | 0,38 | 0,28 | 3,34 | 12,64 | 9,30 | 92,0 | 170,9 | 79 | 23,0 | 39,9 | 17 | 86,0 | 93,7 | 8 | 201 | 305 | 104 | 182,0 | 156,2 | -26 |
| **16** | 0,27 | 0,89 | 0,62 | 4,67 | 8,78 | 4,11 | 105,9 | 381,7 | 276 | 5,0 | 28,5 | 24 | 58,0 | 123,6 | 66 | 169 | 534 | 365 | 189,0 | 174,2 | -15 |
| **17** | 0,98 | 1,51 | 0,53 | 3,63 | 5,42 | 1,79 | 199,9 | 147,4 | -52 | 29,0 | 78,1 | 49 | 57,0 | 87,3 | 30 | 286 | 313 | 27 | 160,0 | 167,3 | 7 |
| **18** | 27,54 | 40,27 | 12,73 | 30,39 | 44,44 | 14,05 | 133,9 | 197,7 | 64 | 7,0 | 36,4 | 29 | 51,0 | 57,2 | 6 | 192 | 291 | 99 | 140,0 | 139,3 | -1 |
| **21** | 0,04 | 0,23 | 0,18 | 0,15 | 1,58 | 1,43 | 78,0 | 379,3 | 301 | 1,0 | 6,1 | 5 | 36,0 | 96,0 | 60 | 115 | 481 | 366 | 145,0 | 164,8 | 20 |
| **22** | 21,38 | 17,26 | -4,12 | 32,62 | 27,92 | -4,70 | 125,9 | 95,6 | -30 | 24,0 | 20,2 | -4 | 42,0 | 54,9 | 13 | 192 | 171 | -21 | 108,0 | 100,5 | -8 |
| **23** | 8,71 | 15,03 | 6,32 | 29,65 | 31,06 | 1,41 | 125,9 | 89,6 | -36 | 27,0 | 77,7 | 51 | 43,0 | 67,7 | 25 | 196 | 235 | 39 | 115,0 | 123,9 | 9 |
| **24** | 3,16 | 4,10 | 0,94 | 13,27 | 15,26 | 1,99 | 107,9 | 83,8 | -24 | 23,0 | 55,7 | 33 | 38,0 | 57,8 | 20 | 169 | 197 | 28 | 104,0 | 105,6 | 2 |
| **25** | 5,37 | 1,05 | -4,32 | 14,23 | 5,15 | -9,08 | 137,9 | 125,0 | -13 | 28,0 | 87,6 | 60 | 83,0 | 73,1 | -10 | 249 | 286 | 37 | 132,0 | 142,1 | 10 |
| **27** | 0,68 | 0,74 | 0,06 | 3,85 | 3,12 | -0,73 | 100,0 | 76,8 | -23 | 20,0 | 25,0 | 5 | 34,0 | 45,6 | 12 | 154 | 147 | -7 | 109,0 | 92,7 | -16 |
| **30** | 2,14 | 2,10 | -0,03 | 6,89 | 5,50 | -1,39 | 86,0 | 50,3 | -36 | 10,0 | 38,3 | 28 | 26,0 | 65,8 | 40 | 122 | 154 | 33 | 89,0 | 85,5 | -3 |
| **31** | 3,98 | 2,81 | -1,17 | 13,12 | 12,15 | -0,97 | 88,0 | 102,4 | 14 | 14,0 | 17,1 | 3 | 36,0 | 53,4 | 17 | 138 | 173 | 35 | 104,0 | 106,7 | 3 |
| **32** | 0,08 | 0,20 | 0,12 | 2,82 | 6,15 | 3,34 | 92,0 | 75,2 | -17 | 14,0 | 37,2 | 23 | 44,0 | 60,8 | 17 | 150 | 173 | 23 | 117,0 | 101,7 | -15 |
| **33** | 7,59 | 7,41 | -0,17 | 22,24 | 26,37 | 4,13 | 109,9 | 66,7 | -43 | 34,0 | 67,5 | 33 | 44,0 | 64,9 | 21 | 188 | 199 | 11 | 88,0 | 86,1 | -2 |
| **34** | 3,47 | 1,98 | -1,49 | 9,78 | 8,98 | -0,81 | 84,0 | 90,0 | 6 | 11,0 | 15,5 | 5 | 36,0 | 49,3 | 13 | 131 | 155 | 24 | 115,0 | 114,2 | -1 |
| **35** | 0,40 | 9,75 | 9,35 | 8,08 | 17,41 | 9,33 | 84,0 | 123,4 | 39 | 16,0 | 17,9 | 2 | 51,0 | 47,4 | -4 | 151 | 189 | 38 | 107,0 | 96,0 | -11 |
| **36** | 11,75 | 8,07 | -3,68 | 27,80 | 12,88 | -14,92 | 105,9 | 71,9 | -34 | 22,0 | 34,4 | 12 | 43,0 | 58,7 | 16 | 171 | 165 | -6 | 117,0 | 109,0 | -8 |
| **37** | 0,07 | 0,20 | 0,13 | 1,33 | 1,14 | -0,19 | 74,0 | 49,2 | -25 | 1,0 | 39,5 | 39 | 28,0 | 70,0 | 42 | 103 | 159 | 56 | 54,0 | 56,6 | 3 |
| **38** | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,52 | 0,00 | -0,52 | 88,0 | 69,1 | -19 | 35,0 | 81,7 | 47 | 30,0 | 61,8 | 32 | 153 | 213 | 60 | 81,0 | 72,2 | -9 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu mol.L^{-1}$ | $\mu mol.L^{-1}$ | $\mu mol.L^{-1}$ |

| JPP | $pH_{mars}$ 89 | $pH_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Cond_{mars}$ 89 | $Cond_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Ca^{2+}_{mars}$ 89 | $Ca^{2+}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Mg^{2+}_{mars}$ 89 | $Mg^{2+}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Na^{+}_{mars}$ 89 | $Na^{+}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $K^{+}_{mars}$ 89 | $K^{+}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $\Sigma Bases_{mars}$ 89 | $\Sigma Bases_{mai}$ 04 | Δ 04-89 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 4,86 | 6,32 | 1,46 | 87,8 | 96,5 | 8,69 | 280,0 | 287,1 | 7 | 162,0 | 138,5 | -24 | 204,0 | 221,7 | 18 | 70,0 | 62,6 | -7 | 716 | 710 | -6 |
| **3** | 6,21 | | | 44,8 | | | 172,0 | | | 100,0 | | | 57,0 | | | 57,0 | | | 386 | | |
| **4** | 4,65 | 5,78 | 1,13 | 42,7 | 37,0 | -5,66 | 118,0 | 106,2 | -12 | 70,0 | 59,7 | -10 | 42,0 | 52,3 | 10 | 36,0 | 30,1 | -6 | 266 | 248 | -18 |
| **5** | 5,77 | 6,46 | 0,69 | 43,2 | 52,8 | 9,64 | 152,0 | 139,1 | -13 | 92,0 | 105,9 | 14 | 75,0 | 65,4 | -10 | 46,0 | 46,4 | 0 | 365 | 357 | -8 |
| **6** | 5,98 | 6,00 | 0,02 | 41,7 | 54,8 | 13,15 | 152,0 | 158,2 | 6 | 96,0 | 109,0 | 13 | 56,0 | 71,3 | 15 | 47,0 | 46,4 | -1 | 351 | 385 | 34 |
| **7** | 5,07 | | | 42,4 | | | 118,0 | | | 100,0 | | | 46,0 | | | 56,0 | | | 320 | | |
| **8** | 6,94 | 7,01 | 0,07 | 53,5 | 76,6 | 23,13 | 200,0 | 203,3 | 3 | 144,0 | 151,4 | 7 | 73,0 | 149,9 | 77 | 66,0 | 56,6 | -9 | 483 | 561 | 78 |
| **9** | 7,29 | 7,35 | 0,06 | 58,0 | 81,4 | 23,42 | 288,0 | 386,4 | 98 | 172,0 | 242,7 | 71 | 82,0 | 90,2 | 8 | 29,0 | 29,3 | 0 | 571 | 749 | 178 |
| **10** | 4,86 | 7,14 | 2,28 | 37,3 | 66,8 | 29,55 | 92,0 | 234,3 | 142 | 64,0 | 228,6 | 165 | 35,0 | 37,3 | 2 | 31,0 | 39,2 | 8 | 222 | 539 | 317 |
| **11** | 6,87 | 6,50 | -0,37 | 42,3 | 36,5 | -5,75 | 174,0 | 87,3 | -87 | 134,0 | 72,6 | -61 | 37,0 | 37,9 | 1 | 37,0 | 35,7 | -1 | 382 | 233 | -149 |
| **12** | 6,64 | 6,69 | 0,05 | 40,9 | 54,7 | 13,85 | 116,0 | 144,9 | 29 | 140,0 | 144,3 | 4 | 85,0 | 108,8 | 24 | 26,0 | 18,4 | -8 | 367 | 416 | 49 |
| **13** | 6,41 | 6,53 | 0,12 | 40,1 | 37,0 | -3,05 | 182,0 | 100,4 | -82 | 62,0 | 43,8 | -18 | 0,0 | 77,4 | 77 | 22,0 | 17,1 | -5 | 266 | 239 | -27 |
| **14** | 6,72 | 6,82 | 0,10 | 21,0 | 24,5 | 3,47 | 66,0 | 31,1 | -35 | 34,0 | 24,5 | -10 | 86,0 | 87,3 | 1 | 17,0 | 13,0 | -4 | 203 | 156 | -47 |
| **15** | 6,21 | 6,65 | 0,44 | 36,0 | 44,5 | 8,55 | 108,0 | 76,4 | -32 | 62,0 | 61,7 | 0 | 127,0 | 128,8 | 2 | 18,0 | 19,2 | 1 | 315 | 286 | -29 |
| **16** | 5,60 | 6,59 | 0,99 | 27,2 | 29,8 | 2,56 | 90,0 | 48,3 | -42 | 48,0 | 39,0 | -9 | 76,0 | 93,7 | 18 | 15,0 | 17,1 | 2 | 229 | 198 | -31 |
| **17** | 5,96 | 6,37 | 0,41 | 36,6 | 40,2 | 3,65 | 158,0 | 108,0 | -50 | 46,0 | 37,1 | -9 | 86,0 | 92,7 | 7 | 30,0 | 20,3 | -10 | 320 | 258 | -62 |
| **18** | 4,43 | 5,00 | 0,57 | 29,2 | 20,8 | -8,44 | 44,0 | 44,8 | 1 | 28,0 | 21,3 | -7 | 54,0 | 51,5 | -2 | 12,0 | 4,3 | -8 | 138 | 122 | -16 |
| **21** | 6,87 | 7,02 | 0,15 | 28,3 | 30,7 | 2,36 | 122,0 | 100,2 | -22 | 60,0 | 61,1 | 1 | 69,0 | 65,8 | -3 | 28,0 | 7,0 | -21 | 279 | 234 | -45 |
| **22** | 4,57 | 4,94 | 0,37 | 30,1 | 19,8 | -10,34 | 50,0 | 38,1 | -12 | 24,0 | 13,8 | -10 | 47,0 | 34,7 | -12 | 18,0 | 13,2 | -5 | 139 | 100 | -39 |
| **23** | 4,77 | 5,94 | 1,17 | 29,3 | 21,8 | -7,54 | 72,0 | 42,3 | -30 | 34,0 | 23,4 | -11 | 51,0 | 52,3 | 1 | 15,0 | 7,8 | -7 | 172 | 126 | -46 |
| **24** | 5,00 | 6,07 | 1,07 | 25,8 | 19,1 | -6,73 | 70,0 | 43,3 | -27 | 32,0 | 17,5 | -15 | 44,0 | 42,2 | -2 | 24,0 | 13,3 | -11 | 170 | 116 | -54 |
| **25** | 4,97 | 6,61 | 1,64 | 35,4 | 35,9 | 0,55 | 86,0 | 94,9 | 9 | 48,0 | 59,6 | 12 | 84,0 | 72,6 | -11 | 17,0 | 13,4 | -4 | 235 | 241 | 5 |
| **27** | 5,58 | 6,50 | 0,92 | 22,9 | 20,4 | -2,53 | 78,0 | 43,0 | -35 | 48,0 | 28,8 | -19 | 50,0 | 46,2 | -4 | 11,0 | 5,0 | -6 | 187 | 123 | -64 |
| **30** | 5,30 | 6,49 | 1,19 | 27,5 | 15,9 | -11,60 | 72,0 | 33,5 | -38 | 26,0 | 16,8 | -9 | 44,0 | 77,3 | 33 | 63,0 | 3,0 | -60 | 205 | 131 | -74 |
| **31** | 4,87 | 6,30 | 1,43 | 23,1 | 17,1 | -6,08 | 58,0 | 17,0 | -41 | 28,0 | 12,3 | -16 | 49,0 | 47,7 | -1 | 12,0 | 2,3 | -10 | 147 | 79 | -68 |
| **32** | 6,53 | 6,92 | 0,39 | 24,2 | 26,9 | 2,67 | 88,0 | 40,6 | -47 | 60,0 | 46,2 | -14 | 47,0 | 51,1 | 4 | 14,0 | 14,2 | 0 | 209 | 152 | -57 |
| **33** | 4,98 | 6,02 | 1,04 | 25,6 | 20,5 | -5,13 | 64,0 | 31,5 | -32 | 42,0 | 24,0 | -18 | 45,0 | 42,1 | -3 | 9,0 | 3,5 | -6 | 160 | 101 | -59 |
| **34** | 5,01 | 6,16 | 1,15 | 21,2 | 16,6 | -4,64 | 54,0 | 14,0 | -40 | 28,0 | 12,0 | -16 | 51,0 | 48,9 | -2 | 9,0 | 2,7 | -6 | 142 | 78 | -64 |
| **35** | 5,32 | 6,36 | 1,04 | 20,3 | 22,7 | 2,37 | 62,0 | 21,0 | -41 | 44,0 | 23,9 | -20 | 50,0 | 58,7 | 9 | 9,0 | 14,8 | 6 | 165 | 118 | -47 |
| **36** | 4,82 | 6,19 | 1,37 | 24,3 | 28,2 | 3,87 | 50,0 | 37,3 | -13 | 24,0 | 19,1 | -5 | 54,0 | 149,5 | 95 | 12,0 | 14,9 | 3 | 140 | 221 | 81 |
| **37** | 6,82 | 6,94 | 0,12 | 21,0 | 25,5 | 4,47 | 132,0 | 86,9 | -45 | 28,0 | 20,3 | -8 | 32,0 | 37,2 | 5 | 5,0 | 1,4 | -4 | 197 | 146 | -51 |
| **38** | 7,45 | 7,36 | -0,09 | 41,9 | 61,1 | 19,25 | 314,0 | 324,8 | 11 | 62,0 | 74,0 | 12 | 46,0 | 55,2 | 9 | 11,0 | 6,6 | -4 | 433 | 461 | 28 |
| | | | | µS/cm | µS/cm | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | |

# *ANNEXE III*

| JPP | $H^+_{mars}$ 89 | $H^+_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Al^{2+}_{mars}$ 89 | $Al^{2+}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $SO_4^{2-}{}_{mars}$ 89 | $SO_4^{2-}{}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $NO_3^-{}_{mars}$ 89 | $NO_3^-{}_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Cl_{mars}$ 89 | $Cl_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $\Sigma Aaf_{mars}$ 89 | $\Sigma Aaf_{mai}$ 04 | Δ 04-89 | $Si_{mars}$ 89 | $Si_{mai}$ 04 | Δ 04-89 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 13,80 | 0,48 | -13 | 22,00 | 3,80 | -18 | 405,81 | 330,94 | -75 | 117,47 | 53,58 | -64 | 261,94 | 309,89 | 48 | 785 | 694 | -91 | 106,00 | 110,22 | 4 |
| **3** | 0,62 | | | 2,00 | | | 211,90 | | | 95,59 | | | 75,98 | | | 383 | | | 104,00 | | |
| **4** | 22,39 | 1,66 | -21 | 40,00 | 6,71 | -33 | 183,91 | 172,24 | -12 | 100,20 | 35,84 | -64 | 69,98 | 74,20 | 4 | 354 | 282 | -72 | 67,00 | 66,18 | -1 |
| **5** | 1,70 | 0,35 | -1 | 2,00 | 0,00 | -2 | 207,90 | 189,89 | -18 | 73,71 | 103,44 | 30 | 87,98 | 89,35 | 1 | 370 | 383 | 13 | 93,00 | 102,92 | 10 |
| **6** | 1,05 | 1,00 | 0 | 2,00 | 0,00 | -2 | 207,90 | 210,48 | 3 | 76,01 | 73,26 | -3 | 66,98 | 88,69 | 22 | 351 | 372 | 22 | 97,00 | 100,50 | 3 |
| **7** | 8,51 | | | 16,00 | | | 213,90 | | | 69,10 | | | 68,98 | | | 352 | | | 93,00 | | |
| **8** | 0,11 | 0,10 | 0 | 2,00 | 0,00 | -2 | 183,91 | 133,25 | -51 | 124,38 | 27,80 | -97 | 89,98 | 102,34 | 12 | 398 | 432 | 34 | 111,00 | 111,25 | 0 |
| **9** | 0,05 | 0,04 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 145,93 | 157,39 | 11 | 132,44 | 75,55 | -57 | 65,99 | 68,56 | 3 | 344 | 302 | -43 | 130,00 | 137,13 | 7 |
| **10** | 13,80 | 0,07 | -14 | 64,00 | 0,00 | -64 | 159,92 | 113,04 | -47 | 105,95 | 83,58 | -22 | 51,99 | 52,93 | 1 | 318 | 250 | -68 | 71,00 | 99,07 | 28 |
| **11** | 0,13 | 0,32 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 149,93 | 121,08 | -29 | 111,71 | 62,03 | -50 | 53,99 | 54,86 | 1 | 316 | 238 | -78 | 82,00 | 82,56 | 1 |
| **12** | 0,23 | 0,20 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 179,91 | 224,33 | 44 | 73,71 | 33,30 | -40 | 59,99 | 52,05 | -8 | 314 | 310 | -4 | 125,00 | 152,23 | 27 |
| **13** | 0,39 | 0,30 | 0 | 4,00 | 0,62 | -3 | 213,90 | 150,96 | -63 | 57,58 | 28,65 | -29 | 53,99 | 43,55 | -10 | 325 | 223 | -102 | 130,00 | 129,16 | -1 |
| **14** | 0,19 | 0,15 | 0 | 2,00 | 2,71 | 1 | 67,97 | 52,87 | -15 | 16,12 | 4,56 | -12 | 43,99 | 28,94 | -15 | 128 | 86 | -42 | 130,00 | 126,66 | -3 |
| **15** | 0,62 | 0,22 | 0 | 10,00 | 3,18 | -7 | 113,95 | 86,21 | -28 | 66,80 | 35,84 | -31 | 115,97 | 118,91 | 3 | 297 | 241 | -56 | 134,00 | 147,21 | 13 |
| **16** | 2,51 | 0,26 | -2 | 20,00 | 8,49 | -12 | 121,94 | 81,47 | -40 | 51,83 | 14,71 | -37 | 56,99 | 58,88 | 2 | 231 | 155 | -76 | 121,00 | 131,22 | 10 |
| **17** | 1,10 | 0,43 | -1 | 4,00 | 0,27 | -4 | 197,91 | 148,78 | -49 | 46,07 | 61,18 | 15 | 59,99 | 68,91 | 9 | 304 | 279 | -25 | 138,00 | 150,05 | 12 |
| **18** | 37,15 | 10,00 | -27 | 42,00 | 19,09 | -23 | 121,94 | 85,71 | -36 | 35,70 | 2,03 | -34 | 51,99 | 44,44 | -8 | 210 | 132 | -77 | 93,00 | 99,57 | 7 |
| **21** | 0,13 | 0,10 | 0 | 0,00 | 4,85 | 5 | 91,96 | 49,44 | -43 | 3,46 | 0,00 | -3 | 36,99 | 6,25 | -31 | 132 | 56 | -77 | 119,00 | 115,27 | -4 |
| **22** | 26,92 | 11,48 | -15 | 60,00 | 17,92 | -42 | 117,94 | 63,19 | -55 | 62,19 | 15,55 | -47 | 52,99 | 35,83 | -17 | 233 | 115 | -119 | 87,00 | 76,22 | -11 |
| **23** | 16,98 | 1,15 | -16 | 38,00 | 8,74 | -29 | 117,94 | 63,38 | -55 | 67,95 | 26,96 | -41 | 50,99 | 47,82 | -3 | 237 | 138 | -99 | 92,00 | 98,97 | 7 |
| **24** | 10,00 | 0,85 | -9 | 28,00 | 7,14 | -21 | 101,95 | 62,28 | -40 | 61,04 | 11,32 | -50 | 47,99 | 37,10 | -11 | 211 | 111 | -100 | 83,00 | 90,92 | 8 |
| **25** | 10,72 | 0,25 | -10 | 46,00 | 0,64 | -45 | 141,93 | 126,26 | -16 | 67,95 | 44,28 | -24 | 91,98 | 53,81 | -38 | 302 | 224 | -78 | 99,00 | 136,74 | 38 |
| **27** | 2,63 | 0,32 | -2 | 12,00 | 1,56 | -10 | 89,96 | 66,75 | -23 | 63,34 | 7,95 | -55 | 39,99 | 45,51 | 6 | 193 | 120 | -73 | 83,00 | 92,95 | 10 |
| **30** | 5,01 | 0,32 | -5 | 12,00 | 4,03 | -8 | 79,96 | 47,11 | -33 | 44,92 | 0,00 | -45 | 101,98 | 51,00 | -51 | 227 | 98 | -129 | 75,00 | 83,80 | 9 |
| **31** | 13,49 | 0,50 | -13 | 28,00 | 8,09 | -20 | 81,96 | 56,23 | -26 | 59,89 | 1,19 | -59 | 43,99 | 35,65 | -8 | 186 | 93 | -93 | 77,00 | 89,18 | 12 |
| **32** | 0,30 | 0,12 | 0 | 4,00 | 0,16 | -4 | 93,96 | 69,24 | -25 | 48,37 | 4,56 | -44 | 39,99 | 33,48 | -7 | 182 | 107 | -75 | 91,00 | 112,46 | 21 |
| **33** | 10,47 | 0,95 | -10 | 38,00 | 7,11 | -31 | 97,95 | 66,31 | -32 | 67,95 | 15,55 | -52 | 46,99 | 36,01 | -11 | 213 | 118 | -95 | 74,00 | 81,52 | 8 |
| **34** | 9,77 | 0,69 | -9 | 22,00 | 6,50 | -15 | 77,96 | 55,39 | -23 | 54,13 | 1,19 | -53 | 37,99 | 27,66 | -10 | 170 | 84 | -86 | 85,00 | 97,26 | 12 |
| **35** | 4,79 | 0,44 | -4 | 10,00 | 6,77 | -3 | 79,96 | 55,25 | -25 | 46,07 | 0,00 | -46 | 41,99 | 38,18 | -4 | 168 | 93 | -75 | 78,00 | 81,60 | 4 |
| **36** | 15,14 | 0,65 | -14 | 46,00 | 8,46 | -38 | 99,95 | 81,72 | -18 | 52,98 | 7,95 | -45 | 47,99 | 95,65 | 48 | 201 | 185 | -16 | 96,00 | 102,81 | 7 |
| **37** | 0,15 | 0,11 | 0 | 2,00 | 0,59 | -1 | 67,97 | 37,92 | -30 | 1,15 | 0,00 | -1 | 37,99 | 39,08 | 1 | 107 | 77 | -30 | 46,00 | 48,95 | 3 |
| **38** | 0,04 | 0,04 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 75,96 | 68,18 | -8 | 48,37 | 23,58 | -25 | 35,99 | 28,86 | -7 | 160 | 121 | -40 | 71,00 | 71,56 | 1 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu mol.L^{-1}$ | $\mu mol.L^{-1}$ | $\mu mol.L^{-1}$ |

| FG | $pH_{oct}$ 95 | $pH_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Ca^{2+}{}_{oct}$ 95 | $Ca^{2+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Mg^{2+}{}_{oct}$ 95 | $Mg^{2+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Na^{+}{}_{oct}$ 95 | $Na^{+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $K^{+}{}_{oct}$ 95 | $K^{+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $\Sigma Bases_{oct}$ 95 | $\Sigma Bases_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $H^{+}{}_{oct}$ 95 | $H^{+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Al^{2+}{}_{oct}$ 95 | $Al^{2+}{}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V1** | 6,87 | 6,33 | -0,54 | 145,2 | 86,0 | -59 | 122,6 | 84,9 | -38 | 39,1 | 48,8 | 10 | 12,8 | 8,7 | -4 | 320 | 228 | -91 | 0,13 | 0,47 | 0,34 | 4,8 | 1,0 | -4 |
| **V11** | 4,80 | 4,92 | 0,12 | 31,2 | 25,6 | -6 | 17,3 | 11,0 | -6 | 47,8 | 34,2 | -14 | 2,6 | 0,0 | -3 | 99 | 71 | -28 | 15,85 | 12,05 | -3,80 | 18,1 | 21,9 | 4 |
| **V118** | 6,65 | 6,40 | -0,25 | 128,2 | 104,2 | -24 | 28,1 | 27,3 | -1 | 34,8 | 31,7 | -3 | 2,6 | 0,0 | -3 | 194 | 163 | -30 | 0,22 | 0,40 | 0,17 | 5,5 | 3,8 | -2 |
| **V12** | 5,30 | 5,52 | 0,22 | 30,2 | 35,1 | 5 | 17,4 | 14,0 | -3 | 56,5 | 41,8 | -15 | 2,6 | 0,0 | -3 | 107 | 91 | -16 | 5,01 | 2,99 | -2,03 | 12,7 | 12,3 | 0 |
| **V120** | 6,05 | 6,00 | -0,05 | 79,8 | 42,6 | -37 | 50,6 | 28,9 | -22 | 65,2 | 41,2 | -24 | 17,9 | 1,9 | -16 | 214 | 115 | -99 | 0,89 | 1,00 | 0,11 | 6,1 | 9,3 | 3 |
| **V13** | 5,70 | 5,67 | -0,03 | 47,7 | 40,4 | -7 | 24,2 | 21,5 | -3 | 60,9 | 56,4 | -4 | 5,1 | 3,4 | -2 | 138 | 122 | -16 | 2,00 | 2,16 | 0,16 | 13,6 | 10,0 | -4 |
| **V145** | 6,25 | 5,99 | -0,26 | 86,8 | 59,3 | -28 | 83,1 | 64,8 | -18 | 43,5 | 35,5 | -8 | 17,9 | 15,1 | -3 | 231 | 175 | -57 | 0,56 | 1,02 | 0,46 | 1,7 | 5,4 | 4 |
| **V15** | 5,32 | 5,34 | 0,02 | 31,2 | 28,2 | -3 | 21,2 | 14,5 | -7 | 60,9 | 52,5 | -8 | 2,6 | 2,5 | 0 | 116 | 98 | -18 | 4,79 | 4,56 | -0,23 | 12,8 | 16,5 | 4 |
| **V16** | 4,63 | 5,44 | 0,81 | 17,8 | 55,0 | 37 | 13,7 | 33,7 | 20 | 47,8 | 43,4 | -4 | 1,3 | 2,7 | 1 | 81 | 135 | 54 | 23,44 | 3,64 | -19,80 | 37,3 | 17,6 | -20 |
| **V16-2** | 5,39 | 5,81 | 0,42 | 37,5 | 57,0 | 20 | 25,7 | 34,9 | 9 | 60,9 | 56,4 | -5 | 2,6 | 3,7 | 1 | 127 | 152 | 25 | 4,07 | 1,56 | -2,51 | 11,3 | 10,1 | -1 |
| **V165-2** | 4,68 | 4,86 | 0,18 | 26,7 | 38,9 | 12 | 14,4 | 12,7 | -2 | 56,5 | 47,2 | -9 | 2,6 | 1,1 | -1 | 100 | 100 | 0 | 20,89 | 13,65 | -7,25 | 33,2 | 25,2 | -8 |
| **V166** | 4,60 | 4,81 | 0,21 | 18,7 | 16,8 | -2 | 11,1 | 8,9 | -2 | 52,2 | 47,5 | -5 | 2,6 | 0,0 | -3 | 85 | 73 | -11 | 25,12 | 15,46 | -9,66 | 34,4 | 34,7 | 0 |
| **V167** | 5,13 | 5,12 | -0,01 | 45,0 | 42,8 | -2 | 24,4 | 25,4 | 1 | 52,2 | 37,2 | -15 | 2,6 | 1,1 | -1 | 124 | 106 | -18 | 7,41 | 7,51 | 0,09 | 17,7 | 12,8 | -5 |
| **V168-2** | 5,18 | 5,06 | -0,12 | 55,9 | 37,1 | -19 | 21,8 | 15,0 | -7 | 56,5 | 51,3 | -5 | 5,1 | 1,7 | -3 | 139 | 105 | -34 | 6,61 | 8,72 | 2,11 | 25,8 | 8,7 | -17 |
| **V168-3** | 4,48 | 4,62 | 0,14 | 19,8 | 20,1 | 0 | 12,2 | 10,6 | -2 | 43,5 | 38,9 | -5 | 2,6 | 0,0 | -3 | 78 | 70 | -8 | 33,11 | 24,20 | -8,91 | 34,4 | 31,8 | -3 |
| **V172** | 4,56 | 4,74 | 0,18 | 11,8 | 6,7 | -5 | 9,0 | 6,5 | -2 | 52,2 | 40,0 | -12 | 2,6 | 0,0 | -3 | 76 | 53 | -22 | 27,54 | 18,40 | -9,14 | 38,9 | 29,9 | -9 |
| **V173** | 5,27 | 5,20 | -0,07 | 24,6 | 22,5 | -2 | 9,7 | 10,0 | 0 | 47,8 | 43,4 | -4 | 2,6 | 2,3 | 0 | 85 | 78 | -7 | 5,37 | 6,30 | 0,93 | 13,4 | 11,4 | -2 |
| **V174** | 4,86 | 5,09 | 0,23 | 25,9 | 28,1 | 2 | 13,7 | 13,3 | 0 | 52,2 | 46,7 | -5 | 2,6 | 0,6 | -2 | 94 | 89 | -6 | 13,80 | 8,09 | -5,72 | 26,0 | 16,4 | -10 |
| **V18** | 6,10 | 5,78 | -0,32 | 115,3 | 67,7 | -48 | 77,5 | 47,7 | -30 | 56,5 | 59,4 | 3 | 7,7 | 4,5 | -3 | 257 | 179 | -78 | 0,79 | 1,64 | 0,85 | 2,9 | 13,5 | 11 |
| **V185** | 6,36 | 5,90 | -0,46 | 72,9 | 46,5 | -26 | 58,2 | 43,8 | -14 | 60,9 | 45,6 | -15 | 7,7 | 2,2 | -5 | 200 | 138 | -61 | 0,44 | 1,25 | 0,81 | 12,7 | 17,0 | 4 |
| **V186** | 6,60 | 5,96 | -0,64 | 109,8 | 67,7 | -42 | 91,3 | 63,1 | -28 | 65,2 | 56,1 | -9 | 20,5 | 15,4 | -5 | 287 | 202 | -85 | 0,25 | 1,10 | 0,85 | 10,9 | 16,2 | 5 |
| **V188** | 6,34 | 6,28 | -0,06 | 73,9 | 47,0 | -27 | 48,5 | 32,6 | -16 | 60,9 | 50,5 | -10 | 5,1 | 3,4 | -2 | 188 | 134 | -55 | 0,46 | 0,52 | 0,06 | 3,0 | 0,6 | -2 |
| **V194** | 6,49 | 6,49 | 0,00 | 208,6 | 154,8 | -54 | 91,3 | 69,6 | -22 | 369,7 | 332,1 | -38 | 10,2 | 13,3 | 3 | 680 | 570 | -110 | 0,32 | 0,33 | 0,00 | 4,8 | 2,2 | -3 |
| **V198** | 6,20 | 6,12 | -0,08 | 87,8 | 49,9 | -38 | 53,1 | 32,4 | -21 | 47,8 | 37,7 | -10 | 10,2 | 2,6 | -8 | 199 | 123 | -76 | 0,63 | 0,76 | 0,13 | 11,4 | 7,7 | -4 |
| **V200** | 6,39 | 6,20 | -0,19 | 86,8 | 62,2 | -25 | 51,3 | 36,7 | -15 | 56,5 | 45,5 | -11 | 7,7 | 1,6 | -6 | 202 | 146 | -56 | 0,41 | 0,64 | 0,23 | 5,0 | 1,5 | -3 |
| **V201** | 5,71 | 5,80 | 0,09 | 45,3 | 38,2 | -7 | 37,2 | 26,7 | -10 | 47,8 | 38,7 | -9 | 7,7 | 6,2 | -1 | 138 | 110 | -28 | 1,95 | 1,60 | -0,35 | 5,1 | 0,6 | -5 |
| **V202** | 5,88 | 6,13 | 0,25 | 55,9 | 83,1 | 27 | 45,9 | 46,0 | 0 | 43,5 | 36,3 | -7 | 10,2 | 14,8 | 5 | 156 | 180 | 25 | 1,32 | 0,74 | -0,58 | 3,9 | 0,6 | -3 |
| **V203** | 6,42 | 6,28 | -0,14 | 105,3 | 48,0 | -57 | 56,5 | 32,3 | -24 | 47,8 | 52,9 | 5 | 12,8 | 12,9 | 0 | 222 | 146 | -76 | 0,38 | 0,52 | 0,14 | 1,6 | 2,0 | 0 |
| **V204** | 6,59 | 6,35 | -0,24 | 79,8 | 59,4 | -20 | 46,2 | 66,5 | 20 | 69,6 | 36,5 | -33 | 12,8 | 3,4 | -9 | 208 | 166 | -43 | 0,26 | 0,45 | 0,19 | 4,6 | 0,6 | -4 |
| **V205** | 6,59 | 6,34 | -0,25 | 84,3 | 71,9 | -12 | 102,8 | 55,6 | -47 | 52,2 | 43,1 | -9 | 10,2 | 7,5 | -3 | 250 | 178 | -72 | 0,26 | 0,46 | 0,20 | 2,0 | 0,6 | -1 |
| **V206** | 6,60 | 6,24 | -0,36 | 111,3 | 57,0 | -54 | 82,1 | 54,3 | -28 | 52,2 | 41,5 | -11 | 10,2 | 13,7 | 4 | 256 | 167 | -89 | 0,25 | 0,58 | 0,33 | 2,0 | 5,9 | 4 |
| | | | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | |



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

| FG | $pH_{oct}$ 95 | $pH_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Ca^{2+}_{oct}$ 95 | $Ca^{2+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Mg^{2+}_{oct}$ 95 | $Mg^{2+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Na^{+}_{oct}$ 95 | $Na^{+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $K^{+}_{oct}$ 95 | $K^{+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $\Sigma Bases_{oct}$ 95 | $\Sigma Bases_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $H^{+}_{oct}$ 95 | $H^{+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 | $Al^{2+}_{oct}$ 95 | $Al^{2+}_{déc}$ 04 | Δ 04-95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V207** | 6,54 | 6,16 | -0,38 | 93,3 | 48,7 | -45 | 80,5 | 31,9 | -49 | 52,2 | 41,9 | -10 | 10,2 | 2,7 | -8 | 236 | 125 | -111 | 0,29 | 0,69 | 0,40 | 3,4 | 16,7 | 13 |
| **V208** | 6,54 | 5,98 | -0,56 | 82,8 | 56,2 | -27 | 48,5 | 44,6 | -4 | 60,9 | 42,2 | -19 | 7,7 | 3,6 | -4 | 200 | 147 | -53 | 0,29 | 1,05 | 0,76 | 7,8 | 2,5 | -5 |
| **V211** | 6,45 | 6,26 | -0,19 | 71,4 | 39,2 | -32 | 46,2 | 32,1 | -14 | 60,9 | 50,4 | -10 | 10,2 | 5,9 | -4 | 189 | 128 | -61 | 0,35 | 0,55 | 0,19 | 5,6 | 10,7 | 5 |
| **V215** | 6,22 | 5,93 | -0,29 | 59,4 | 116,9 | 58 | 44,8 | 31,4 | -13 | 60,9 | 33,4 | -27 | 5,1 | 0,0 | -5 | 170 | 182 | 12 | 0,60 | 1,19 | 0,59 | 14,2 | 0,6 | -14 |
| **V216** | 7,00 | 6,42 | -0,58 | 165,2 | 115,5 | -50 | 34,1 | 91,1 | 57 | 43,5 | 85,2 | 42 | 2,6 | 3,1 | 1 | 245 | 295 | 50 | 0,10 | 0,38 | 0,28 | 5,3 | 0,6 | -5 |
| **V22** | 6,50 | 6,38 | -0,12 | 136,2 | 33,1 | -103 | 130,8 | 20,1 | -111 | 65,2 | 45,5 | -20 | 7,7 | 1,0 | -7 | 340 | 100 | -240 | 0,32 | 0,42 | 0,10 | 1,9 | 7,5 | 6 |
| **V24** | 5,20 | 5,47 | 0,27 | 40,9 | 51,5 | 11 | 21,3 | 21,0 | 0 | 60,9 | 47,5 | -13 | 5,1 | 3,1 | -2 | 128 | 123 | -5 | 6,31 | 3,38 | -2,93 | 12,1 | 10,6 | -1 |
| **V281** | 6,01 | 5,80 | -0,21 | 74,4 | 49,4 | -25 | 29,7 | 20,2 | -9 | 69,6 | 51,3 | -18 | 10,2 | 5,6 | -5 | 184 | 127 | -57 | 0,98 | 1,60 | 0,62 | 11,0 | 10,9 | 0 |
| **V281-2** | 5,51 | 5,42 | -0,09 | 73,9 | 55,0 | -19 | 24,7 | 21,5 | -3 | 65,2 | 49,8 | -15 | 10,2 | 13,1 | 3 | 174 | 139 | -35 | 3,09 | 3,83 | 0,74 | 16,9 | 0,8 | -16 |
| **V282** | 6,18 | 5,91 | -0,27 | 92,8 | 41,2 | -52 | 36,4 | 12,1 | -24 | 73,9 | 48,7 | -25 | 12,8 | 5,9 | -7 | 216 | 108 | -108 | 0,66 | 1,22 | 0,56 | 4,1 | 6,1 | 2 |
| **V283** | 5,95 | 5,76 | -0,19 | 70,4 | 48,7 | -22 | 20,7 | 13,0 | -8 | 60,9 | 44,9 | -16 | 10,2 | 4,0 | -6 | 162 | 111 | -52 | 1,12 | 1,73 | 0,60 | 7,8 | 11,0 | 3 |
| **V284** | 5,51 | 5,76 | 0,25 | 55,9 | 77,0 | 21 | 17,9 | 29,2 | 11 | 56,5 | 60,5 | 4 | 7,7 | 8,9 | 1 | 138 | 176 | 38 | 3,09 | 1,73 | -1,36 | 12,6 | 21,6 | 9 |
| **V287** | 4,98 | 5,01 | 0,03 | 54,4 | 43,9 | -10 | 25,1 | 20,0 | -5 | 69,6 | 62,9 | -7 | 7,7 | 1,7 | -6 | 157 | 129 | -28 | 10,47 | 9,87 | -0,60 | 19,5 | 0,6 | -19 |
| **V294** | 6,60 | 6,28 | -0,32 | 45,3 | 71,4 | 26 | 21,6 | 48,9 | 27 | 73,9 | 81,9 | 8 | 5,1 | 7,3 | 2 | 146 | 210 | 64 | 0,25 | 0,52 | 0,27 | 8,6 | 0,6 | -8 |
| **V297** | 6,78 | 6,43 | -0,35 | 85,8 | 40,5 | -45 | 46,0 | 23,0 | -23 | 100,0 | 48,7 | -51 | 12,8 | 1,1 | -12 | 245 | 113 | -131 | 0,17 | 0,37 | 0,20 | 10,1 | 9,8 | 0 |
| **V3** | 5,82 | 5,78 | -0,04 | 43,5 | 34,3 | -9 | 26,5 | 14,3 | -12 | 60,9 | 37,3 | -24 | 2,6 | 0,0 | -3 | 133 | 86 | -48 | 1,51 | 1,64 | 0,13 | 9,5 | 8,4 | -1 |
| **V300-2** | 6,64 | 4,93 | -1,71 | 75,8 | 21,1 | -55 | 38,5 | 12,3 | -26 | 78,3 | 43,5 | -35 | 5,1 | 0,0 | -5 | 198 | 77 | -121 | 0,23 | 11,75 | 11,52 | 15,1 | 4,9 | -10 |
| **V301-2** | 6,25 | 5,75 | -0,50 | 51,9 | 46,1 | -6 | 30,4 | 31,3 | 1 | 73,9 | 66,8 | -7 | 5,1 | 3,0 | -2 | 161 | 147 | -14 | 0,56 | 1,77 | 1,21 | 17,1 | 0,6 | -16 |
| **V303** | 6,30 | 6,49 | 0,19 | 73,4 | 71,6 | -2 | 41,9 | 46,1 | 4 | 82,6 | 82,0 | -1 | 7,7 | 4,9 | -3 | 206 | 205 | -1 | 0,50 | 0,33 | -0,18 | 12,6 | 0,6 | -12 |
| **V303-2** | 6,60 | 6,48 | -0,12 | 78,3 | 64,7 | -14 | 45,2 | 36,9 | -8 | 95,7 | 51,3 | -44 | 10,2 | 2,5 | -8 | 230 | 155 | -74 | 0,25 | 0,33 | 0,08 | 13,3 | 0,6 | -13 |
| **V304** | 6,32 | 5,99 | -0,33 | 116,8 | 87,2 | -30 | 64,8 | 36,5 | -28 | 73,9 | 82,0 | 8 | 10,2 | 16,6 | 6 | 266 | 222 | -43 | 0,48 | 1,02 | 0,54 | 14,5 | 0,7 | -14 |
| **V307** | 6,36 | 6,04 | -0,32 | 115,8 | 66,6 | -49 | 46,3 | 29,2 | -17 | 108,7 | 70,0 | -39 | 20,5 | 4,8 | -16 | 291 | 171 | -121 | 0,44 | 0,90 | 0,47 | 14,8 | 9,4 | -5 |
| **V309** | 4,83 | 5,29 | 0,46 | 80,8 | 36,7 | -44 | 40,7 | 27,3 | -13 | 91,3 | 34,7 | -57 | 12,8 | 2,5 | -10 | 226 | 101 | -125 | 14,79 | 5,16 | -9,63 | 28,6 | 0,6 | -28 |
| **V33** | 4,55 | 4,56 | 0,01 | 23,7 | 33,5 | 10 | 17,0 | 14,4 | -3 | 43,5 | 34,5 | -9 | 5,1 | 3,0 | -2 | 89 | 85 | -4 | 28,18 | 27,42 | -0,77 | 28,0 | 23,4 | -5 |
| **V34** | 4,67 | 4,93 | 0,26 | 54,4 | 39,3 | -15 | 19,5 | 14,3 | -5 | 52,2 | 42,3 | -10 | 5,1 | 3,4 | -2 | 131 | 99 | -32 | 21,38 | 11,75 | -9,63 | 25,4 | 22,8 | -3 |
| **V37** | 5,62 | 5,37 | -0,25 | 40,6 | 27,9 | -13 | 26,4 | 18,7 | -8 | 60,9 | 45,3 | -16 | 2,6 | 2,2 | 0 | 130 | 94 | -36 | 2,40 | 4,23 | 1,83 | 10,9 | 10,4 | 0 |
| **V38** | 6,19 | 5,58 | -0,61 | 70,9 | 62,6 | -8 | 43,6 | 39,6 | -4 | 60,9 | 60,8 | 0 | 5,1 | 3,6 | -1 | 180 | 167 | -14 | 0,65 | 2,64 | 1,99 | 4,7 | 10,8 | 6 |
| **V44** | 5,56 | 4,98 | -0,58 | 53,9 | 30,3 | -24 | 29,1 | 14,4 | -15 | 39,1 | 34,9 | -4 | 2,6 | 1,6 | -1 | 125 | 81 | -44 | 2,75 | 10,38 | 7,62 | 10,0 | 12,6 | 3 |
| **V45** | 5,81 | 5,99 | 0,18 | 45,2 | 29,2 | -16 | 27,0 | 19,6 | -7 | 60,9 | 51,5 | -9 | 2,6 | 2,5 | 0 | 136 | 103 | -33 | 1,55 | 1,02 | -0,53 | 12,5 | 21,6 | 9 |
| **V46** | 5,26 | 5,59 | 0,33 | 43,0 | 32,1 | -11 | 21,1 | 16,2 | -5 | 52,2 | 38,7 | -13 | 2,6 | 0,0 | -3 | 119 | 87 | -32 | 5,50 | 2,57 | -2,92 | 15,2 | 8,7 | -6 |
| **V50** | 5,11 | 5,89 | 0,78 | 37,2 | 22,3 | -15 | 20,6 | 15,8 | -5 | 47,8 | 53,2 | 5 | 2,6 | 2,9 | 0 | 108 | 94 | -14 | 7,76 | 1,28 | -6,48 | 21,3 | 14,9 | -6 |
| | | | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

| FG | $SO_4^{2-}$ oct 95 | $SO_4^{2-}$ oct 03 | Δ 04-95 | $NO_3^-$ oct 95 | $NO_3^-$ déc 04 | Δ 04-95 | $Cl^-$ oct 95 | $Cl^-$ déc 04 | Δ 04-95 | ΣAaf oct 95 | ΣAaf déc 04 | Δ 04-95 | Si oct 95 | Si sept 04 | Δ 04-95 | $Fe^{2+}$ oct 95 | $Fe^{2+}$ déc 04 | Δ 04-95 | $Mn^{2+}$ oct 95 | $Mn^{2+}$ déc 04 | Δ 04-95 | COD oct 95 | COD déc 04 | Δ 04-95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V1** | 85,2 | 66,7 | -18 | 33,9 | 32,0 | -2 | 47,4 | 31,9 | -15 | 166 | 131 | -36 | 84,4 | 78,2 | -6 | 1,1 | 1,7 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 3,5 | |
| **V11** | 76,2 | 35,2 | -41 | 23,1 | 11,1 | -12 | 32,2 | 22,4 | -10 | 131 | 69 | -63 | 100,0 | 89,4 | -11 | 0,1 | 1,8 | 1,7 | 0,9 | 0,8 | -0,1 | | 4,1 | |
| **V118** | 61,8 | 33,9 | -28 | 32,9 | 45,0 | 12 | 23,7 | 28,0 | 4 | 118 | 107 | -12 | 49,8 | 58,5 | 9 | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | | 2,3 | |
| **V12** | 52,5 | 41,5 | -11 | 21,1 | 8,7 | -12 | 35,0 | 24,1 | -11 | 109 | 74 | -34 | 105,4 | 98,6 | -7 | 3,2 | 2,4 | -0,8 | 0,9 | 0,3 | -0,5 | 4,6 | 4,4 | -0,2 |
| **V120** | 121,8 | 50,3 | -72 | 32,9 | 16,5 | -16 | 47,1 | 31,0 | -16 | 202 | 98 | -104 | 117,5 | 96,3 | -21 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,2 | -0,4 | | 2,7 | |
| **V13** | 69,5 | 54,4 | -15 | 23,9 | 14,8 | -9 | 37,0 | 27,1 | -10 | 130 | 96 | -34 | 115,3 | 104,4 | -11 | 1,4 | 1,4 | 0,0 | 0,5 | 0,0 | -0,5 | | 3,3 | |
| **V145** | 87,0 | 58,4 | -29 | 40,0 | 31,6 | -8 | 33,0 | 34,8 | 2 | 160 | 125 | -35 | 64,1 | 75,0 | 11 | 0,6 | 1,3 | 0,8 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | | 2,6 | 2,6 |
| **V15** | 79,3 | 53,8 | -25 | 22,4 | 8,7 | -14 | 37,0 | 32,7 | -4 | 139 | 95 | -43 | 120,0 | 102,6 | -17 | 0,0 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,2 | -0,5 | 2,8 | 3,6 | 0,8 |
| **V16** | 85,8 | 69,2 | -17 | 26,1 | 27,9 | 2 | 35,8 | 43,3 | 8 | 148 | 140 | -7 | 89,7 | 84,1 | -6 | 0,0 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | 0,6 | -0,9 | 0,1 | 3,2 | 3,1 |
| **V16-2** | 85,8 | 74,5 | -11 | 25,8 | 17,7 | -8 | 35,3 | 57,0 | 22 | 147 | 149 | 2 | 98,6 | 100,8 | 2 | 0,0 | 0,4 | 0,4 | 1,0 | 0,3 | -0,7 | | 2,2 | |
| **V165-2** | 83,1 | 68,9 | -14 | 29,7 | 13,2 | -16 | 34,4 | 36,3 | 2 | 147 | 118 | -29 | 97,5 | 104,9 | 7 | 1,1 | 0,5 | -0,6 | 1,5 | 0,4 | -1,1 | | 2,0 | |
| **V166** | 80,4 | 52,1 | -28 | 14,8 | 10,3 | -5 | 33,3 | 33,6 | 0 | 128 | 96 | -32 | 97,2 | 103,7 | 7 | 1,8 | 0,7 | -1,1 | 0,9 | 0,4 | -0,5 | | 3,2 | |
| **V167** | 92,6 | 60,1 | -33 | 21,8 | 16,5 | -5 | 35,5 | 31,0 | -5 | 150 | 108 | -42 | 86,5 | 85,2 | -1 | 0,6 | 0,2 | -0,5 | 2,4 | 0,6 | -1,7 | | 1,8 | |
| **V168-2** | 101,2 | 61,5 | -40 | 40,5 | 25,8 | -15 | 32,4 | 35,4 | 3 | 174 | 123 | -51 | 115,3 | 122,9 | 8 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | 1,5 | 0,7 | -0,8 | | 1,4 | |
| **V168-3** | 78,5 | 51,8 | -27 | 21,4 | 7,5 | -14 | 24,0 | 30,0 | 6 | 124 | 89 | -35 | 91,5 | 104,7 | 13 | 1,1 | 1,7 | 0,6 | 0,8 | 0,6 | -0,2 | | 3,5 | |
| **V172** | 86,2 | 50,1 | -36 | 13,2 | 3,4 | -10 | 32,2 | 27,5 | -5 | 132 | 81 | -51 | 95,1 | 102,8 | 8 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 0,4 | -0,5 | | 2,8 | |
| **V173** | 58,1 | 62,6 | 4 | 13,2 | 10,3 | -3 | 28,5 | 28,6 | 0 | 100 | 101 | 2 | 74,0 | 86,3 | 12 | 2,7 | 0,3 | -2,4 | 1,5 | 0,3 | -1,1 | | 1,2 | |
| **V174** | 80,2 | 56,2 | -24 | 21,1 | 17,3 | -4 | 34,4 | 119,4 | 85 | 136 | 193 | 57 | 73,3 | 89,8 | 16 | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,9 | 0,3 | -0,6 | | 1,9 | |
| **V18** | 86,4 | 54,9 | -32 | 114,7 | 52,4 | -62 | 5,8 | 45,1 | 39 | 207 | 152 | -54 | 70,1 | 74,0 | 4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | -0,2 | | 1,5 | |
| **V185** | 69,5 | 47,7 | -22 | 20,5 | 15,6 | -5 | 53,0 | 37,8 | -15 | 143 | 101 | -42 | 106,8 | 104,6 | -2 | 3,9 | 3,0 | -1,0 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | 2,5 | 5,7 | 3,2 |
| **V186** | 54,5 | 42,8 | -12 | 19,7 | 12,0 | -8 | 61,2 | 60,1 | -1 | 135 | 115 | -21 | 107,9 | 91,7 | -16 | 8,7 | 5,6 | -3,1 | 0,3 | 0,0 | -0,3 | 5,8 | 9,0 | 3,2 |
| **V188** | 73,5 | 54,6 | -19 | 41,3 | 22,2 | -19 | 36,4 | 34,9 | -1 | 151 | 112 | -39 | 94,3 | 96,4 | 2 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 1,8 | |
| **V194** | 80,6 | 65,8 | -15 | 38,5 | 29,9 | -9 | 426,5 | 440,1 | 14 | 546 | 536 | -10 | 104,0 | 109,8 | 6 | 0,7 | 0,6 | -0,1 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 1,7 | |
| **V198** | 53,7 | 39,6 | -14 | 28,2 | 12,4 | -16 | 43,7 | 19,8 | -24 | 126 | 72 | -54 | 77,6 | 79,3 | 2 | 6,8 | 0,5 | -6,4 | 0,7 | 0,0 | -0,7 | 2,5 | 1,9 | -0,6 |
| **V200** | 63,1 | 34,8 | -28 | 28,7 | 17,3 | -11 | 35,3 | 47,1 | 12 | 127 | 99 | -28 | 68,7 | 83,1 | 14 | 4,5 | 4,1 | -0,4 | 0,3 | 0,2 | -0,1 | | 2,1 | |
| **V201** | 65,4 | 42,6 | -23 | 33,7 | 25,8 | -8 | 30,2 | 30,7 | 1 | 129 | 99 | -30 | 76,9 | 73,1 | -4 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,0 | -0,4 | | 1,0 | |
| **V202** | 82,9 | 60,9 | -22 | 33,2 | 27,5 | -6 | 33,6 | 30,9 | -3 | 150 | 119 | -30 | 71,2 | 76,3 | 5 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | | 1,1 | |
| **V203** | 88,3 | 51,8 | -36 | 45,0 | 40,9 | -4 | 33,8 | 31,3 | -3 | 167 | 124 | -43 | 74,8 | 126,7 | 52 | 0,0 | 0,4 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 1,3 | |
| **V204** | 82,4 | 47,6 | -35 | 29,4 | 30,7 | 1 | 33,8 | 26,0 | -8 | 146 | 104 | -41 | 131,0 | 81,9 | -49 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | -0,2 | | 2,0 | |
| **V205** | 75,2 | 57,6 | -18 | 42,9 | 26,2 | -17 | 35,5 | 33,3 | -2 | 154 | 117 | -36 | 84,0 | 80,7 | -3 | 0,0 | 0,5 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 1,5 | |
| **V206** | 77,7 | 46,9 | -31 | 34,5 | 27,5 | -7 | 35,3 | 33,4 | -2 | 147 | 108 | -40 | 84,7 | 69,5 | -15 | 0,0 | 1,2 | 1,2 | 0,2 | 0,0 | -0,2 | | 1,7 | |
| | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µmol.L-1 | µmol.L-1 | µmol.L-1 | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | |

| FG | $SO_4^{2-}$ oct 95 | $SO_4^{2-}$ oct 03 | Δ 04-95 | $NO_3^-$ oct 95 | $NO_3^-$ déc 04 | Δ 04-95 | $Cl^-$ oct 95 | $Cl^-$ déc 04 | Δ 04-95 | ΣAaf oct 95 | ΣAaf déc 04 | Δ 04-95 | Si oct 95 | Si sept 04 | Δ 04-95 | $Fe^{2+}$ oct 95 | $Fe^{2+}$ déc 04 | Δ 04-95 | $Mn^{2+}$ oct 95 | $Mn^{2+}$ déc 04 | Δ 04-95 | COD oct 95 | COD déc 04 | Δ 04-95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V207** | 77,9 | 46,9 | -31 | 35,3 | 23,8 | -12 | 37,5 | 40,9 | 3 | 151 | 112 | -39 | 81,5 | 88,0 | 6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 4,1 | |
| **V208** | 73,1 | 54,2 | -19 | 18,2 | 9,5 | -9 | 42,0 | 29,7 | -12 | 133 | 93 | -40 | 94,3 | 89,1 | -5 | 0,0 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 1,3 | 2,7 | 1,5 |
| **V211** | 72,9 | 52,1 | -21 | 33,4 | 37,3 | 4 | 38,4 | 30,7 | -8 | 145 | 120 | -25 | 90,8 | 104,0 | 13 | 1,5 | 3,2 | 1,7 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 1,9 | |
| **V215** | 60,6 | 35,1 | -25 | 15,5 | 12,4 | -3 | 37,5 | 31,8 | -6 | 114 | 79 | -34 | 112,1 | 62,8 | -49 | 5,0 | 0,0 | -5,0 | 0,5 | 0,0 | -0,5 | 3,8 | 4,5 | 0,8 |
| **V216** | 63,7 | 61,8 | -2 | 32,1 | 32,4 | 0 | 30,7 | 30,0 | -1 | 127 | 124 | -2 | 58,7 | 76,6 | 18 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 2,6 | |
| **V22** | 98,3 | 53,3 | -45 | 56,3 | 50,3 | -6 | 68,0 | 95,0 | 27 | 223 | 199 | -24 | 73,7 | 110,3 | 37 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | | 2,0 | |
| **V24** | 83,3 | 49,4 | -34 | 31,0 | 14,8 | -16 | 37,0 | 25,1 | -12 | 151 | 89 | -62 | 102,5 | 127,6 | 25 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 0,9 | 0,2 | -0,7 | 0,1 | 2,1 | 2,0 |
| **V281** | 88,9 | 54,7 | -34 | 35,5 | 20,9 | -15 | 37,5 | 34,0 | -3 | 162 | 110 | -52 | 129,2 | 120,6 | -9 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | | 3,2 | |
| **V281-2** | 90,4 | 60,8 | -30 | 50,5 | 36,9 | -14 | 37,0 | 32,1 | -5 | 178 | 130 | -48 | 117,1 | 135,8 | 19 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,1 | -0,5 | | 1,8 | |
| **V282** | 109,1 | 48,8 | -60 | 35,3 | 20,9 | -14 | 45,7 | 34,2 | -12 | 190 | 104 | -86 | 138,5 | 127,9 | -11 | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 1,8 | |
| **V283** | 76,4 | 48,2 | -28 | 40,3 | 21,8 | -19 | 30,7 | 29,5 | -1 | 147 | 99 | -48 | 125,3 | 104,8 | -21 | 0,0 | 0,6 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 2,1 | |
| **V284** | 74,3 | 69,9 | -4 | 23,4 | 22,6 | -1 | 34,4 | 29,8 | -5 | 132 | 122 | -10 | 104,0 | 128,3 | 24 | 0,1 | 1,0 | 0,9 | 0,4 | 0,6 | 0,2 | | 2,7 | |
| **V287** | 108,7 | 28,5 | -80 | 29,4 | 74,8 | 45 | 40,1 | 42,1 | 2 | 178 | 145 | -33 | 128,5 | 101,6 | -27 | 0,9 | 0,0 | -0,9 | 0,8 | 0,0 | -0,8 | 0,2 | 1,8 | 1,6 |
| **V294** | 47,7 | 46,1 | -2 | 40,0 | 34,0 | -6 | 40,9 | 44,4 | 3 | 129 | 125 | -4 | 97,2 | 149,2 | 52 | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 0,9 | |
| **V297** | 55,2 | 57,9 | 3 | 25,8 | 34,8 | 9 | 44,6 | 38,2 | -6 | 126 | 131 | 5 | 167,3 | 109,1 | -58 | 0,1 | 0,8 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | 1,4 | |
| **V3** | 78,1 | 34,1 | -44 | 18,4 | 13,2 | -5 | 39,2 | 33,6 | -6 | 136 | 81 | -55 | 108,2 | 79,5 | -29 | 1,2 | 2,6 | 1,4 | 0,4 | 0,2 | -0,2 | | 2,8 | |
| **V300-2** | 54,1 | 25,5 | -29 | 12,9 | 9,9 | -3 | 27,4 | 26,5 | -1 | 94 | 62 | -33 | 161,6 | 117,9 | -44 | 12,2 | | -12,2 | 0,8 | 0,8 | 0,0 | 5,1 | 4,3 | -0,8 |
| **V301-2** | 46,8 | 29,4 | -17 | 14,2 | 4,6 | -10 | 28,8 | 16,2 | -13 | 90 | 50 | -40 | 130,7 | 136,9 | 6 | 17,2 | 0,9 | -16,3 | 1,4 | 0,2 | -1,2 | 7,5 | 9,2 | 1,7 |
| **V303** | 49,8 | 41,1 | -9 | 24,0 | 24,2 | 0 | 37,8 | 32,2 | -6 | 112 | 97 | -14 | 139,2 | 153,6 | 14 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,0 | -0,1 | | 1,6 | |
| **V303-2** | 64,1 | 75,5 | 11 | 26,6 | 18,9 | -8 | 46,8 | 34,6 | -12 | 138 | 129 | -9 | 155,2 | 143,9 | -11 | 0,5 | 0,1 | -0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | | 1,2 | |
| **V304** | 56,0 | 114,8 | 59 | 26,8 | 25,8 | -1 | 40,3 | 31,8 | -9 | 123 | 172 | 49 | 155,2 | 175,6 | 20 | 0,2 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | 0,0 | -0,2 | | 2,1 | |
| **V307** | 147,0 | 104,3 | -43 | 41,1 | 34,4 | -7 | 50,8 | 47,5 | -3 | 239 | 186 | -53 | 190,5 | 158,6 | -32 | 0,7 | 0,6 | -0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | | 1,9 | |
| **V309** | 144,5 | 41,0 | -104 | 32,1 | 18,1 | -14 | 55,8 | 50,8 | -5 | 232 | 110 | -123 | 172,7 | 75,5 | -97 | 2,9 | 0,0 | -2,9 | 1,9 | 0,2 | -1,8 | 1,9 | 2,8 | 0,9 |
| **V33** | 72,0 | 48,0 | -24 | 41,9 | 38,1 | -4 | 33,8 | 26,5 | -7 | 148 | 113 | -35 | 66,6 | 72,3 | 6 | 0,0 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,4 | -0,2 | 0,8 | 2,7 | 1,9 |
| **V34** | 65,8 | 43,1 | -23 | 72,9 | 51,6 | -21 | 44,0 | 28,0 | -16 | 183 | 123 | -60 | 90,1 | 93,5 | 3 | 0,0 | 0,6 | 0,6 | 2,5 | 1,0 | -1,5 | 0,3 | 2,6 | 2,3 |
| **V37** | 76,2 | 56,1 | -20 | 22,6 | 9,5 | -13 | 37,2 | 29,3 | -8 | 136 | 95 | -41 | 100,7 | 98,8 | -2 | 1,1 | 1,8 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | -0,3 | | 3,2 | |
| **V38** | 94,1 | 93,5 | -1 | 31,6 | 19,7 | -12 | 38,6 | 41,7 | 3 | 164 | 155 | -9 | 105,7 | 135,5 | 30 | 0,0 | 0,7 | 0,7 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | | 4,2 | |
| **V44** | 45,8 | 42,5 | -3 | 13,2 | 31,1 | 18 | 28,8 | 22,9 | -6 | 88 | 96 | 9 | 76,2 | 88,3 | 12 | 8,0 | 0,4 | -7,6 | 1,1 | 0,4 | -0,7 | 2,6 | 2,1 | -0,5 |
| **V45** | 67,2 | 52,9 | -14 | 24,8 | 16,9 | -8 | 37,5 | 24,4 | -13 | 130 | 94 | -36 | 118,2 | 113,8 | -4 | 1,5 | 1,0 | -0,5 | 0,4 | 0,0 | -0,4 | 2,1 | 3,1 | 1,1 |
| **V46** | 73,1 | 44,8 | -28 | 22,6 | 13,2 | -9 | 35,0 | 20,3 | -15 | 131 | 78 | -52 | 110,0 | 97,9 | -12 | 1,4 | 0,8 | -0,6 | 1,0 | 0,3 | -0,7 | 1,8 | 3,4 | 1,6 |
| **V50** | 60,6 | 46,0 | -15 | 15,0 | 9,1 | -6 | 34,7 | 31,0 | -4 | 110 | 86 | -24 | 102,9 | 95,6 | -7 | 2,5 | 1,7 | -0,8 | 0,8 | 0,3 | -0,5 | 2,5 | 3,6 | 1,1 |
| | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µmol.L-1 | µmol.L-1 | µmol.L-1 | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | | µeq.L$^{-1}$ | µeq.L$^{-1}$ | |

V38

| date | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ | $Al^{2+}$ | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| 18/01/99 | 73,3 | 28,6 | 108,7 | 10,7 | 5,32 |
| 24/02/99 | 73,9 | 28,2 | 103,4 | 11,4 | 5,27 |
| 04/04/99 | 72,6 | 23,4 | 101,2 | 10,7 | 5,31 |
| 11/05/99 | 75,7 | 17,8 | 96,8 | 9,8 | 5,44 |
| 10/07/99 | 73,1 | 17,0 | 93,1 | 10,0 | 5,35 |
| 07/09/99 | 70,0 | 19,0 | 93,2 | 10,4 | 5,29 |
| 30/10/99 | 66,6 | 22,0 | 96,9 | 10,1 | 5,37 |
| 11/12/99 | 63,7 | 25,0 | 100,5 | 9,6 | 5,25 |
| 18/01/00 | 65,5 | 27,6 | 102,5 | 8,1 | 5,21 |
| 23/02/00 | 63,9 | 30,7 | 101,4 | 7,6 | 5,08 |
| 20/03/00 | 64,0 | 27,1 | 102,3 | 6,2 | 5,20 |
| 16/04/00 | 62,5 | 25,0 | 102,7 | 5,8 | 5,12 |
| 17/05/00 | 63,9 | 18,9 | 95,0 | 5,4 | 5,28 |
| 13/06/00 | 62,7 | 19,0 | 89,5 | 6,4 | 5,34 |
| 14/07/00 | 63,2 | 17,1 | 84,4 | 6,8 | 5,51 |
| 15/08/00 | 62,5 | 17,8 | 89,9 | 8,7 | 5,48 |
| 17/09/00 | 63,5 | 17,9 | 91,5 | 8,3 | 5,60 |
| 17/10/00 | 62,3 | 24,1 | 94,7 | 11,1 | 5,55 |
| 12/11/00 | 64,9 | 26,7 | 94,7 | 9,5 | 5,53 |
| 06/12/00 | 66,7 | 27,5 | 95,7 | 9,4 | 5,43 |
| 31/12/00 | 67,9 | 24,5 | 96,3 | 7,0 | 5,41 |
| 29/01/01 | 67,4 | 24,1 | 95,2 | 6,9 | 5,36 |
| 26/02/01 | 61,9 | 20,8 | 84,8 | 8,7 | 5,26 |
| 24/03/01 | 61,8 | 18,1 | 82,9 | 8,7 | 5,22 |
| 11/04/01 | 55,7 | 15,9 | 76,4 | 12,1 | 5,06 |
| 28/04/01 | 61,5 | 14,3 | 79,9 | 9,4 | 5,17 |
| 17/05/01 | 60,6 | 12,2 | 75,4 | 9,0 | 5,18 |
| 13/06/01 | 60,5 | 11,1 | 81,2 | 10,8 | 5,38 |
| 16/07/01 | 59,6 | 12,0 | 83,4 | 10,0 | 5,48 |
| 16/08/01 | 56,9 | 18,8 | 92,3 | 11,2 | 5,47 |
| 15/09/01 | 61,3 | 20,9 | 94,5 | 5,3 | 5,43 |
| 20/10/01 | 58,3 | 28,0 | 96,3 | 8,2 | 5,18 |
| 27/11/01 | 61,5 | 30,4 | 97,7 | 7,7 | 5,28 |
| 13/01/02 | 58,0 | 35,8 | 102,2 | 8,0 | 5,45 |
| 01/03/02 | 60,4 | 29,5 | 103,9 | 4,9 | 5,78 |
| 21/04/02 | 57,7 | 21,9 | 97,0 | 3,2 | 5,91 |
| 27/06/02 | 56,1 | 17,1 | 92,9 | 3,3 | 5,99 |
| 20/09/02 | 51,7 | 18,0 | 92,1 | 4,4 | 5,93 |
| 07/12/02 | 52,8 | 20,6 | 87,3 | 6,1 | 5,83 |
| 08/02/03 | 54,8 | 17,6 | 82,5 | 6,0 | 5,79 |
| 18/03/03 | 57,8 | 14,1 | 75,6 | 5,0 | 5,85 |
| 26/04/03 | 53,0 | 10,2 | 76,3 | 4,6 | 5,95 |
| 24/05/03 | 57,1 | 10,5 | 76,6 | 4,0 | 6,01 |
| 04/07/03 | 61,9 | 13,2 | 80,5 | 4,1 | 5,72 |
| 17/08/03 | 72,4 | 18,1 | 90,4 | 2,6 | 5,62 |
| 01/10/03 | 70,0 | 24,5 | 98,3 | 3,4 | 5,39 |
| 05/11/03 | 67,9 | 25,7 | 106,2 | 3,5 | 5,52 |
| 12/12/03 | 61,8 | 25,7 | 100,2 | 4,5 | 5,39 |
| 23/01/04 | 62,9 | 23,0 | 95,7 | 4,1 | 5,44 |
| 03/03/04 | 59,1 | 22,0 | 86,4 | 4,4 | 5,36 |
| 07/04/04 | 57,4 | 15,3 | 86,9 | 3,6 | 5,48 |
| 10/05/04 | 56,3 | 9,5 | 84,6 | 3,4 | 5,45 |
| 21/06/04 | 56,1 | 8,0 | 87,6 | 2,8 | 5,55 |
| 04/08/04 | 59,1 | 10,8 | 88,7 | 2,8 | 5,47 |
| 12/09/04 | 57,1 | 14,1 | 94,7 | 3,5 | 5,55 |
| 15/10/04 | 55,9 | 15,8 | 93,6 | 5,8 | 5,53 |
| 15/11/04 | 58,5 | 17,0 | 95,3 | 5,6 | 5,52 |
| 16/12/04 | 62,2 | 20,2 | 90,5 | 5,9 | 5,42 |
| 28/01/05 | 61,2 | 21,4 | 79,6 | 3,8 | 5,38 |
| 14/03/05 | 55,3 | 20,1 | 76,1 | 4,7 | 5,41 |
| 29/04/05 | 51,6 | 14,9 | 74,5 | 4,2 | 5,46 |
| 30/05/05 | 53,0 | 12,5 | 84,9 | 4,1 | 5,52 |
| 04/07/05 | 55,2 | 11,6 | 85,4 | 4,2 | 5,49 |
| 10/08/05 | 55,1 | 12,5 | 92,3 | 3,9 | 5,52 |
| 18/09/05 | 56,4 | 11,4 | 92,9 | 3,7 | 5,49 |
| 23/10/05 | 57,4 | 15,1 | 93,8 | 3,7 | 5,45 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

V43

| date | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ | $Al^{3+}$ | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| 26/01/98 | 63,2 | 22,0 | 64,9 | 20,0 | 4,75 |
| 12/03/98 | 63,3 | 21,2 | 63,5 | 17,9 | 4,66 |
| 28/04/98 | 59,1 | 16,2 | 60,9 | 18,3 | 4,60 |
| 06/06/98 | 54,8 | 11,2 | 57,9 | 21,4 | 4,85 |
| 05/07/98 | 46,9 | 7,6 | 53,3 | 26,1 | 5,01 |
| 26/07/98 | 45,2 | 9,3 | 52,8 | 25,0 | 5,37 |
| 21/08/98 | 46,2 | 9,5 | 49,5 | 10,1 | 5,10 |
| 07/10/98 | 52,3 | 13,5 | 55,3 | 13,4 | 4,85 |
| 26/11/98 | 58,3 | 18,0 | 56,1 | 14,5 | 4,53 |
| 18/01/99 | 61,5 | 22,9 | 58,5 | 21,2 | 4,45 |
| 24/02/99 | 60,8 | 25,4 | 55,6 | 22,0 | 4,46 |
| 04/04/99 | 58,6 | 21,3 | 54,0 | 22,0 | 4,56 |
| 11/05/99 | 57,1 | 18,6 | 51,6 | 21,7 | 4,53 |
| 10/07/99 | 57,1 | 15,1 | 54,9 | 22,8 | 4,54 |
| 07/09/99 | 55,5 | 14,1 | 58,1 | 22,3 | 4,52 |
| 30/10/99 | 54,8 | 13,4 | 63,3 | 23,3 | 4,72 |
| 11/12/99 | 52,4 | 17,3 | 65,6 | 22,5 | 4,58 |
| 18/01/00 | 55,9 | 22,4 | 66,4 | 21,6 | 4,53 |
| 24/02/00 | 54,6 | 25,9 | 67,1 | 19,9 | 4,31 |
| 20/03/00 | 54,6 | 23,2 | 66,0 | 17,7 | 4,40 |
| 16/04/00 | 52,1 | 17,9 | 65,9 | 16,1 | 4,39 |
| 17/05/00 | 51,5 | 12,1 | 57,3 | 16,0 | 4,66 |
| 13/06/00 | 49,0 | 8,5 | 50,4 | 16,6 | 4,80 |
| 14/07/00 | 45,2 | 7,9 | 44,8 | 17,0 | 5,01 |
| 15/08/00 | 43,7 | 7,4 | 47,5 | 17,0 | 5,03 |
| 17/09/00 | 44,7 | 6,8 | 47,3 | 16,5 | 5,16 |
| 17/10/00 | 46,6 | 8,6 | 47,5 | 17,7 | 4,97 |
| 12/11/00 | 50,9 | 10,5 | 48,3 | 17,5 | 4,89 |
| 06/12/00 | 52,4 | 11,9 | 48,1 | 17,8 | 4,86 |
| 31/12/00 | 53,6 | 13,1 | 50,6 | 16,5 | 4,93 |
| 29/01/01 | 53,6 | 15,7 | 52,2 | 16,9 | 4,90 |
| 26/02/01 | 40,8 | 21,8 | 47,2 | 17,9 | 4,77 |
| 24/03/01 | 40,1 | 20,1 | 44,5 | 18,5 | 4,53 |
| 11/04/01 | 35,5 | 18,6 | 40,5 | 20,4 | 4,24 |
| 28/04/01 | 48,9 | 10,5 | 41,9 | 18,5 | 4,32 |
| 17/05/01 | 46,5 | 6,8 | 40,2 | 17,3 | 4,56 |
| 13/06/01 | 44,5 | 3,3 | 42,8 | 17,1 | 4,80 |
| 16/07/01 | 39,5 | 3,7 | 46,1 | 16,5 | 5,03 |
| 16/08/01 | 40,4 | 7,2 | 49,4 | 18,0 | 4,94 |
| 15/09/01 | 44,5 | 8,3 | 53,7 | 15,1 | 4,89 |
| 20/10/01 | 46,7 | 12,8 | 52,4 | 16,8 | 4,47 |
| 27/11/01 | 49,0 | 17,4 | 54,9 | 17,0 | 4,49 |
| 13/01/02 | 47,2 | 20,8 | 52,4 | 16,2 | 4,59 |
| 01/03/02 | 50,0 | 18,2 | 56,8 | 13,3 | 4,93 |
| 21/04/02 | 45,1 | 11,0 | 54,8 | 11,4 | 5,21 |
| 27/06/02 | 44,2 | 6,0 | 56,9 | 12,4 | 5,39 |
| 20/09/02 | 42,4 | 6,9 | 53,6 | 13,2 | 5,34 |
| 07/12/02 | 42,6 | 12,1 | 51,3 | 13,2 | 5,13 |
| 08/02/03 | 43,9 | 16,1 | 48,4 | 12,1 | 5,01 |
| 18/03/03 | 44,0 | 14,0 | 48,0 | 11,1 | 5,17 |
| 26/04/03 | 42,8 | 10,0 | 48,9 | 11,3 | 5,28 |
| 24/05/03 | 41,9 | 8,4 | 49,9 | 10,6 | 5,48 |
| 04/07/03 | 43,1 | 9,8 | 50,7 | 9,8 | 5,23 |
| 17/08/03 | 60,7 | 10,6 | 62,8 | 7,7 | 5,36 |
| 01/10/03 | 69,0 | 12,7 | 67,9 | 9,0 | 4,94 |
| 05/11/03 | 72,4 | 12,8 | 75,3 | 10,5 | 4,99 |
| 12/12/03 | 58,9 | 14,7 | 65,3 | 12,5 | 4,66 |
| 23/01/04 | 55,4 | 15,2 | 61,4 | 11,9 | 4,79 |
| 03/03/04 | 50,7 | 15,2 | 53,7 | 12,2 | 4,68 |
| 07/04/04 | 49,1 | 12,0 | 55,0 | 10,5 | 4,77 |
| 10/05/04 | 45,3 | 7,1 | 53,7 | 10,2 | 4,83 |
| 21/06/04 | 42,7 | 3,8 | 56,7 | 10,5 | 5,18 |
| 04/08/04 | 43,0 | 3,0 | 54,8 | 11,4 | 5,21 |
| 12/09/04 | 43,1 | 3,8 | 54,9 | 12,2 | 5,22 |
| 15/10/04 | 43,4 | 6,3 | 53,9 | 14,8 | 4,83 |
| 15/11/04 | 47,4 | 8,2 | 56,2 | 14,2 | 4,80 |
| 16/12/04 | 50,6 | 10,6 | 54,3 | 14,4 | 4,65 |
| 28/01/05 | 50,5 | 12,9 | 47,2 | 9,4 | 4,55 |
| 14/03/05 | 45,5 | 13,2 | 44,9 | 10,4 | 4,55 |
| 29/04/05 | 40,9 | 9,0 | 44,0 | 10,1 | 4,70 |
| 30/05/05 | 37,6 | 6,0 | 50,3 | 12,7 | 5,03 |
| 04/07/05 | 36,5 | 3,8 | 51,9 | 12,6 | 5,27 |
| 10/08/05 | 35,5 | 4,8 | 56,7 | 13,8 | 5,34 |
| 18/09/05 | 40,8 | 3,5 | 58,0 | 13,4 | 5,35 |
| 23/10/05 | 44,8 | 5,4 | 58,6 | 15,1 | 5,15 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

V184

| date | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ | $Al^{2+}$ | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| 26/01/98 | 80,9 | 29,9 | 98,4 | 16,7 | 4,76 |
| 12/03/98 | 78,1 | 28,9 | 92,0 | 18,3 | 4,74 |
| 27/04/98 | 73,0 | 22,2 | 86,4 | 18,6 | 4,63 |
| 05/06/98 | 66,8 | 14,8 | 82,6 | 18,6 | 4,72 |
| 15/07/98 | 61,0 | 10,8 | 80,2 | 18,1 | 4,92 |
| 16/08/98 | 61,2 | 11,9 | 78,9 | 17,9 | 4,85 |
| 10/10/98 | 65,8 | 18,8 | 84,9 | 24,2 | 4,56 |
| 27/11/98 | 74,7 | 25,1 | 86,0 | 25,6 | 4,38 |
| 19/01/99 | 79,8 | 32,3 | 93,5 | 25,9 | 4,37 |
| 23/02/99 | 78,9 | 32,6 | 86,7 | 21,7 | 4,49 |
| 05/04/99 | 72,6 | 25,0 | 81,6 | 20,9 | 4,57 |
| 12/05/99 | 70,0 | 16,6 | 74,5 | 20,3 | 4,65 |
| 10/07/99 | 70,0 | 12,4 | 76,8 | 23,0 | 4,60 |
| 07/09/99 | 68,5 | 13,1 | 81,6 | 22,0 | 4,61 |
| 30/10/99 | 66,9 | 16,1 | 87,4 | 22,7 | 4,65 |
| 11/12/99 | 63,3 | 20,5 | 90,6 | 18,9 | 4,65 |
| 18/01/00 | 65,3 | 25,3 | 91,6 | 19,4 | 4,54 |
| 23/02/00 | 63,6 | 27,5 | 88,1 | 19,7 | 4,32 |
| 19/03/00 | 64,4 | 22,7 | 88,1 | 18,3 | 4,34 |
| 16/04/00 | 61,1 | 18,0 | 86,8 | 22,7 | 4,30 |
| 16/05/00 | 60,2 | 12,8 | 80,1 | 22,5 | 4,46 |
| 13/06/00 | 58,3 | 12,6 | 72,6 | 24,6 | 4,45 |
| 14/07/00 | 58,7 | 11,4 | 67,6 | 20,1 | 4,59 |
| 15/08/00 | 57,2 | 11,0 | 70,9 | 20,1 | 4,68 |
| 17/09/00 | 58,3 | 9,0 | 71,0 | 18,5 | 4,90 |
| 17/10/00 | 58,5 | 14,4 | 73,1 | 19,7 | 4,78 |
| 12/11/00 | 62,5 | 18,2 | 74,2 | 19,1 | 4,68 |
| 06/12/00 | 62,4 | 20,9 | 74,7 | 19,3 | 4,63 |
| 31/12/00 | 64,5 | 21,8 | 77,1 | 17,5 | 4,71 |
| 29/01/01 | 65,4 | 24,5 | 79,8 | 17,7 | 4,69 |
| 26/02/01 | 58,0 | 22,6 | 70,1 | 19,4 | 4,58 |
| 24/03/01 | 56,6 | 19,7 | 65,9 | 21,0 | 4,50 |
| 11/04/01 | 49,4 | 17,1 | 58,9 | 23,3 | 4,47 |
| 28/04/01 | 57,6 | 15,0 | 63,6 | 21,7 | 4,55 |
| 17/05/01 | 56,5 | 11,3 | 61,8 | 20,1 | 4,60 |
| 13/06/01 | 55,8 | 7,6 | 65,9 | 19,6 | 4,60 |
| 16/07/01 | 51,8 | 6,8 | 74,6 | 19,0 | 4,77 |
| 16/08/01 | 51,5 | 11,0 | 81,6 | 20,9 | 4,72 |
| 15/09/01 | 55,9 | 12,3 | 80,7 | 18,1 | 4,77 |
| 20/10/01 | 57,1 | 21,7 | 75,9 | 19,1 | 4,46 |
| 27/11/01 | 58,9 | 27,3 | 75,9 | 18,9 | 4,50 |
| 13/01/02 | 55,9 | 33,2 | 82,7 | 18,4 | 4,60 |
| 01/03/02 | 60,4 | 27,5 | 85,6 | 15,4 | 4,90 |
| 21/04/02 | 55,5 | 19,3 | 82,0 | 14,4 | 5,04 |
| 27/06/02 | 53,0 | 12,3 | 79,9 | 15,3 | 5,13 |
| 20/09/02 | 49,2 | 13,8 | 78,0 | 16,3 | 5,10 |
| 07/12/02 | 49,8 | 18,7 | 78,8 | 15,1 | 5,09 |
| 08/02/03 | 52,3 | 22,8 | 76,4 | 13,6 | 5,02 |
| 18/03/03 | 51,6 | 18,9 | 72,7 | 12,6 | 5,13 |
| 26/04/03 | 48,8 | 13,5 | 70,7 | 12,6 | 5,27 |
| 24/05/03 | 49,8 | 11,3 | 70,0 | 12,3 | 5,41 |
| 17/07/03 | 80,0 | 16,6 | 98,6 | 12,8 | 5,16 |
| 10/09/03 | 91,3 | 24,5 | 111,3 | 12,7 | 4,86 |
| 05/11/03 | 97,9 | 29,2 | 118,8 | 13,1 | 4,59 |
| 12/12/03 | 65,9 | 34,8 | 98,8 | 14,3 | 4,55 |
| 23/01/04 | 66,3 | 38,0 | 96,3 | 13,7 | 4,58 |
| 03/03/04 | 59,5 | 39,9 | 91,4 | 13,9 | 4,53 |
| 07/04/04 | 59,2 | 28,7 | 88,0 | 13,2 | 4,54 |
| 10/05/04 | 51,2 | 17,0 | 80,2 | 12,9 | 4,59 |
| 21/06/04 | 49,5 | 7,6 | 79,5 | 13,9 | 4,77 |
| 04/08/04 | 49,9 | 7,5 | 77,2 | 13,4 | 4,82 |
| 12/09/04 | 50,1 | 9,2 | 79,7 | 14,2 | 4,93 |
| 15/10/04 | 50,9 | 14,8 | 81,5 | 15,6 | 4,80 |
| 15/11/04 | 55,6 | 17,5 | 85,4 | 15,1 | 4,87 |
| 16/12/04 | 57,9 | 22,7 | 84,6 | 15,3 | 4,76 |
| 28/01/05 | 56,8 | 27,0 | 83,4 | 13,6 | 4,61 |
| 14/03/05 | 52,5 | 27,8 | 80,8 | 14,3 | 4,53 |
| 29/04/05 | 47,5 | 21,2 | 76,3 | 14,2 | 4,56 |
| 30/05/05 | 47,7 | 14,2 | 75,0 | 14,5 | 4,83 |
| 04/07/05 | 47,7 | 9,4 | 75,4 | 14,1 | 4,89 |
| 10/08/05 | 48,6 | 8,4 | 78,8 | 14,9 | 4,92 |
| 18/09/05 | 49,6 | 6,2 | 79,8 | 13,2 | 4,86 |
| 23/10/05 | 53,2 | 9,8 | 81,2 | 13,4 | 4,89 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

| | V185 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| date | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ | $Al^{2+}$ | pH |
| 26/01/98 | 81,1 | 19,8 | 118,2 | 8,9 | 5,31 |
| 12/03/98 | 78,3 | 19,1 | 109,8 | 9,0 | 5,32 |
| 27/04/98 | 71,1 | 14,6 | 104,4 | 9,9 | 5,54 |
| 05/06/98 | 63,6 | 11,0 | 109,6 | 11,2 | 5,72 |
| 15/07/98 | 56,4 | 9,5 | 123,9 | 12,9 | 5,92 |
| 16/08/98 | 56,9 | 10,3 | 127,3 | 13,6 | 5,84 |
| 10/10/98 | 62,4 | 13,1 | 123,7 | 15,3 | 5,49 |
| 27/11/98 | 72,6 | 15,1 | 108,0 | 16,6 | 5,34 |
| 19/01/99 | 78,7 | 17,9 | 105,4 | 17,3 | 5,33 |
| 23/02/99 | 74,0 | 20,8 | 99,3 | 16,6 | 5,46 |
| 05/04/99 | 68,2 | 17,3 | 99,6 | 15,6 | 5,52 |
| 12/05/99 | 64,4 | 13,4 | 100,1 | 15,1 | 5,53 |
| 10/07/99 | 67,7 | 11,1 | 103,8 | 17,5 | 5,44 |
| 07/09/99 | 66,6 | 12,2 | 106,8 | 16,8 | 5,41 |
| 30/10/99 | 66,3 | 14,6 | 112,4 | 15,2 | 5,44 |
| 11/12/99 | 64,2 | 15,6 | 115,3 | 13,4 | 5,33 |
| 18/01/00 | 66,5 | 16,8 | 113,6 | 12,7 | 5,25 |
| 23/02/00 | 64,9 | 17,3 | 108,1 | 14,7 | 5,08 |
| 19/03/00 | 64,9 | 15,0 | 106,0 | 12,7 | 5,28 |
| 16/04/00 | 62,9 | 12,4 | 109,9 | 14,5 | 5,23 |
| 16/05/00 | 60,8 | 9,6 | 105,2 | 13,5 | 5,40 |
| 13/06/00 | 58,6 | 9,9 | 98,7 | 15,5 | 5,32 |
| 14/07/00 | 55,0 | 9,6 | 96,4 | 14,7 | 5,46 |
| 15/08/00 | 52,2 | 9,8 | 104,6 | 15,5 | 5,43 |
| 17/09/00 | 52,1 | 8,9 | 110,0 | 14,4 | 5,62 |
| 17/10/00 | 54,8 | 12,2 | 104,2 | 13,4 | 5,54 |
| 12/11/00 | 60,3 | 14,7 | 102,3 | 11,2 | 5,53 |
| 06/12/00 | 63,3 | 16,5 | 101,5 | 10,6 | 5,46 |
| 31/12/00 | 65,3 | 17,7 | 105,0 | 9,0 | 5,47 |
| 29/01/01 | 66,2 | 20,0 | 102,8 | 9,0 | 5,38 |
| 26/02/01 | 57,7 | 17,9 | 90,6 | 10,7 | 5,27 |
| 24/03/01 | 56,4 | 15,8 | 87,4 | 13,1 | 5,21 |
| 11/04/01 | 49,8 | 13,5 | 79,2 | 15,4 | 5,13 |
| 28/04/01 | 57,0 | 12,8 | 87,3 | 13,9 | 5,31 |
| 17/05/01 | 55,2 | 10,9 | 86,6 | 13,6 | 5,38 |
| 13/06/01 | 52,5 | 8,6 | 96,8 | 14,4 | 5,50 |
| 16/07/01 | 48,1 | 8,0 | 103,3 | 16,1 | 5,56 |
| 16/08/01 | 47,3 | 11,0 | 104,5 | 15,8 | 5,51 |
| 15/09/01 | 52,0 | 12,3 | 103,0 | 12,5 | 5,49 |
| 20/10/01 | 53,7 | 19,0 | 97,3 | 11,7 | 5,24 |
| 27/11/01 | 56,7 | 22,2 | 101,6 | 11,0 | 5,29 |
| 13/01/02 | 56,4 | 26,0 | 104,5 | 10,3 | 5,44 |
| 01/03/02 | 60,8 | 21,0 | 109,7 | 7,5 | 5,76 |
| 21/04/02 | 53,5 | 16,3 | 109,0 | 9,3 | 5,85 |
| 27/06/02 | 48,8 | 11,6 | 112,2 | 11,3 | 5,80 |
| 20/09/02 | 46,7 | 12,7 | 107,7 | 11,6 | 5,76 |
| 07/12/02 | 49,7 | 15,6 | 103,0 | 9,5 | 5,76 |
| 08/02/03 | 52,2 | 18,3 | 94,8 | 7,6 | 5,84 |
| 18/03/03 | 49,8 | 15,9 | 93,6 | 7,4 | 5,94 |
| 26/04/03 | 46,1 | 11,5 | 96,0 | 8,3 | 6,01 |
| 24/05/03 | 44,1 | 8,3 | 101,0 | 9,2 | 6,10 |
| 04/07/03 | 42,3 | 7,4 | 118,2 | 10,3 | 5,85 |
| 17/08/03 | 76,6 | 10,9 | 156,3 | 8,8 | 5,85 |
| 01/10/03 | 87,4 | 16,8 | 159,7 | 8,5 | 5,61 |
| 05/11/03 | 95,6 | 22,5 | 151,4 | 7,5 | 5,69 |
| 12/12/03 | 65,9 | 24,8 | 113,6 | 8,0 | 5,48 |
| 23/01/04 | 63,1 | 24,8 | 110,5 | 7,4 | 5,49 |
| 03/03/04 | 57,2 | 25,1 | 102,4 | 7,4 | 5,36 |
| 07/04/04 | 55,3 | 19,1 | 106,2 | 7,7 | 5,42 |
| 10/05/04 | 49,3 | 12,3 | 105,5 | 8,7 | 5,49 |
| 21/06/04 | 44,6 | 6,6 | 114,9 | 10,9 | 5,64 |
| 04/08/04 | 43,5 | 6,8 | 116,5 | 10,6 | 5,65 |
| 12/09/04 | 44,8 | 8,9 | 117,6 | 10,3 | 5,73 |
| 15/10/04 | 47,1 | 11,9 | 112,7 | 10,2 | 5,65 |
| 15/11/04 | 52,9 | 14,5 | 112,4 | 9,2 | 5,69 |
| 16/12/04 | 55,7 | 17,3 | 106,1 | 8,6 | 5,51 |
| 28/01/05 | 55,5 | 19,9 | 100,3 | 6,5 | 5,41 |
| 14/03/05 | 50,5 | 19,5 | 93,0 | 7,2 | 5,35 |
| 29/04/05 | 45,2 | 15,5 | 93,6 | 8,5 | 5,41 |
| 30/05/05 | 45,3 | 10,8 | 107,2 | 10,8 | 5,58 |
| 04/07/05 | 42,8 | 7,1 | 113,3 | 11,8 | 5,57 |
| 10/08/05 | 42,3 | 6,8 | 119,3 | 12,0 | 5,57 |
| 18/09/05 | 41,7 | 5,7 | 115,1 | 11,9 | 5,53 |
| 23/10/05 | 48,4 | 9,8 | 116,9 | 10,0 | 5,50 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

| | V186 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| date | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ | $Al^{2+}$ | pH |
| 26/01/98 | 66,8 | 16,7 | 157,7 | 7,5 | 6,13 |
| 12/03/98 | 63,1 | 16,4 | 138,7 | 7,5 | 6,04 |
| 27/04/98 | 56,8 | 12,3 | 134,0 | 8,3 | 6,06 |
| 05/06/98 | 50,8 | 10,2 | 157,4 | 7,3 | 6,21 |
| 05/07/98 | 43,7 | 8,0 | 194,2 | 5,9 | 6,47 |
| 25/07/98 | 43,6 | 9,5 | 233,7 | 3,7 | 6,50 |
| 21/08/98 | 45,3 | 9,1 | 209,7 | 5,4 | 6,34 |
| 10/10/98 | 53,9 | 11,7 | 184,8 | 9,8 | 5,93 |
| 27/11/98 | 60,2 | 14,0 | 141,7 | 13,3 | 5,83 |
| 19/01/99 | 64,8 | 17,2 | 133,9 | 14,6 | 5,80 |
| 23/02/99 | 59,6 | 15,7 | 121,8 | 13,3 | 5,94 |
| 05/04/99 | 55,0 | 12,5 | 126,2 | 12,8 | 5,98 |
| 12/05/99 | 51,7 | 9,0 | 145,9 | 12,2 | 6,05 |
| 10/07/99 | 53,7 | 7,7 | 158,2 | 14,3 | 5,98 |
| 07/09/99 | 53,5 | 8,0 | 159,5 | 14,2 | 5,91 |
| 30/10/99 | 54,6 | 9,6 | 159,4 | 15,3 | 5,90 |
| 11/12/99 | 51,6 | 11,1 | 152,8 | 15,1 | 5,80 |
| 18/01/00 | 54,8 | 13,2 | 152,1 | 13,6 | 5,82 |
| 23/02/00 | 52,0 | 12,9 | 136,0 | 12,7 | 5,73 |
| 19/03/00 | 51,0 | 10,8 | 139,1 | 9,9 | 5,82 |
| 16/04/00 | 45,6 | 8,6 | 155,8 | 10,9 | 5,76 |
| 16/05/00 | 44,6 | 7,0 | 159,6 | 10,6 | 5,82 |
| 13/06/00 | 43,3 | 6,0 | 158,1 | 12,8 | 5,85 |
| 14/07/00 | 43,5 | 6,1 | 161,7 | 12,3 | 5,98 |
| 15/08/00 | 42,6 | 6,4 | 185,5 | 13,3 | 6,10 |
| 17/09/00 | 42,5 | 6,9 | 195,4 | 12,0 | 6,25 |
| 17/10/00 | 44,9 | 7,5 | 163,5 | 13,0 | 6,09 |
| 12/11/00 | 48,7 | 8,0 | 137,8 | 11,4 | 5,96 |
| 06/12/00 | 50,4 | 9,5 | 128,1 | 11,2 | 5,86 |
| 31/12/00 | 52,3 | 10,6 | 140,7 | 9,6 | 5,92 |
| 29/01/01 | 54,5 | 12,5 | 146,0 | 8,6 | 5,87 |
| 26/02/01 | 47,2 | 10,8 | 128,1 | 9,3 | 5,67 |
| 24/03/01 | 47,1 | 10,1 | 122,8 | 8,8 | 5,56 |
| 11/04/01 | 40,9 | 9,5 | 103,6 | 10,7 | 5,42 |
| 28/04/01 | 48,4 | 9,9 | 123,4 | 8,2 | 5,62 |
| 17/05/01 | 45,9 | 8,2 | 135,5 | 8,7 | 5,70 |
| 13/06/01 | 44,8 | 5,5 | 152,7 | 10,6 | 5,83 |
| 16/07/01 | 42,4 | 5,6 | 176,7 | 10,5 | 6,01 |
| 16/08/01 | 41,9 | 6,0 | 169,2 | 11,5 | 5,94 |
| 15/09/01 | 44,4 | 6,8 | 173,9 | 7,9 | 5,94 |
| 20/10/01 | 44,4 | 9,3 | 137,3 | 9,1 | 5,61 |
| 27/11/01 | 47,6 | 12,8 | 138,9 | 8,2 | 5,65 |
| 13/01/02 | 46,8 | 13,4 | 131,3 | 8,0 | 5,82 |
| 01/03/02 | 50,2 | 9,7 | 149,9 | 6,3 | 6,13 |
| 21/04/02 | 44,6 | 5,7 | 153,3 | 6,3 | 6,32 |
| 27/06/02 | 43,2 | 4,3 | 170,8 | 8,5 | 6,25 |
| 20/09/02 | 41,8 | 6,6 | 156,5 | 9,0 | 6,22 |
| 07/12/02 | 42,9 | 9,8 | 144,1 | 9,4 | 6,15 |
| 08/02/03 | 42,5 | 8,3 | 119,5 | 7,2 | 6,29 |
| 18/03/03 | 41,7 | 5,1 | 128,2 | 6,5 | 6,44 |
| 26/04/03 | 36,7 | 0,0 | 131,5 | 7,1 | 6,48 |
| 24/05/03 | 39,6 | 3,3 | 174,6 | 6,4 | 6,53 |
| 04/07/03 | 41,1 | 6,2 | 216,7 | 5,1 | 6,33 |
| 17/08/03 | 81,3 | 11,9 | 278,4 | 3,3 | 6,36 |
| 01/10/03 | 93,8 | 11,7 | 262,4 | 4,2 | 6,17 |
| 05/11/03 | 101,2 | 13,3 | 240,3 | 5,8 | 6,17 |
| 12/12/03 | 69,4 | 11,9 | 176,9 | 6,5 | 5,98 |
| 23/01/04 | 61,6 | 13,8 | 179,9 | 6,0 | 6,00 |
| 03/03/04 | 55,7 | 14,4 | 159,9 | 6,6 | 5,91 |
| 07/04/04 | 51,5 | 12,1 | 177,6 | 6,6 | 6,01 |
| 10/05/04 | 44,8 | 8,6 | 176,7 | 6,8 | 6,02 |
| 21/06/04 | 38,5 | 5,6 | 207,3 | 7,9 | 6,21 |
| 04/08/04 | 38,5 | 6,0 | 213,2 | 7,3 | 6,22 |
| 12/09/04 | 40,7 | 5,4 | 202,4 | 8,5 | 6,25 |
| 15/10/04 | 41,4 | 8,7 | 171,4 | 10,0 | 6,03 |
| 15/11/04 | 47,1 | 10,6 | 169,4 | 9,2 | 6,08 |
| 16/12/04 | 48,6 | 15,1 | 152,7 | 8,9 | 5,99 |
| 28/01/05 | 48,5 | 15,4 | 144,5 | 6,4 | 5,93 |
| 14/03/05 | 42,1 | 13,5 | 128,5 | 7,4 | 5,87 |
| 29/04/05 | 37,8 | 8,1 | 142,6 | 7,5 | 5,92 |
| 30/05/05 | 40,3 | 5,2 | 179,0 | 8,0 | 6,06 |
| 04/07/05 | 42,1 | 5,2 | 213,6 | 8,2 | 6,11 |
| 10/08/05 | 42,8 | 7,4 | 232,7 | 8,6 | 6,11 |
| 18/09/05 | 40,4 | 6,3 | 225,3 | 10,1 | 6,14 |
| 23/10/05 | 44,0 | 8,0 | 219,5 | 8,6 | 6,12 |
| | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | $\mu eq.L^{-1}$ | |

L'EST REPUBLICAIN 07 novembre 2002

# Vite, mon calco-magnésium !

*Grâce aux granules magiques, finies les forêts carencées. Un peu de calcaire en mars (1991) et ça repart !*

L'acide ne fait pas seulement des ravages dans les clairières des rave-parties. La forêt vosgienne en est grosse productrice. Tant que cela restait dans des limites raisonnables, ça allait, mais l'acidité des sols et par voie de conséquence des rivières a un retentissement fatal sur la faune, la flore et les humains qui avalent ce décapant... L'ONF, dans les années 80 s'était beaucoup inquiété des forêts vosgiennes dépérissant sous l'action des polluants atmosphériques. Les résineux en particuliers séchaient, les feuilles jaunissaient, la croissance était perturbée, bref, il y avait du dépérissement dans l'air. On a beaucoup fait d'études alors, pour comprendre le phénomène.

Et on a compris ceci : l'acidité est favorisée d'abord par les sols pauvres, granitiques et gréseux, ce qui est le cas de l'ensemble du massif vosgien. A cela s'ajoute l'excès bien humain de l'enrésinement, là où un meilleur équilibre est atteint avec une forêt mixte. Ajoutons au tableau les polluants atmosphériques en particulier venus des usines surtout allemandes, fixés sur les feuilles des résineux, vrais peignes à air, puis précipités dans le sol par le délavage de la pluie.

Ces acides précipités chassent le peu de bases du sol dans les rivières avant de prendre leur place. En guise de sel, ajoutons-y les effets de la tempête, qui supprime les filtres naturels que sont les arbres, et les effets sur les mêmes de sécheresses répétées. Et voilà des forêts carencées qui dépérissent.

## Six sites

« *Cent mille hectares sont concernés sur l'ensemble du massif vosgien* », explique Claudine Richter, responsable du service patrimoine à l'ONF. La jeune femme faisait hier le point sur la riposte trouvée en 1991 pour contrer les effets de l'acidification galopante des sols. « *Nous avons sélectionné six sites très touchés d'une trentaine d'hectares chacun, soit 180 hectares sur l'ensemble du massif. En mars-avril 1991, nous avons déversé par hélicoptère sur ce peuplement deux tonnes et demi de calco-magnésium, du carbonate qui on trouve dans toutes les carrières agricoles en une seule fois. Des granules plus ou moins grosses, pour que l'action soit douce, étalée dans le temps. En deux ans, l'amélioration a été spectaculaire.* » Et durable. Selon Etienne Dambrine, chercheur à l'INRA, qui travaille en partenariat avec l'Office sur cette expérimentation, « *cela règle le problème de l'acidification pour une génération, peut-être plus* ».

La différence entre le peuplement traité et le peuplement témoin non traité est spectaculaire. Le premier est en pleine forme, avec des branches drues, bien garnies d'épines, tandis que sur l'autre, les résineux agitent des mèches plumeaux jaunasses et souffreteux.

## Risque de saturnisme

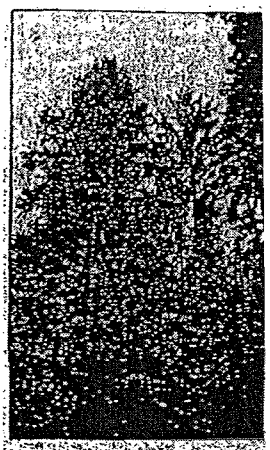
L'ONF et l'INRA pensent que l'on peut remédier grâce à cette solution qui coûte 480 € l'hectare (subventionnable à 80 %) à bien des problèmes, publics ou privés, aux problèmes entraînés en aval par l'acidité : eau de source ou de rivière chargée en acide, disparition de la faune et de la flore, montée en flèche du PH dans nos tuyaux d'eau potable qui nous fait avaler beaucoup trop de cuivre et surtout de plomb... Un Vosgien sur dix est atteint de saturnisme sans le savoir.

« *On doit pouvoir traiter tout un bassin versant selon cette méthode* », explique Etienne Dambrine, qui est spécialiste des sols forestiers et n'est pas loin de penser que l'ajout de calcaire et de magnésium est aussi utile chez l'arbre que chez l'homme, et qu'il résout d'un seul coup d'un seul tout ce qui a pu être dit et craint sur les effets des fameuses pluies acides. « *La pollution atmosphérique, les usines fermant et les voitures polluant moins, est en baisse constante, mais si on ne fait rien pour corriger l'accumulation des déséquilibres, ses effets au cœur de l'enrésinement seront réparés naturellement... en un siècle* ».

Grâce au calco-magnésium, comme n'a pas dit Hugo, ce siècle a fait deux ans.

Guillaume MAZEAUD

Au Haut du Tôt, sous l'œil des chercheurs de l'ONF et de l'INRA, un peuplement témoin d'un sol complètement acidifié, avec des résultats désastreux. Photos Philippe BRIQUELEUR



Un peuplement traité au calco-magnésium il y a onze ans. La forêt fait du gras !

LA LIBERTE DE L'EST 07 novembre 2002

*Bilan à Vagney*

# Le calcaire, antidote de la déforestation

Des études menées sur des parcelles-test depuis plus de dix ans montrent qu'il est possible de redonner vigueur et santé à nos forêts. Eclairage de spécialistes.

VAGNEY. - Le massif vosgien est une région vulnérable et fortement exposée à l'acidification des eaux et des sols. Deux causes naturelles en sont à l'origine : la nature cristalline des granits et des grès et l'enrésinement important des forêts.

La troisième raison est le fruit de l'industrialisation dont les rejets sous forme de fines particules sont emmenés très loin par les vents, se déposent sur la végétation et sont entraînés par les pluies vers le sol et le sous-sol. L'effet est d'autant plus pervers que des analyses ont montré l'importante faculté de captura de ces déchets azotés et soufrés par les aiguilles des résineux.

### *Calcaire et magnésium un remède efficace*

Ce phénomène et ses conséquences sur l'ensemble du milieu végétatif et aquatique ont été étudiés en particulier par l'ONF et l'INRA sur 180 hectares de forêts du massif. Perte et jaunissement des aiguilles, stagnation de la croissance, raréfaction du poisson dans les rivières en sont les effets les plus significatifs.

En 199,1 un épandage de calcaire et de magnésium a eu lieu sur une parcelle du Haut du Tôt.

Hier, Etienne Dambrine, professeur à l'INRA et Claudine Richter, responsable patrimoniale à l'ONF, ont montré, après visite d'une parcelle livrée à elle-même et d'une autre qui a reçu les apports calco-magnésiens, les bienfaits d'un tel traitement. Ils ont tenu à préciser : *"Attention, le calcaire n'est pas un engrais mais un neutralisateur d'acidité. Le magnésium pallie une carence organique naturelle du massif. La conjugaison de ces deux éléments contribue donc à une régénération du sol et du sous-sol et par voie de conséquence de la couverture forestière et de la biodiversité du réseau hydrographique. Cette opération qui nécessite l'emploi d'un hélicoptère a un coût : près de 500 euros/ha. De plus, pour que les résultats soient vraiment probants, il faudrait étendre le traitement à tout un bassin versant"*.

Un travail de longue haleine mais qui finira par porter ses fruits. Le destin de nos forêts est entre les mains de l'homme.

**Jacques STEMPFEL**

www.terre-net. fr 06/10/2003

# Lutte contre l'acidification des sols et des eaux - Deux opérations calcium pour les Vosges

06/10/2003 - 12h22 (FR)

**A partir de demain, pour la première fois en France, vont commencer les opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère (chaulage) à proximité du village de Moussey en forêt de Val de Senones (les 7 et 8 octobre) et en forêt de Cornimont (9 octobre).**

Ces deux opérations test, soutenues par le département des Vosges et la région Lorraine, sont le fruit d'une collaboration entre l'Office national des forêts (ONF), l'Institut national de la recherche agronomique (INRA), le Centre national de la recherche scientifique (CNRS), l'Université de Metz et de Nancy, ainsi que le Département Santé des Forêts. Elle sont réalisées pour la première fois en France à l'échelle de deux bassins versants dont les ruisseaux sont particulièrement acides.

Selon l'Inra, pour qui les effets positifs des amendements au profit des sols et des peuplements forestiers sont aujourd'hui bien établis, " l'originalité de cette expérience «grandeur nature» est qu'elle vise cette fois à améliorer la qualité des eaux pour les années à venir ".

Face à un écosystème menacé, l'amendement, qui consiste à apporter des carbonates de calcium et magnésium sous forme de roches broyées " va progressivement restaurer le fonctionnement normal des sols et redonner aux arbres carencés un bon état de santé " indique l'Inra. Le calcium drainé à travers les sols devrait ainsi diminuer l'acidité et améliorer pour des décennies la qualité des cours d'eau au profit de la santé humaine et de la faune aquatique. C'est donc sur plusieurs années que forestiers et scientifiques, avec les associations, vont suivre la restauration écologique des sites traités.

Source : © Milfeuille Presse

A. Filhol

**Agrisalon.com 06/10/2003**

# ACIDIFICATION dans le MASSIF VOSGIEN

## Lutte contre l'acidification : du calcium pour les Vosges !

[ Environnement - 06/10 - 8:37 ] - **Cette semaine, dans les Vosges, vont commencer des opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère (chaulage). Ces opérations test, fruit d'une collaboration entre l'ONF, l'INRA, le CNRS, l'Université de Metz et de Nancy ainsi que le Département Santé des Forêts, et soutenues par le département des Vosges et la région Lorraine devraient permettre permettra la restauration écologique des sites sur le long terme.**

A partir du 7 octobre prochain vont commencer les opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère (chaulage) à proximité du village de Moussey en forêt de Val de Senones (les 7 et 8 octobre 2003) et en forêt de Cornimont (9 octobre 2003).

Ces deux opérations test, sont le fruit d'une collaboration entre l'ONF, l'INRA, le CNRS, l'Université de Metz et de Nancy ainsi que le Département Santé des Forêts, et soutenues par le département des Vosges et la région Lorraine sont réalisées pour la première fois en France à l'échelle de deux bassins versants dont les ruisseaux sont particulièrement acides

Le Massif vosgien est une région vulnérable et fortement exposée à l'acidification. Les roches y sont en grande partie constituées par des grès et granites naturellement pauvres en calcium et magnésium ce qui rend le massif globalement sensible à l'acidification.

Au cours des dernières décades, de nombreuses études ont montré une acidification des sols, des sources et des cours d'eau sons l'influence des dépôts de polluants atmosphériques acides et azotés. La réserve de calcium et de magnésium des sols a donc fortement diminué. Malgré la baisse progressive de la pollution acide, la qualité des sols et cours d'eau fortement acidifiés ne s'améliore que très lentement.

**Un écosystème menacé**

**- Les forêts sont touchées : l'acidité des sols provoque des difficultés d'alimentation minérale pour les forêts, ce qui peut conduire à un dépérissement forestier si le sol s'épuise. Ces symptômes constatés dans les années 80 ont régressé mais n'ont pas disparu. La vigilance s'impose lorsque des périodes de sécheresse, comme celle qui affecte actuellement le massif vosgien, fragilise les peuplements.**

**- La biodiversité aquatique diminue : L'acidité des eaux réduit drastiquement la faune aquatique et élimine en particulier les truites, qui disparaissent lorsque le pH est inférieur à 6.**

**- La santé humaine est concernée : les eaux acides sont impropres à la boisson**

**L'amendement permettra la restauration écologique des sites sur le long terme.**
**L'amendement, qui consiste à apporter des carbonates de calcium et magnésium sous forme de roches broyées va progressivement restaurer le fonctionnement normal des sols et redonner aux arbres carencés un bon état de santé. Le calcium drainé à travers les sols va diminuer l'acidité et améliorer pour des décennies la qualité des cours d'eau au profit de la santé humaine et de la faune aquatique. C'est donc sur plusieurs années que forestiers et scientifiques, avec les associations, vont suivre la restauration écologique des sites traités.**

**Cyberagri d'après INRA**
**Voir le site internet consacré à l'Acidification dans le massif vosgien**

## France 3 et France 2 06 et 07/10/2003

NATURE-ENVIRONNEMENT

8368-4949
F3 LORRAINE
06/10/2003
19 H 00
Durée :00 h 02 mn 27 s
JOURNAL
HELENE MESSANG

19:00:20 LA TERRE VOSGIENNE FAIT L'OBJET DE SOINS EXCEPTIONNELS AFIN DE LUTTER CONTRE L'ACIDITE DES SOLS QUI MET EN PERIL LA VEGETATION. LES PREMIERS EFFETS SE SONT FAIT SENTIR IL Y A UNE DIZAINE D'ANNEES AVEC LES PLUIES ACIDES : UNE PREMIERE EN FRANCE. DES LARGUAGES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM ONT ETE EFFECTUES CE MATIN PAR HELICOPTERE. COMMENTAIRE DE JEAN PIERRE PETITCOLAS. INTERVIEWS DE CLAUDINE RICHTER, RESP. PATROMONIALE ONF ; D'ETIENNE DAMBRINE, CHERCHEUR INRA ; D'AIME CLAUDEL, PDT SOCIETE DE PECHE DE LA VALLEE DU RABODEAU 19:02:47

8368-4950
F3 LORRAINE
06/10/2003
20 H 40
Durée :00 h 00 mn 50 s
LE TOUT IMAGES
XX

20:40:30 LA TERRE VOSGIENNE FAIT L'OBJET DE SOINS EXCEPTIONNELS AFIN DE LUTTER CONTRE L'ACIDITE DES SOLS QUI MET EN PERIL LA VEGETATION. LES PREMIERS EFFETS SE SONT FAIT SENTIR IL Y A UNE DIZAINE D'ANNEES AVEC LES PLUIES ACIDES : UNE PREMIERE EN FRANCE. DES LARGUAGES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM ONT ETE EFFECTUES CE MATIN PAR HELICOPTERE. INTERVIEWS DE CLAUDINE RICHTER, RESP. PATROMONIALE ONF ; D'ETIENNE DAMBRINE, CHERCHEUR INRA ; D'AIME CLAUDEL, PDT SOCIETE DE PECHE DE LA VALLEE DU RABODEAU 20:41:20

8368-4956
F3 LORRAINE CHAMPAGNE ARDENNE
07/10/2003
12 H 50
Durée :00 h 02 mn 30 s
MAGAZINE 12/14
KATIA SCHMITT/THIERRY GELHAYE

13:04:08 LA TERRE VOSGIENNE FAIT L'OBJET DE SOINS EXCEPTIONNELS AFIN DE LUTTER CONTRE L'ACIDITE DES SOLS QUI MET EN PERIL LA VEGETATION. LES PREMIERS EFFETS SE SONT FAIT SENTIR IL Y A UNE DIZAINE D'ANNEES AVEC LES PLUIES ACIDES : UNE PREMIERE EN FRANCE. DES LARGUAGES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM ONT ETE EFFECTUES CE MATIN PAR HELICOPTERE. COMMENTAIRE : JEAN PIERRE PETITCOLAS. INTERVIEWS : CLAUDINE RICHTER, RESP. PATROMONIALE ONF ETIENNE DAMBRINE, CHERCHEUR INRA ; AIME CLAUDEL, PDT SOCIETE DE PECHE DE LA VALLEE DU RABODEAU 13:06:38

8368-4951
FRANCE 3
07/10/2003
12 H 25
Durée :00 h 02 mn 25 s
12/14 JOURNAL NATIONAL
CATHERINE MATAUSCH

12:42:06 LA FORET VOSGIENNE EST VICTIMES DES PLUIES ACIDES ; UN HELICOPTERE Y LARGUE DU CALCIUM ET DU MAGNESIUM 12:42:28 REPORTAGE DE JEAN-PIERRE PETITCOLAS AU COL DU PRAYE. 12:42:42 INTERVIEW DE CLAUDINE RICHTER, RESPONSABLE PATRIMONIALE ONF. 12:42:58 CITATION DE L'INRA QUI ETUDIE LA ZONE AVEC L'ONF. 12:43:14 INTERVIEW D'ETIENNE DAMBRINE, CHERCHEUR INRA. 12:43:41 INTERVIEW D'AIME CLAUDEL, PDT SOCIETE DE PECHE DE LA VALLEE DU RABODEAU. 12:44:05 INTERVIEW DE JEAN MICHEL LETZ, ONF SAINT DIE, A PROPOS DE LA DISPARITION DE LA TRUITE DES RUISSEAUX. 12:44:31

8368-4952
FRANCE 2
07/10/2003
19 H 58
Durée :00 h 01 mn 36 s
JOURNAL DE 20H
DAVID PUJADAS

20:31:42 PLUIES ACIDES DANS LES VOSGES : DEPUIS HIER UN HELICOPTERE LARGUE DU MAGNESIUM ET DU CALCIUM AU DESSUS DES ARBRES POUR LUTTER CONTRE 20: 31:56 REPORTAGE FREDERIC MONTEIL 20:32:13 DECLARATION ETIENNE DAMBRINE, CHERCHEUR INRA NANCY 20:32:34 DECLARATION DE PERSONNES NON CITEES SUR LES PLUIES ACIDES 20:33:18

Résultats de recherche

**La liberté de l'Est 07/10/2003**

*Une première en France*

Lib. Est 7/10/2003

# "Du calcium pour les Vosges" : l'opération a démarré hier

L'ONF et ses partenaires scientifiques et financiers ont décidé de lutter efficacement contre le trop plein d'acidité qui frappe le nord-ouest et le centre du massif vosgien. C'est à Moussey avant Cornimont que l'hélicoptère a commencé ses premières rotations.

SENONES. - L'opération, largage par hélicoptère d'un amendement pulvérulent à base de calcaire, aurait dû débuter ce mardi matin. Mais la météo l'annonçait tout à fait exécrable alors qu'une fenêtre favorisante s'ouvrait pour deux heures environ, hier en début d'après-midi. On sauta donc sur l'occasion si bien que l'opération techniquement prise en compte par un hélicoptère allemand, drivé par une société belge, a semé son précieux médicament, survolant le bassin-versant dit de "La Basse des Loges" au cœur du massif de Prayé.

Le vent soufflait en rafales. Sans être trop gênant pour le pilote, il prenait un malin plaisir à rafraîchir le secteur qui offrait le spectacle quelquefois désolant d'une forêt torturée par la tempête et le scolythe et partant bien plus sensible encore à son mal endémique, l'hyperacidité causée surtout (voir nos précédentes éditions) par la pollution atmosphérique.

### *Un suivi scientifique*

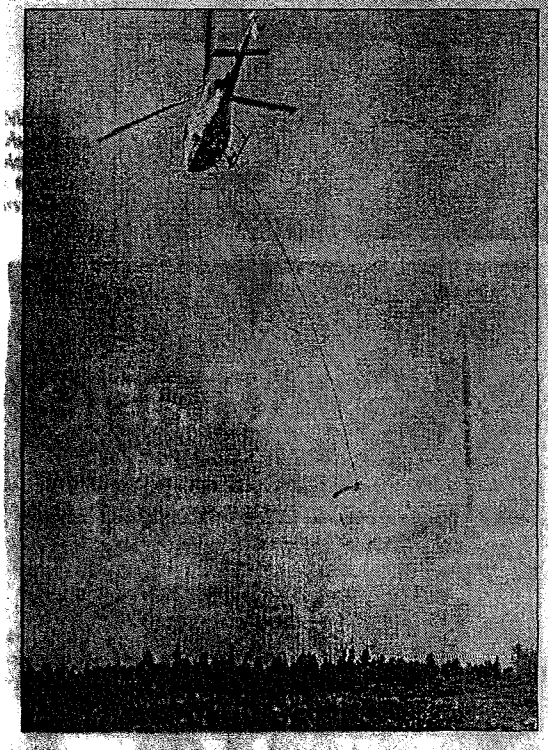
Auprès de la plate-forme de ravitaillement en carburant de l'hélicoptère, Claudine Richter, agent patrimonial ONF - en quelque sorte la "porteuse" du projet - était rejointe par Etienne Dambrine, directeur de recherche à l'INRA, Sylvain Leblond, Jean-Luc Letz, agents ONF et Aimé Claudel, président de la société de pêche locale. Une certitude. "La Basse des Loges" n'a pas été choisie par hasard : ses 123 hectares destinés à recevoir le mélange finement broyé de calcaire et de dolomies présentent tous les symptômes d'une forêt en dépérissement avec, précisa Claudine Richter, *"toutes les conséquences dangereuses pour la flore, la faune, la qualité des eaux - plus de truites, au grand dam des pêcheurs - et la santé humaine"*. Etienne Dambrine ajouta qu'il suivrait avec beaucoup d'attention le temps de pénétration du calcium dans les sols et qu'une amélioration sensible se ferait sentir dans les deux ans.

*Claudine Richter, agent ONF, présente les roches, gypse et dolomie qui ont été ensuite réduites en poudre.*

### *350 kilos à chaque rotation*

Il ne restait plus qu'à se rendre sur les lieux de l'épandage. Un stock d'amendement - une poudre grisâtre - avait été déposé, un bulldozer s'en chargeait un plein godet qu'il déversait dans la trémie que l'hélicoptère en vol stationnaire lui présentait. En deux temps trois mouvements, la manœuvre était réalisée. Le pilote alors plongeait dans la basse, semant sa traînée de poudre médicamenteuse pour revenir à peine cinq minutes plus tard à la case remplissage. En tout et pour tout, il faudra que le secteur reçoive 300 grammes d'amendement par mètre carré, ce qui explique assez le choix d'une société spécialisée. Pour conclure, Claudine Richter rappelait l'implication financière du Conseil général, de la région et du ministère de l'agriculture *"pour une première française,"* ajoutait-elle, *qui devrait bientôt porter ses fruits."* A la météo maintenant de se montrer suffisamment... hélicophile.

**Christian STAPHE**



***Opération largage sur le "Basse des Loges", au cœur du massif de Prayé.***

*L'hélicoptère prêt à décoller et verser, à raison de 300 g par mètre carré, la poudre médicamenteuse sur les forêts malades des Vosges.* *(Ph. C.S.)*

Résultats de recherche

La Croix 08/10/2003

# Des forêts anémiées s'offrent une cure de calcium

**ENVIRONNEMENT** Pour la première fois en France, un largage de calcium et magnésium par hélicoptère a débuté hier sur des forêts vosgiennes malnutries et menacées de dépérissement

Le problème n'est pas nouveau. Les tristement célèbres pluies acides des années 1970-1980 furent à l'origine d'un dépérissement massif des forêts, notamment outre-Rhin. Si la crise a pu alors être jugulée, certains sols n'en ont pas moins poursuivi leur acidification. Ainsi dans l'est de la France, le massif vosgien demeure-t-il particulièrement vulnérable, en raison de la nature de ses sols, constitués de roches de grès et de granit naturellement pauvres en calcium et magnésium et donc particulièrement sensibles au risque d'acidification.

Si les pollutions soufrées, imputables notamment à la combustion du charbon et du pétrole, ont diminué ces dernières décennies, ce n'est pas le cas des dépôts azotés qui ont, au fil des ans, continué à appauvrir les maigres réserves nutritives minérales du sol vosgien, indispensables à la bonne santé des forêts et des rivières.

**Un épandage de petits granules obtenus par le broyage de roches**

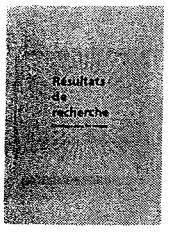
Les scientifiques ont jugé que la situation devenait critique en ce début d'automne, d'autant qu'au sortir de longs mois de sécheresse, les peuplements forestiers sont exsangues et ainsi doublement exposés au risque d'attaques phytosanitaires. Les rivières sont également mal en point : l'eau acide traverse les sols et finit par gagner les cours d'eau. L'acidification a ainsi eu raison des truites qui ont presque totalement disparu des cours d'eau. Plus largement, l'ensemble de la biodiversité des ruisseaux, lacs et rivières a été malmené, diminuant le nombre d'espèces présentes et le nombre d'individus.

L'Office national des forêts a donc décidé d'agir avec le concours financier de l'Agence de l'eau et des instances départementales et régionales et avec le soutien scientifique du CNRS, de l'Inra (recherche agronomique) et du laboratoire de biodiversité de l'université de Metz. C'est à l'universitaire François Guérold qu'est revenue la mission de diriger les « opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère ». En clair, il s'agit de l'épandage aérien, à raison de trois tonnes par hectare, de calcium et de magnésium, sous forme de petits granules obtenus par broyage de roches naturelles, calcaires et dolomies (roches sédimentaires riches en calcium et magnésium).

Les opérations ont débuté lundi et dureront jusqu'à demain en plein sol gréseux des Vosges, dans la forêt domaniale du Val-de-Senones, sur le bassin versant dit Basse-des-Escaliers, d'une superficie de 123 hectares. Un autre site vosgien à sol granitique a été choisi pour cette première expérience française : la forêt domaniale et communale de Cornimont, sur les 76 ha du bassin versant de Longfoigneux. Arbres et sols vont quelque temps garder leur couverture de granules de calcaire avant que ceux-ci pénètrent peu à peu dans le sol. Ce traitement simple, naturel et dénué de toute toxicité, devrait rapidement porter ses fruits. Les scientifiques en attendent des signes visibles de meilleure santé des végétaux d'ici à deux ans.

C'est en tout cas la leçon tirée des expériences similaires déjà menées dans divers pays, notamment en Allemagne et dans les pays scandinaves, qui se sont révélées concluantes et ont permis une restauration écologique des sites traités. Pour amplifier les effets du traitement, l'ONF s'engage dans la voie d'une meilleure gestion environnementale de ses peuplements : éviter les fortes densités qui épuisent les ressources des sols, privilégier la régénération naturelle, les essences « spontanées » étant mieux adaptées aux sols et aux climats, tout en favorisant les forêts de feuillus car les aiguilles d'épicéa et de sapin jouent un rôle fort dans le processus d'acidification lors de leur décomposition.

**Marie VERDIER**




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

**AFP 08/10/2003**

Environnement-pollution-pluies

Une potion de calcium et de magnésium contre l'acidification des sols vosgiens

(REPORTAGE)

Par Virginie MONTET

VAL DE SENONES (Vosges), 8 oct (AFP) - Une potion de calcium et de magnésium en poudre répandue par hélicoptère: c'est le remède qu'administre l'Office National des forêts (l'ONF) pour combattre l'acidification des sols du massif vosgien.

'C'est une première en France', assure Claudine Richter, jeune ingénieur de l'ONF qui pilote ce projet. 'Il s'agit de traiter, en quatre jours et pour un siècle, 200 hectares de forêts dans le Val de Senones et près de Cornimont', où les sols et les ruisseaux ont été rendus acides par la pollution atmosphérique, explique-t-elle.

Brandissant une branche d'épicea aux aiguilles devenues jaune-citron, Jean-Michel Letz, forestier de l'ONF, montre comment les pluies acides et la pollution atmosphérique --sur un sol de grès rose déjà acide naturellement--, font dépérir les arbres et dépeuplent les cours d'eau.

Des milliers de spécimens d'invertébrés ont disparu des ruisseaux du bassin depuis trente ans et les truites ont déserté leurs eaux, s'alarme François Guérold, chercheur en écologie de l'université de Metz tout en soulevant une pierre lisse et brillante où il ne discerne plus ni champignons, ni micro-organismes. 'Vous voyez, c'est tout propre et tout joli, mais il n'y a plus de vie !'.

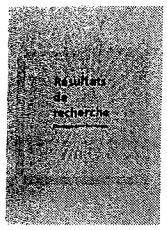
'Regonfler les sols en calcium et magnésium sur une période durable', tel est le but de l'opération préparée par l'ONF, l'INRA, le CNRS, et suivie par des étudiants de l'université de Metz. L'Etat finance 30% de l'expérience, le Conseil général des Vosges 25%, l'Agence de l'eau Rhin-Meuse 20% et l'ONF 25% pour un coût total de 345.000 euros, incluant un bilan scientifique à l'horizon 2006.

Déjà expérimenté en 1991 dans les Vosges, le procédé est largement utilisé en Allemagne où dans le seul Etat régional du Bade-Wurtemberg, 20.000 hectares de forêts par an font l'objet de 'chaulage'.

C'est d'ailleurs dans une carrière de la Forêt noire, à Hemfingen, que l'opération 'd'amendement calco-magnésien' vosgienne est allée chercher les 600 tonnes de carbonate de calcium et de magnesium, issu de dolomie et de gypse broyés. L'hélicoptère charge une trémie suspendue à un câble et largue la poudre grisâtre à raison de trois tonnes à l'hectare ou de 300 grammes au m2.

L'effet sur le peuplement forestier est garanti, selon Claudine Richter. Pour preuve, les parcelles traitées en 1991 ont montré, lors d'un bilan effectué en 1998, un 'état sanitaire des arbres très nettement contrasté' par rapport aux parcelles non-traitées où l'on observe jaunissement et défoliation.

Combattre l'acidité de l'eau dans le massif vosgien, qui se targue de la pureté de ses sources, est une cause désormais bien comprise des acteurs politiques de la région, souligne Etienne Dambrine, directeur de recherche à l'INRA. D'autant plus qu'une eau acide peut nuire à la santé humaine: elle dissout le plomb encore présent dans certaines canalisations et peut ainsi engendrer du saturnisme, rappelle ce chercheur.



## France bleu 08 et 10 /10/2003

8368-4953

FRANCE BLEU
08/10/2003
05 H 04
Durée 00 h 01 mn 59 s
TRANCHE 5H04/5H29
ARNAUD BALME

05:17:48 DOSSIER : LES PLUIES ACIDES DUES A LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE. LE PHENOMENE TOUCHE LA FORET DES VOSGES. L'INRA, L'ONF ET LE CNRS TENTENT D'ASSAINIR LES TERRES A SENONES, EN EPENDANT DE LA POUDRE CALCAIRE SUR LES SOLS. 05:18:10 REPORTAGE DE CHRISTOPHE ANGELIQUE. 05: 18:26 INTERVIEW D'ETIENNE DAMBRINE CHARGE DE RECHERCHES A L'INRA. 05:18:58 LA TOXICITE DES EAUX A AFFECTE LES ESPECES AQUATIQUES. 05: 19:03 INTERVIEW DE FRANCOIS GEROLD, CHERCHEUR A L'UNIVERSITE DE METZ. IL ASSURE QUE L'EAU N'EST PLUS EXPLOITABLE CAR ELLE N'EST PLUS POTABLE. 05:19:47

NATURE-ENVIRONNEMENT

8368-4966

FRANCE BLEU ALSACE
10/10/2003
08 H 00
Durée 00 h 02 mn 24 s
JOURNAL
THIERRY COLIN

08:10:10 DANS LES VOSGES, L'ACIDITE DES SOLS POSE PROBLEME. ELLE EST ACCRUE PAR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE, L'EXPLOITATION FORESTIERE ET S'ETEND A L'EAU. 08:10:23 REPORTAGE 08:10:36 INTERVIEW D'ETIENNE DEMBRINE, CHARGE DE RECHERCHE A L'INRA. LES POISSONS ET CRUSTACES ONT DISPARU. 08:11:32 INTERVIEW DE FRANCOIS GUEROLD, UNIVERSITE DE METZ. L'EAU N' EST PLUS EXPLOITABLE. 130 HECTARES SERONT TRAITES A LA POUDRE DE ROCHE CALCAIRE. 08:12:34

Le Point 10/10/2003

# « Pluie » antiacide sur les Vosges

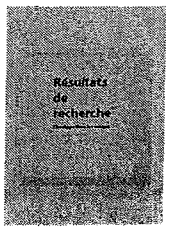
« *On a refait le Vietnam ! Sauf que nos hélicos ont balancé de la poudre de calcaire et non pas de l'agent orange* », s'esclaffe Etienne Dambrine. Ce biogéochimiste de l'Institut national de la recherche agronomique (Inra) décrit le dernier épisode de la guerre sans merci livrée, au côté de l'Office national des forêts (ONF), à l'acidité des sols dans les Vosges. Pendant trois jours, une noria d'hélicoptères a répandu plus de 500 tonnes de calcium et de magnésium au-dessus des massifs du Val de Senones et de Cornimont.

## Un double objectif

Cet amendement aérien, déjà largement pratiqué en Allemagne, a un double objectif : combattre l'acidité des rivières, pour amorcer le retour des truites, et chauler les sols, pour réduire le dépérissement des arbres.

Constitué de grès et de granit, le massif vosgien souffre, en effet, d'un grand déficit en calcium et en magnésium. Les pluies acides, d'origine industrielle, ont accentué le phénomène qui, avec les sécheresses à répétition, a mis à mal la forêt vosgienne dans les années 80.

« *Les arbres devraient retrouver leur verdeur d'ici à deux ans, mais le retour des truites se fera plus tard, le temps que le calcium et le magnésium perfusent jusqu'aux rivières* », estime Etienne Dambrine ■ F. L.




## Le Berry Républicain 10/10/2003

■ **Lutte contre l'acidification dans les Vosges.** — Cette semaine, dans les Vosges, ont commencé des opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère (chaulage). Ces opérations test, fruit d'une collaboration entre l'ONF, l'INRA, le CNRS, l'Université de Metz et de Nancy ainsi que le Département santé des forêts, et soutenues par le département des Vosges et la région Lorraine devraient permettre la restauration écologique des sites sur le long terme.

## Monde rural 13/10/2003

# MONDE RURAL

### Forêt : des opérations de chaulage par hélicoptère dans les Vosges

Du 7 au 9 octobre, des opérations d'amendement calco-magnésien par hélicoptère (chaulage) ont eu lieu en forêts de Val de Senones et de Cornimont. C'est une première en France. Ces deux opérations tests sont le fruit d'une collaboration entre l'ONF, l'Inra, le CNRS, l'Université de Metz et de Nancy ainsi que le Département Santé des Forêts, et soutenues par le département des Vosges et la région Lorraine. Le Massif vosgien est une région vulnérable et fortement exposée à l'acidification. Ces opérations sont réalisées à l'échelle de deux bassins versants dont les ruisseaux sont particulièrement acides. L'originalité de cette expérience «grandeur nature» vise, en effet, à améliorer la qualité des eaux. Au cours des dernières décades, de nombreuses études ont montré une acidification des sols, des sources et des cours d'eau sous l'influence des dépôts de polluants atmosphériques acides et azotés. L'acidité des sols met en péril les forêts, celle des eaux engendre une diminution de la biodiversité aquatique et rend les eaux non potables.

Le Figaro 14/10/2003

**ÉCOLOGIE** *Pour remédier aux effets des pluies acides sur les sols et les rivières, de la chaux est déversée par hélicoptère*

# La terre des Vosges soignée au magnésium

**Des forêts carencées et des ruisseaux aux eaux acides impropres à la vie aquatique et à la consommation. Pour remédier à tous ces maux, des épandages de calcium et de magnésium sont effectués par hélicoptère, à titre expérimental, sur deux communes des Vosges. A Cornimont, ce sont les pêcheurs de truite qui ont été les premiers à alerter les scientifiques. Bel exemple de coopération entre hommes de terrain et hommes de savoir. Reportage.**

Cornimont (Vosges) :
de notre envoyé spécial
Marc Mennessier

Pendant longtemps, Marc Géhin s'est demandé pourquoi la truite fario disparaissait de certains ruisseaux. *« Le phénomène a commencé à se manifester dans les années 70,* raconte ce Vosgien pure souche, au regard pétillant, qui préside l'association des pêcheurs de Cornimont, à une vingtaine de kilomètres au sud de Gérardmer. *C'était incompréhensible : les zones touchées se situaient au-dessus des habitations et des usines, là où il n'y avait aucun signe visible de pollution, dans des eaux d'une limpidité exceptionnelle. »*

Il se renseigne, se plonge dans les livres, remue ciel et terre et, en dernier recours, effectue des prélèvements dans tous les ruisseaux de la commune. Le résultat est sans appel : les truites et leurs alevins, mais aussi la majeure partie de la microfaune aquatique dont elles se nourrissent, meurent partout où le pH (mesure de l'acidité) descend en dessous de 5 (les valeurs normales varient entre 6 et 6,5). Reste à trouver le responsable.

A cette époque les pluies acides, provoquées par les rejets industriels dans l'atmosphère, commencent à faire parler d'elles en Europe. Notamment en Suède où des mortalités de saumon sont signalées. Les ruisseaux vosgiens seraient-ils atteints du même mal ?

Il faut attendre l'été 1985 et la rencontre impromptue sur les bords d'un petit lac de montagne, entre François Valentin, vice-président des pêcheurs de Cornimont et un biologiste du CNRS, Jean-Charles Massabuau, venu effectuer des prélèvements d'eau dans le cadre d'une mission parlementaire sur les pluies acides justement, pour avoir un début de réponse.

Les pH mesurés ce jour-là sont voisins de 6, donc proches de la normale. Le dossier aurait été clos si François Valentin n'avait mis le scientifique en rapport avec Marc Géhin. Lequel insiste pour qu'il revienne en automne ou au printemps.

Il se trouve en effet que l'acidité est maximale en période de crue ou de fonte des neiges car l'eau chargée de polluants atmosphériques dévale les pentes et aboutit dans les ruisseaux sans s'infiltrer préalablement dans les sols où elle est neutralisée. A l'inverse, le pH remonte en été lorsque les précipitations sont faibles.

Jean-Charles Massabuau prend les deux hommes au mot et revient à Cornimont en novembre et en mai de l'année suivante. Bien lui en prend : les valeurs de pH sont toutes inférieures à cinq avec un minimum à 4,1. En outre, les éléments métalliques, comme le calcium, le magnésium et le sodium, essentiels à la vie aquatique ont quasiment disparu. A la place, le biologiste détecte de très fortes concentrations de nitrates et de sulfates, qui sont la signature chimique des fameuses pluies acides.

***« Si nous n'avions pas fouiné, les scientifiques seraient passés à côté,*** confie François Valentin, devant la petite station de mesures hydrologiques que les techniciens de l'Office national des forêts (ONF) finissent d'installer sur les bords du Lonfoigneux, dont les eaux, trop claires pour être honnêtes, trahissent le mal insidieux qui les ronge.

C'est aujourd'hui en effet que débute une opération hors du commun. Pendant deux jours, un hélicoptère va déverser, à raison de 300 grammes au mètre carré, un mélange de chaux et de magnésie sur 75 hectares de forêts de hêtres et de résineux autour de Cornimont. Dénuée de toute toxicité, cette fine poudre blanche d'origine naturelle va s'infiltrer progressivement dans le sol et corriger peu à peu les effets délétères de l'acidification.

*« Nous sommes les médecins de l'eau,* souligne François Guerold, spécialiste des invertébrés aquatiques à l'université de Metz, partenaire scientifique de l'opération avec l'Inra, le CNRS et l'ONF. *Nous la soignons comme un malade à qui l'on prescrirait des éléments minéraux pour traiter une carence. »*

Ce n'est pas la première fois que ce type d'intervention a lieu. Les Suédois et les Allemands y ont massivement recours depuis des années avec des résultats bénéfiques. Et, la semaine dernière, entre averses de pluie et de neige, un bassin versant de 125 hectares situé dans le val de Senones, au nord des Vosges, a lui aussi été « chaulé ». Pendant plusieurs années, les scientifiques vont étudier l'impact de cet amendement calco-magnésien sur les arbres. Les aidera-t-il, par exemple, à mieux supporter le stress hydrique intense subi cet été pendant la canicule ?

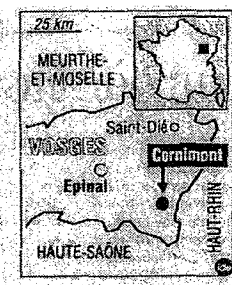
Mais l'opération de Cornimont a ceci d'original qu'elle intègre aussi le facteur eau, essentiel à la vie des truites mais aussi des humains. Avec une pluviométrie qui s'élève par endroits à 2 000 millimètres d'eau par an (trois fois plus qu'en région parisienne), le massif vosgien est un formidable château d'eau. Une eau que l'acidification a malheureusement enrichie en aluminium. Dans certains captages les concentrations de soufre sont quatre fois supérieures à la norme européenne de 200 microgrammes par litres. Ce qui oblige les collectivités locales et notamment la commune de Cornimont à traiter l'eau de ses sources pour la rendre potable : un comble !

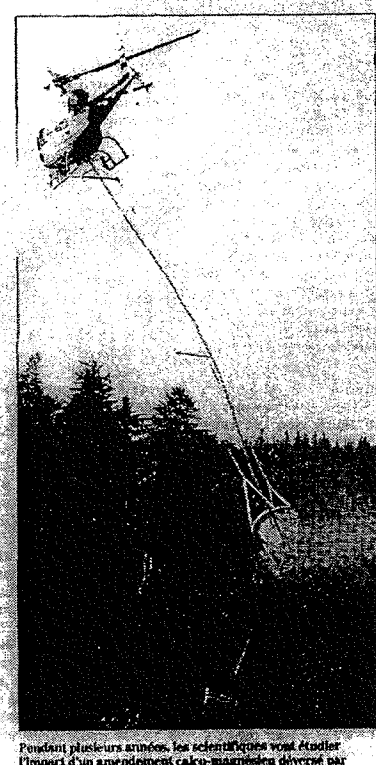
Aujourd'hui, les pluies sont moins acides que par le passé. La fermeture d'un grand nombre de centrales thermiques consécutive à l'avènement du nucléaire, la filtration des fumées d'usine, la désulfurisation du gazole ont contribué à diviser par trois la concentration en soufre des eaux de pluie sur le massif vosgien, entre 1993 et 2001. Sur la même période, les oxydes d'azote ont été réduits d'un facteur deux. Mais l'impact sur les milieux risque d'être long à se manifester, surtout dans des zones naturellement acides comme Senones et Cornimont situées sur des grès et des granites « blancs » très carencés en ions métalliques.

*« En chaulant, on donne le petit coup de pouce nécessaire pour accélérer le processus de récupération »,* résume Etienne Dambrine, chercheur à l'Inra de Nancy qui s'attend à voir des résultats dans les années qui viennent.

Pas question pour autant de chauler tous les bassins versants de la région. *« Cette méthode doit être réservée aux zones sensibles ou fragilisées que nous sommes d'ailleurs en train de cartographier,* estime Bernard Roman-Amat, directeur territorial de l'ONF-Lorraine.

Pour l'heure, Marc Géhin et François Valentin attendent que « leurs » larios vosgiennes, qu'ils ont su magnifiquement préserver de l'hybridation, puissent enfin remonter le Ventron, le Rouge Rupt, le Lonfoigneux ou le Roncy...



Pendant plusieurs années, les scientifiques vont étudier l'impact d'un amendement calco-magnésien déversé par hélicoptère sur les arbres d'une forêt près de Cornimont. (DR.)

Qualité des milieux

# Les Vosges s'offrent un bain de calcium

**Pour lutter contre l'acidification du massif vosgien, un amendement de roches calcaires a été déversé par hélicoptère sur 200 hectares de forêts. Une première en France.**

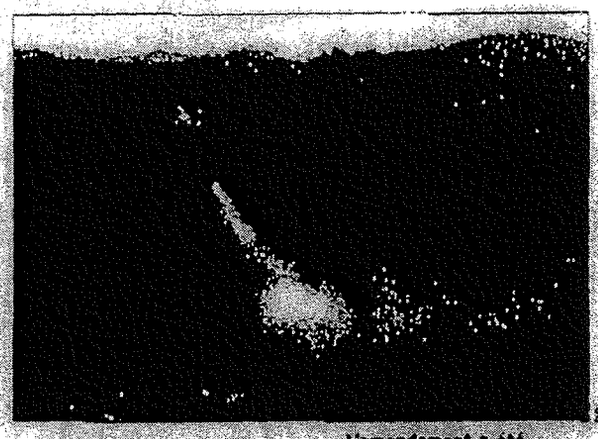
En octobre dernier, les Vosgiens qui levaient les yeux au ciel pouvaient y voir un hélicoptère jouer au marchand de sable. Une vaste opération de chaulage était réalisée sur les forêts de Val-de-Senones et de Corcimont, situées dans deux bassins versants dont les ruisseaux sont particulièrement acides. Six cents tonnes de roches calcaires broyés ont été déversées sur 200 hectares pour améliorer la qualité des eaux du massif, touchées par l'acidification depuis de nombreuses années. Les roches vosgiennes, en grande partie du grès et du granite, sont naturellement acides et pauvres en calcium et magnésium. S'y ajoute la pollution atmosphérique, dont les dépôts acides et azotés accentuent le phénomène, néfaste au peuplement forestier.

## La faune et la flore sont menacées

« *Le calcium et le magnésium libérés vont progressivement neutraliser l'acidité des sols et des cours d'eau et, à terme, améliorer leur qualité*, explique Étienne Dambrine, chercheur à l'Inra de Nancy. *Ces éléments, nécessaires à la croissance des plantes et des arbres, restaureront pour des décennies l'état sanitaire des forêts carencées.* » Cette expérience, fruit d'une collaboration entre l'ONF, l'Inra, le CNRS, les universités de Metz et de Nancy, et le département santé des forêts (DSF) du ministère de l'Agriculture, est financée par l'ONF et l'État. L'amendement coûte 500 euros par hectare. Déjà réalisée en Allemagne et dans les pays scandinaves, cette opération est une première en France sur une si grande échelle.

Forestiers et scientifiques vont suivre sur au moins cinq ans la restauration écologique des sites traités. Pour ce faire, des mesures (température, débit d'eau et conductivité électrique) sont réalisées en continu. Pour chaque bassin versant, un site sans amendement sert de référence. Les résultats sont comparés aux mesures enregistrées pendant un an avant l'opération. « *Après le chaulage, la conductivité électrique, qui traduit la quantité d'éléments dissous dans l'eau, a atteint un pic* en passant de 23 à 150 µS [microsiemens, ndlr]. *Ces valeurs sont dues à la dissolution des roches qui ont été directement déversées dans le cours d'eau durant le chaulage* », observe Daniel Viville, chercheur au centre de géochimie de la surface du CNRS, à Strasbourg. Quant aux effets de l'amendement sur les sols, plus durables, les scientifiques devront patienter quelques mois avant de les observer. « *Ils sont naturellement différés. Il faut attendre que le calcium et le magnésium se dissolvent et traversent tous les sols avant d'atteindre les ruisseaux* », explique Daniel Viville. « *Cela peut prendre un à dix ans !* », ajoute Étienne Dambrine. Toutefois, cinq mois après l'épandage, l'opération semble déjà porter ses fruits puisque la conductivité électrique s'est stabilisée à 40 µs. Les cours d'eau retrouvent ainsi une certaine basicité. « *Avant chaulage, leur pH était de 3,8. Il est remonté à 4,5, voire 5* », note Étienne Dambrine. Une question reste cependant en suspens : quelle sera la durée des effets du chaulage sur la qualité de l'eau ? Dix ans ? Vingt ans ? Nul ne le sait pour l'instant. L'épandage sera certainement renouvelé si les sources d'acidité ne sont pas réduites. C'est pourquoi des mesures à plus long terme doivent lui être associées : adapter la gestion des forêts aux capacités réelles du sol et réduire la pollution atmosphérique. ■

**Sylvie Boistard**



**L'amendement a été répandu sur 200 hectares : pour une surface aussi vaste, il a fallu recourir à un hélicoptère.**

### Contacts

- *CNRS, Daniel Viville, tél. : 03 90 24 04 46.*
- *Inra, Étienne Dambrine, tél. : 03 83 39 40 71.*

## L'acidité affecte la biodiversité

**L'acidification des cours d'eau a un impact direct sur la vie aquatique. Les truites, dont la survie est menacée dès que le pH est inférieur à 5,5, ont presque totalement disparu des ruisseaux vosgiens. Les forêts ne sont pas épargnées. L'acidité non maîtrisée des sols provoque des difficultés d'alimentation minérale pouvant conduire au dépérissement des arbres, qui se traduit par une perte anormale et un jaunissement du feuillage si le sol s'épuise. Enfin, les eaux acides sont impropres à la consommation.**

La Liberté de l'Est 17/06/2004

*Environnement*

# Chaulage : bain de calcium revigorant pour les Vosges

Les premiers bilans de la lutte contre l'acidification du massif vosgien sont plutôt satisfaisants. Les vacanciers pourront à nouveau pêcher la truite dans des eaux claires...

LE THOLY. - En automne dernier, le département des Vosges a été le premier département français à avoir été "chaulé". Sur le versant Nord, du côté de Cornimont, le long du ruisseau du Longfoigneux et du côté Sud, près de Raon l'Etape, à la Basse des Escaliers, ce ne sont pas moins de 600 tonnes de roches calcaires broyés qui ont déversés sur 200 hectares.

Les roches vosgiennes, faites en grande partie de grès ou de granit, sont pauvres en calcium et naturellement acides. Bien que l'étude se fasse sur 5 à 10 ans, Nicolas Angéli, travaillant au CNRS et à l'Inra, dans le cadre d'une thèse qu'il rédige en ce moment, tire déjà quelques résultats encourageants et satisfaisants.

### *Un Ph redevenu normal*

*"Les écosystèmes vosgiens sont très acides. Forêts, sol et eau ont un besoin de calcaire, magnésium et calcium. Nous avons choisi le versant nord et sud afin de quantifier les résultats au travers du suivi des ruisseaux."* explique Nicolas Angéli, qui après sa thèse sur notre massif, devra ensuite de se diriger vers la recherche ou l'enseignement.

*"Les premières études que nous venons d'effectuer sont très encourageantes : potabilité tourne autour d'un Ph de 7. Avant le chaulage, l'eau avait un Ph de 4 à 4.5, donc assez acide. Aujourd'hui, nous avons deux comportements différents"*. En effet, en fonction de la géologie des sites, le chaulage a des effets différents.

A Raon l'Etape, à la Basse des Escaliers, du côté de Moussey, le Ph a augmenté aussitôt après le chaulage pour revenir à son taux initial de 4, 4.5. Que s'est-il donc passé ? *"Là, c'est une question de temps, il faut que l'eau traverse la roche. Son temps de résidence est plus long, il faut donc attendre."*

***Nicolas Angéli fait une thèse sur le chaulage de notre massif.***

Alors qu'à Cornimont tout semble aller plus vite. Guy Gehin, technicien ONF, partenaire de cette opération a fait des relevés positifs : *"Le Ph s'est stabilisé à 6 et ne semble pas redescendre."*

### *Faune, flore en meilleure santé*

Ce petit coup de pouce de l'homme a également des incidences sur la végétation carencée, la forêt puisant les éléments nutritifs dans l'eau.

En améliorant ainsi la qualité des eaux, une réintroduction de poissons comme la truite est plus aisée. Dans l'eau acide, les poissons ont du mal à survivre, le retour d'une faune aquatique est donc attendu.

Ce gros travail mené par le CNRS, l'Inra, la Région, l'ONF va permettre une restauration de la forêt, une meilleure qualité forestière (en évitant les plantation mon spécifique comme le sapin et l'épicéa qui acidifient le sol) et l'impact sera inévitable sur les promeneurs et les pêcheurs amoureux de notre massif. En cette veille estivale, les Vosges auront pris un bain de jouvence.

**C.B.**

***Une première en France, 200 hectares ont été chaulés et les résultats semblent plutôt bons. La finition s'est faite à la main...***

Date: 09/06/2006
OJD: N.C.
Page: 1000
Edition:(FRA) Epinal Val...
Suppl.:
Rubrique:

la liberté de l'est

# Cette acidité qui ronge nos rivières

## La pollution atmosphérique entraînant un dépérissement du massif forestier, a aussi un effet dévastateur sur les cours d'eau vosgiens. Après le diagnostic, l'heure est aujourd'hui à l'antidote.

L'acidification des sols a des répercussions directes sur la santé de nos rivières. Conscient d'un phénomène particulièrement néfaste pour l'environnement, le Conseil général a pris le problème à bras le corps dès le milieu des années 1990, en créant un observatoire test, unique en France. Par le biais de ce laboratoire, ONF, universitaires, chercheurs de l'INRA et du CNRS ont été amenés à porter la réflexion sur le terrain.

A l'échelon national, le massif des Vosges a il est vrai le triste privilège, de comptabiliser le plus grand nombre de dépôts acides après les Ardennes. Outre le fait que les polluants atmosphériques suivant une trajectoire d'ouest en est, buttent directement sur nos montagnes, le taux élevé de boisements en conifères, constitue un facteur aggravant d'acidification.

A ces phénomènes conjugués, s'ajoutent des roches constituées en grande partie de grès et de granits pauvres en éléments nutritifs. Autant de dangers mortels pour l'arbre et les rivières. D'où le débat organisé hier au Conseil général, à l'initiative d'Alain Rousset, le vice-président en charge des questions d'environnement. Les études réalisées par les scientifiques durant quatre ans sur 24 cours d'eau vosgiens démontrent aujourd'hui l'altération des écosystèmes.

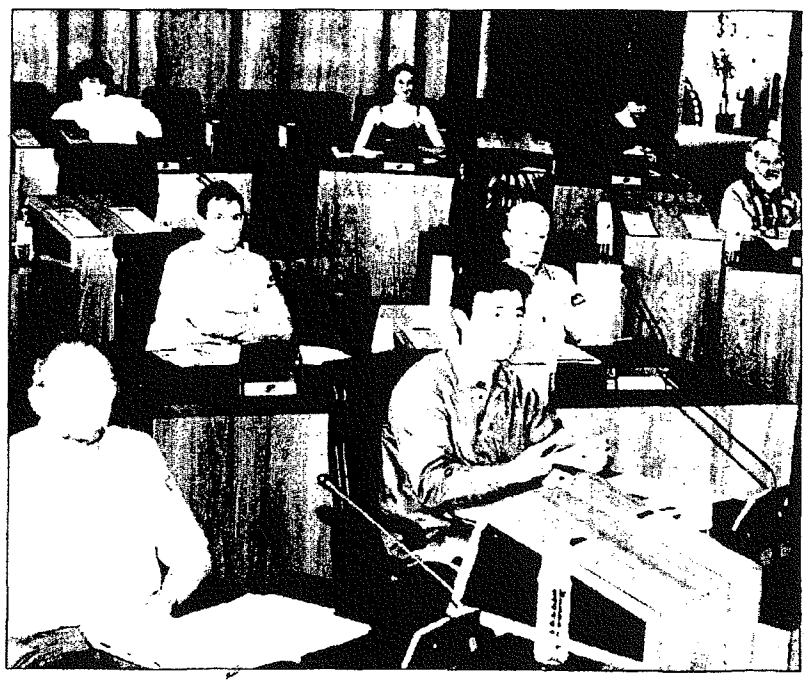
### *Epandage héliporté*

En résumé, l'acidification des ruisseaux conduit à une diminution du nombre d'organismes aquatiques. Ces agressions se soldent par un épuisement du vivier piscicole, en particulier des salmonidés, mais également des algues et des champignons aquatiques. Plus grave, la chute du pH dans l'eau, favorise l'apparition d'aluminium soluble dont certaines formes sont toxiques. Le traitement doit donc être réalisé en amont, c'est-à-dire au niveau des massifs boisés. En raison de la pollution, liée à l'activité humaine, des surfaces importantes d'épicéas et de sapins ont présenté des signes de jaunissement précoce. En cause, la pauvreté des sols en éléments nutritifs, conduisant à une acidité de l'eau. Solution retenue dès 1983 : l'amendement, consistant à apporter aux sols, du calcium et du magnésium sous forme de roche broyée.

Deux opérations ont ainsi été menées conjointement par l'ONF en forêt du Val de Senones et de Cornimont. Elle se sont traduites par l'épandage héliporté de roche calcaire broyée, selon un dosage de 3 tonnes à l'hectare. Cet apport vise à une restauration progressive du fonctionnement normal des sols et à terme à améliorer la qualité des cours d'eau.

A l'ONF, on reste convaincu de l'efficacité de la méthode qui en dépit de son coût (entre 300 et 700 euros à l'hectare) permet de prévenir tout risque de catastrophe écologique.

**Dominique BATTINI**



***Elus locaux et représentants de l'ONF ont fait le point hier sur les opérations menées dans les Vosges afin de réduire l'acidification des sols. (Photo Eric THIEBAUT)***

Tous droits de reproduction réservé

# ANNEXE V : Bibliographie

**Åberg G.**, 1995. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. Water Air Soil Pollution 79, 309-322.

**Åberg G.**, Jacks G. et Hamilton P.J., 1989. Weathering rates and $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratios: an isotopic approach. Jounrnal of Hydrology 109, 65-78.

**Åberg G.**, Jacks G., Wickman T. et Hamilton P.J., 1990. Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. Catena 17, 1-11.

**Alewell**, C., 1995. Sulfat-dynamik in sauren Waldböden - Sorptionsverhalten und Prognose bei nachlassenden Depositionen. Bayreuther Forum Ökologie Band 19.

**Alewell**, C., 2001a. Predicting reversibility of acidification: the European sulfur story. Water, Air and Soil Pollution 130, 1271-1276.

**Alewell**, C. et Gehre, M., 1999. Patterns of stable S isotopes in a forested catchment as indicators for biological S turnover. Biogeochemistry 47, 319-333.

**Alewell**, C., Manderscheid, B., Meesenburg, H. et Bittersohl, J., 2000. Is acidification still an ecologial threat ? Nature 407, 856-858.

**Alewell**, C., Armbruster, M., Bittersohl, J., Evans, C. D., Meesenburg, H., Moritz, K. et Pretchel, A., 2001b. Are the signs of acidification reversal in freshwaters of the low mountain in ranges in Germany ? Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 367-378.

**Andréassian,** V., 2002. Impact de l'évolution du couvert forestier sur le comportement hydrologique des bassins versants. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 781 pp.

**Appelberg**, M., Lingdell, P. et Andren, C., 1995. Integrated studies of liming acidified waters (Iselaw-programme). Water, Air and Soil Pollution 85, 883-888.

**Armbruster**, M., 1998. Zeitliche Dynamik der Wasser- und Elementflüsse in Waldökosystemen. Freiburger Bodenkundl. Abhandlungen 38, 1-103.

**Aroner**, E. R., 2001. WQHydro – Water Quality/Hydrology Graphics/ Analysis System – User's Manual. 90 pp.

**Aschan**, C., Dambrine, E., Nourrison, G. et Tabeaud, M., 1991. D.EM.E.N.T. Dépôt d'Eléments Minéraux sur les Ecosystèmes Naturels Terrestres, INRA, Nancy. 168 pp.

**Aubert**, D., Probst, A., Stille, P. et Viville, D., 2002.Evidence of hydrologic control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). Applied Geochemistry 17, 285-300.

**Augusto**, L., Ranger, J., Ponette, Q. et Rapp, M., 200. Relationships between forest tree species, stand production and stand nutrient amount. Annales des Sciences Forestières 57, 313-324.

**Ayers**, G. P., Peng, L. C., Gillett, R. W. et Fook, L. S., 2002. Rainwater composition and acidity at five sites in Malaysia, in 1996. Water, Air and Soil Pollution 133, 15-30.

**Badeau**, V., Dambrine, E. et Walter, C., 1999. Propriétés des sols forestiers français : résultats du premier inventaire systématique. Etude et Gestion des Sols 6, 165-180.

**Baize**, D. et Gérard, M. C., 1995. Référentiel pédologique. INRA, 332 pp.

**Bakker**, M., 1999. The effect of liming and gypsum and applications on a sessile oak (*Querqus petrea* (M.) Liebl.) stand at la Croix-Scaille (French Ardennes). Fine root dynamics. Plant and Soil 206 (1), 109-121.

**Bakker**, M., Nys, C. et Picard, J. F., 1998. The effect of liming and gypsum and applications on a sessile oak (*Querqus petrea* (M.) Liebl.) stand at la Croix-Scaille (French Ardennes). Site characteristics, soil chemistry and aerial biomass. Plant and Soil 206(1), 99-108.

**Barrett**, K., Aas, W., Hjellbrekke, A. G., Tarrason, L. et Schaug, J., 2000a. An evaluation of trends for concentrations in air and precipitation. In: Transboundary Acidification and Eutrophication in Europe, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.

**Barrett**, K., Posch, M., Bartnicki, J., Semb, A., Grini, A., Støren, E., Hjellbrekke, A.-G., Tsyro, S., Jonson, J. E., Vestreng, V., Lenschow, H. S., Aas, W. et Olendrzynski, K., 2000b. EMEP Report 2000. Transboundary acidification, eutrophication in Europe, Norwegian Meteorological Institute. 74 pp.

**Batiot**, C., Emblanch, C. et Blavoux, B., 2003. Carbone organique total (COT) et magnésium ($Mg^{2+}$) : deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique. Compte-rendu Géosciences 335, 205-214.

**Baudoin**, J. M., 2006. Biodiversité et fonctionnement de cours d'eaux forestiers soumis à des processus d'acidification anthropiques : effet d'une restauration par épandage aérien d'amendement calco-magnésien dans le massif vosgien, Université de Metz, Metz.

**Becker**, M., 1989. The role of climate on present and past vitality of silver fir in forests in the Vosges mountains of northeastern France. Canadian Journal of Forest Research 19, 1110-1117.

**Becker**, M., Bert, G. D., Landmann, G., Lévy, G., Rameau, J. C. et Ulrich, E., 1995. Growth and decline symptoms of Silver fir and Norway spurce in northeastern France: relation to climate, nutrition and sylviculture. Dans : G. Landmann and M. Bonneau (Editeurs), Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains. Springer, Berlin, pp. 82-119.

**Becker,** T., 1991. Production endogène de protons par les cycles de l'azote et du soufre dans deux sapinières vosgiennes : bilans saisonniers et incidence sur la toxicité de l'aluminium. Université Henri Poincaré, Nancy I, 142 p.

**Belkacem**, S. et Nys, C., 1993. Effets des différentes formes d'amendements calcaires et du gypse sur les caractéristiques chimiques d'un sol acide forestière. pp. 113-125.

**Bénichou**, P. et Le Breton, O., 1987. Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométirques statistiques. La Météorologie 7(19), 23-34.

**Birck**, J.-L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronolgy. Chemical Geology 56, 73-83.

**Blaser**, P., Zyseet, M., Zimmermann, S. et Luster, J., 1999. Soil Acidification in southern Switzerland between 1987 and 1997: a case study based on the critical load concept. Environmental Science and Technology 33, 2383-2389.

**Blum** et al., Erel, Y. et Brown, K., 1994. 87Sr/86Sr ratios of Sierra Nevada stream waters: implications for relative mineral weathering rates. Geochemica et Cosmochemica Acta 58, 5019-5025.

**Boggero**, A., Belfanti, S., Brizzio, M. C., Calderoni, A. et Mosello, R., 1996. Trends in the chemistry of surface water in the north-western Italy. IV. Nitrogen in sub-alpine rivers Pellino, Pellesino, Pescone and Cannobion (Lago Maggiore watershed). Memorie Istituto Italiano di Idrobiologia 54, 143-159.

**Bonneau**, M., 1985. Le "nouveau dépérissement" des forêts. Symptômes, causes possibles, importance éventuelle de la nature des sols. Science du Sol 4, 239-251.

**Bonneau**, M., 1993. Synthèse des recherches sur les causes du dépérissement et sur la pollution atmosphérique. Dans : M. Bonneau et G. Landmann (Editeurs), Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises, programme DEFORPA, rapport 1992, Nancy, pp. 9-33.

**Bonneau**, M., 2005. Evolution of the mineral fertility of an acidic soil during a period of ten years in the Vosges mountains (France). Impact of humus mineralisation. Annales des Sciences Forestières 62, 253-260.

**Bonneau**, M., Faivre, M., Gury, M., Hétier, J. M. et Le Tacon, F., 1978. Carte pédologique de France à 1/100000$^{ème}$ Saint-Dié. Notice explicative. INRA, pp 158.

**Bonneau**, M. et Fichter, J., 1991. Cartographie du dépérissement à partir de photographies aériennes sur un secteur des Hautes-Vosges, Nancy.

**Bonneau**, M., Landmann, G. et Adrian, M., 1992. La fertilisation comme remède au dépérissement des forêts en sol acide : essais dans les Vosges. Revue Forestière Française XLIV(3), 207-223.

**Bonneau**, M. et Souchier, B., 1994. Pédologie, 2. Constituants et propriétés du sol. 665 pp.

**Bonneau**, M. et Nys, C., 1997. Effets des amendements calci-magnésiques en forêt. Compte-rendu de l'Académie d'Agriculture Française 83(N6), 161-169.

**Bonneau**, M., Belkacem, S., Nys, C., Ranger, J., Gelhaye, D., Lefevre, Y. et Humbert, D., 2000. Evolution d'un sol forestier acide des Vosges sur une période de 10 ans. Etude et Gestion des Sols 7(2), 99-118.

**Borg**, H., Andersson, P., Nyberg, P. et Olofsson, E., 1995. Influence of wetland liming on water chemistry of acidified mountain streams in Lofdalen, central Sweden. Water, Air and Soil Pollution 85, 907-912.

**Bouchard**, A., 1997. Recent lake acidification and recovery trends in southern Quebec, Canada. Water, Air and Soil Pollution 94, 224-245.

**Boucher**, O. et Pham, M., 2002. History of sulfate aerosol radiative forcings. Geophysical Research letters 29(9), 22-1-22-4.

**Boudot**, J.-P., Becquer, T., Merlet, D. et Rouiller, J., 1993. L'aluminium dans les solutions des sols : incidence sur le dépérissement forestier. Dans : M. Bonneau et G. Landmann (Editeurs), Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises, programme DEFORPA, rapport 1992, Nancy, pp. 271-276.

**Boudot**, J.-P., Maitat, O., Merlet, D. et Rouiller, J., 1996. Evidence for the redissolution of soil spodic horizons under the influence of acid deposition in the Vosges mountains (north-eastern France). The Science of the Total Environment 184, 211-214.

**Bourrié**, G., 1978. Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride, Louis Pasteur, Strasbourg, 174 pp.

**Brahmer**, G., 1994. Effects of whole catchment liming and Mg addition on soil water and runoff at two forested watersheds in the Black Forest (Germany). Forest Ecology and Management 68, 47-60.

**Bramryd**, T. et Fransman, B., 1995. Silvicultural use of wood ashes – effects on the nutrient and heavy metal balance in a pine (*P. sylvestrus,* L.) forest soil. Water, Air and Soil Pollution 85, 1034-1044.

**Brandryd**, T. E. et Roefols, J. G. M., 1995. Enhanced growth of the macrophyre Juncus bulbosus in a norwegian limed lake. A regional survey. Water, Air and Soil Pollution 85, 913-918.

**Brenot**, A., 2006. Origine de l'eau et des éléments dissous par traçage isotopique (H, O, S, Mg, Sr) sur le bassin amont de la Moselle. Thèse de l'INPL Nancy, 238 p.

**Brett**, M. T., 1989. Zooplankton communities and acidification processes (a review). Water, Air and Soil Pollution 44, 381-414.

**Bulger**, A. J., 2001. Blood, poison and death: effects of acid deposition on fish, Acid rain: are the problems solved ?, 6 pp.

**Burns**, D. A., 1996. The effects of liming an Adirondack lake watershed on downstream water chemistry. Biogeochemistry 32, 339-362.

**Cantrell**, K. J., Serkiz, S. M. et Perdie, E. M., 1990. Evaluation of acid neutralizing capacity data for solutions containing natural organi acids. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 1247-1254.

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

**Carcamo**, H. A. et Parkinson, D., 2001. Localized acidification near sour gaz processing plants: are forest floor macro-invertebrates affected ? Applied Soil Ecology 17, 199-213.

**Cauer**, H., 1949. Ergebnisse chemisch-meteorologischer forschung. Archiv für Meteorologie. Geophysik and Biokilmatologie B1 3-4, 221-256.

**CEMAGREF**, 1994. Guide pratique d'hydrométrie, Paris.

**Chen**, L. et Driscoll, C. T., 2003. Modeling the response of soil and surface waters in the Adirondack and Catskill regions of NewYork to changes in atmospheric deposition and historical land disturbance. Atmospheric Environment 38, 4099-4109.

**Chiwa**, M., Kim, H. D. et Sakugawa, H., 2003. Rainfall, streamflow, and throughfall chemistry at urban- and mountain-facing sites at Mt.Gokurakuji, Hiroshima, Western Japan. Water, Air and Soil Pollution 146, 93-109.

**Christophersen**, N., Robson, A., Neal, C., Whitehead, P. G., Vigerust, B. et Henriksen, A., 1990. Evidence for long-term deterioration of streamwater chemistry and soil acidification at the Birkenes catchment, southern Norway. Journal of Hydrology 116, 63-76.

**Cirmo**, C. P. et Driscoll, C. T., 1996. The impact of a watershed $CaCO_3$ treatment on stream and wetland biogeochemistry in the Adirondack Moutains. Biogeochemistry 32, 265-297.

**Clair**, T. A., Ehrman, J. M., Ouellet, A. J., Brun, G., Lockerbie, D. et Ro, C. U., 2002. Changes in freshwater acidification trends in Canada's atlantic provinces: 1983-1997. Water, Air and Soil Pollution 135, 335-354.

**Colin**, G., 2003. Les forêts françaises après les tempêtes de décembre 1999, Inventaire Forestier National. 27 pp.

**Cooper**, D. M., 2005. Evidence of sulphur and nitrogen deposition signals at he United kingdom Acid Waters Monitoring Network sites. Environmental Pollution 137, 41-54.

**Coulon**, M., 1973. La discordance du Viséen supérieur dans les Vosges méridionales, 1ère réunion annuelle des Sciences de la Terre, Paris, pp. 143.

**Croise**, L., Ulrich, E., Duplat, P. et Jaquet, O., 2002. RENECOFOR - Deux approches indépendantes pour l'estimation et la cartographie des dépôts atmosphériques totaux hors couvert forestier sur le territoire français. Dans : Office National des Forêts, Département Recherche et Développement (Editeur), pp. 102.

**Curtin**, D. et Smillie, G. W., 1983. Soil solution as affected by liming and incubation. Soil Science Society American Journal 47, 701-706.

**Curtis**, C. J., Reynolds, B., Allott, T. E. H. et Harriman, R., 2001. The link between the exceedance of acidity critical loads for freshwaters, current chemical status and biological damage: a re-interpretation. Water, Air and Soil Pollution (112), 399-413.

**Daldoum**, M. A., 1992. Rôle édaphique dans le fonctionnement biogéohimique et l'état de santé de deux pessières vosgiennes. Effet d'un amendement calci-magnésien, Université Henri Poincaré Nancy I, Nancy, 263 pp.

**Dalziel**, T. R. K., Wilson, E. J. et Proctor, M. V., 1994. The effectiveness of catchment liming in restoring acid waters at Loch Fleet, Galloway, Scotland. Forest Ecology and Management 68, 107-117.

**Dambrine**, E., Ranger, J., Nys, C., Bonneau, M., 1993. Sources et puits de protons dans les ecosytèmes forestiers vosgiens et ardennais. Dans : Bonneau, M. et Landmann, G. (éditeurs), Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises, programme DEFORPA, rapport 1992, Nancy, INRA, 236-266.

**Dambrine**, E., Loubet, M., Vega, A. et Lissarague A., 1997. Localization of mineral uptake by deep tree roots using Sr isotopes. Plant and Soil 192, 129-132.

**Dambrine**, E., Bonneau, M. et Nourrison, 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., Ulrich, E., Cénac, N., Durand, P., Gauquelin, T., Mirabel, P., Nys, C., Probst, A., Ranger, J. et Zéphoris, M., 1995. Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. Dans : G. Landmann et M. Bonneau (Editeurs), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York, pp. 461.

**Dambrine**, E., Thomas, A.-L., Party, J.-P., Probst, A., Boudot, J.-P., Duc, M., Dupouey, J.-L., Gégout, J.-C., Guérold, F., King, D., Landmann, G., Maitat, O., Nicolaï, M., Pollier, B. et Thimonier, A., 1998. Acidité des écosystèmes forestiers dans les Vosges gréseuses : distribution, évolution, rôle des dépôts atmosphériques et conséquences biologiques. Compte-rendu de l'Académie d'Agriculture Française 84(N5), 75-94.

**Dambrine**, E., Party, J.-P., Pollier, B., Nicolaï, M., Probst, A., Rozin, C. et Duc, M., 1999. Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien. Revue Forestière Française LI-2, 173-183.

**Dambrine**, E., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Belgrand, M. C., Paces, T., Novak, M., Buzek, F., Cerny, J. et Groscheova, H., 2000. Spatial variability and long-term trend in mass balance of N and S in Central European Forested catchments. Dans : E. D. Schulze (Editeur), Carbon and nitrogen cycling in european forest ecosystems. Ecological Studies. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

**Dangles**, O., Gessner, M. O., Guérold, F. et Chauvet, E., 2004. Impacts of stream acidification on litter breakdrown: implications for assessing ecosystem functioning. Journal of Applied Ecology 41, 365-378.

**Dannevig**, A., 1959. Nedborens innflytelse pa surhet og pa fiskebestanden. Jeger of Fisker 88, 116-118.

**Davies**, J. J. L., Jenkins, A., Monteith, D. T., Evans, C. D. et Coop, D. M., 2005. Trends in surface water chemistry of acidified UK Freshwaters, 1988-2002. Environmental Pollution 137, 27-39.

**Deleporte**, S., 1993. Effets des amendements calciques sur l'activité de la faune du sol. 25-33.

**Deleporte**, S. et Tillier, P., 1998. Long-term effects of mineral amendments on soil fauna and humus in an acid beech forest floor. Forest Ecology and Management 118(1-3), 245-252.

**Dickson**, W., Borg, H., Ekstrom, C., Hornstrom, E. et Gronlund, T., 1995. Reliming and reacidification effects on lakewater. Water, Air and Soil Pollution 85, 919-924.

**Didon-Lescot**, J. F., Guillet, B. et Lelong, F., 1998. Le nitrate des ruisseaux, indicateur de l'état sanitaire et des perturbations de l'écosystème forestier. Exemple du Mont Lozère. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes 327, 107-113.

**Dietz**, E. J. et Kileen, A., 1981. A non parametric multivariate test for monotone trend in Pharamceutical Applications. Journal oh the American Statistical Association 76, 169-174.

**Dillon**, P. J. et LaZerte, B. D., 1992. Response of Plastic Lake catchment, Ontario to reduced sulphur depostion. Environmental Pollution 77, 211-217.

**Döscher**, A., Gäggeler, H. W., Schotterer, U. et Schwikowski, M., 1995. A 130 years depostion record of sulfate, nitrate and chloride from a high-alpine glacier. Water, Air and Soil Pollution 85, 603-609.

**Driscoll**, C. T., Cirmo, C. P., Fahey, T. J., Blette, V. L., Bukaveckas, P. A., Burns, D. A., Gubala, C. P., Leopold, D. J., Newton, R. M., Raynal, D. J., Schofield, C. L., Yavitt, J. B. et Procella, D. B., 1996. The experimental watershed liming study: comparison of lake and watershed neutralization strategies. Biogeochemistry 32, 143-174.

**Driscoll**, C. T., Driscoll, M. K., Mitchell, M. J. et Raynal, D. J., 2003. Effects of acidic depostion on forest and aquatic ecosystems in New York State. Environmental Pollution 123, 337-336.

**Driscoll**, C. T., Postek, K. M., Mateti, D., Sequeira, K., Aber, J. D., Kretser, W. J., Mitchell, M. J. et Raynal, D. J., 1998. The response of lake water in the Adirondack region of

New York to changes in acidic deposition. Environmental Science and Policy 1, 185-198.

**Driscoll**, C. T., Yan, C., Schofield, C. L., Munson, R. et Holsapple, J., 1994. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. Environmental Science and Technology 28, 136-143.

**Duchaufour**, P., 1983. Pédologie, 1. Pédogenèse et classification, Paris, 510 pp.

**Duchaufour**, P., 1995. Pédologie. Sol, végétation, environnement. Dans : Masson 1ère édition (Editeur), Paris, pp. 324.

**Edwards**, P. J., Kochenderfer, J. N., Coble, D. W. et Adams, M. B., 2002. Soil leachate responses during 10 years of induced whole-watershed acidification. Water, Air and Soil Pollution 140, 99-118.

**Ekstrom**, C. et 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., 1984. Guide géologique régionaux. Vosges et Alsace, 182 pp.

**ESMAP**, 2003. China: Air Pollution Acid Rain Control. The cas of Shijiazhuang city and the Changsha triangle area. pp 108.

**Evans**, C. D., Cullen, J. M., Alewell, C., Kopacek, J., Marchetto, A., Moldan, F., Prechtel, A., Rogora, M., Vesely, J. et Wright, R., 2001a. Recovery from acidification in European surface waters. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 283-297.

**Evans**, C. D. et Monteith, D. T., 2001b. Chemical trends at lakes and streams in the UK Acid Waters Monitoring Network, 1988-2000: Evidence for recent recovery at a national scale. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 351-366.

**Evans**, C. D., Monteith, D. T. et Cooper, D. M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. Environmental Pollution 137, 55-71.

**Faure** G., 1986. Principes of isotopes Geology, 2nd edition. Wiley J. (éditeurs) New-York : 589 p.

**Feger**, K. H., Köhler, H. et Armbruster, M., 1999. Beeinflussung der Waserqualität in einem bewaldeten Eainzugsgebiet durch biogeochemische Stoffumsetzungen in bachnahen Böden. Forstw Cbl 118, 345-354.

**Ferrier**, R. C., Helliwell, R. C., Cosby, B. J., Jenkins, A. et Wright, R. F., 2001. Recovery from acidification of lochs in Galloway, south-west Scotland, UK: 1979-1998. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 421-431.

**Février**, C., 1996. Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface dans le massif des Ardennes (Ardennes françaises), Strasbourg. 25 pp.

**Fichter**, J., Turpault, M. P., Dambrine, E. et Ranger, J., 1998. Mineral evolution in aid forest soils of the Strengbach catchment. Geoderma 82(315-340).

**Fillon-Guigues**, 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 de sols, Université Louis Pasteur Strasbourg, Strasbourg, 244 pp.

**Fjellheim**, A. et Raddum, G. G., 1995. Benthic animal response after liming of three south norvegian rivers. Water, Air and Soil Pollution 85, 895-900.

**Folster**, J., Bishop, K. H., Kram, P., Kvarnas, H. et Wilander, A., 2003. Time series of long-term annual fluxes in the streamwater of nine forest catchments from the Swedish environmental monitoring program (PMK 5). The Science of The Total Environment 310(1-3), 113-120.

**Folster**, J., Bringmark, L. et Lundin, L., 2003a. Temporal and spatial variations in soil water chemistry at three acid forest sites. Water, Air and Soil Pollution 146, 171-195.

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

**Fottova**, D., 2003b. Trend in sulphur and nitrogen deposition fluxes in the Geomon Network, Czech Republic, between 1994 and 2000. Water, Air and Soil Pollution 150, 73-87.

**Fransman**, B. et Nihlgård, B., 1995. Water chemistry in forested catchments after topsoil treatment with liming agents in south Sweden. Water, Air and Soil Pollution 85, 895-900.

**Fritz**, B., 1982. Caractéristiques chimiques des eaux de surface d'un bassin versant des Vosges du sud. Recherches Géographiques à Strasbourg 19-21, 179-184.

**Fujita**, S.-I., Takahashi, A., Hayami, H. et Sakurai, T., 2001. Long-term trends in the chemical composition of precipitation over western Japan. Water, Air and Soil Pollution 130, 415-420.

**Gagny**, C., 1968. Pétrogenèse du Granite des Crêtes. Vosges méridionales., Université de Nantes, Nantes 546 pp.

**Galloway**, J. N., 2001. Acidification of the world: natural and anthropogenic. Water, Air and Soil Pollution 130, 17-24.

**Gégout**, J.-C. et Piedallu, C., 2002. Cartographie automatique des stations forestières du massif vosgien., ENGREF, Nancy.

**Gorham**, E., 1955. On the acidity and salinity of rain. Geochimica et Cosmochimica Acta 7, 231-239.

**Gorham**, E., 1958a. Atmospheric pollution by hydrochloric acid. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 81, 273-276.

**Gorham**, E., 1958b. The influence and the importance of daily weather conditions in the supply of chloride, sulphate and other ions to fresh waters from atmospheric precipitations. Philosophical Transactions of The Royal Society of London B 247, 147-178.

**Gorham**, E., 1998. Acid deposition and its ecological effects: a brief history of research. Environmental Science and Policy 1, 153-166.

**Granat**, L., Das, S. N., Tharkur, R. S. et Rodhe, H., 2001. Atmospheric deposition in a rural area in India - net and potential acidity. Water, Air and Soil Pollution 130, 469-474.

**Graustein** W.C.; 1989. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios measure the source and flow of Sr in terrestrial ecosystems. *Dans* Stable Isotopes in Ecological Research. P Rundel, J Ehleringer et K Nagy (éditeurs). Springer Verlag, New York : 491-512.

**Gras**, F., Mansuy, D. et Gagny, C., 1990. Contrôle géologique et pédologique de l'acidification des eaux dans un bassin versant des Vosges - France, XXXIVème Congrès de l'Association Française de Limnologie, Metz et Nancy, 8-31 mai 1990, pp. 22.

**Grieve**, I. C., 1990. Effects of catchment liming and afforestation on the concentration and fractional composition of aluminium in the Loch Fleet catchment, SW Scotland. Journal of Hydrology 115(1-4), 385-396.

**Grimm**, J. W. et Lynch, J. M., 1997. Enhanced wet deposition estimates using modelled precipitations inputs. Final Report. Radnor (RA): U.S. Forest Service, Northeast Forest Experiment Station Northern Global Changes Research Program, Cooperative Agreement. 721 pp.

**Guérold**, F., 1992. L'acidification des cours d'eau. Impact sur les peuplements de macroinvertébrés benthiques : application au massif vosgien., Université de Metz, Metz, 251 pp.

**Guérold**, F., Boudot, J.-P., Jacquemin, G., Vein, D., Merlet, D. et Rouiller, J., 2000. Macroinvertebrate community as a result of headwater stream acidification in the Vosges mountains (N-E France). Biodiversity and Conservation 9, 767-783.

**Guérold**, F., Boudot, J.-P., Merlet, D., Rouiller, J., Vein, D. et Jacquemin, G., 1997. Evaluation de l'état d'acidification des cours d'eau du département des Vosges. 64 pp.

**Guillet**, B., 1972. Relation entre l'histoire de la végétation et la podzolisation dans les Vosges, Université Henri Poincaré Nancy I, Nancy, 121 pp.

**Hallbacken**, L. et Zhang, L. Q., 1998. Effects of experimental acidification, nitrogen addition and liming on ground vegetation in a mature stand of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst) in SE Sweden. Forest Ecology and Management 108(3), 201-213.

**Harriman**, R., Watt, A. W., Christie, A. E. G., Collen, P., Moore, D. W., McCartney, A. G., Taylor, E. M. et Watson, J., 2001. Interpretation of trends in acidic deposition and surface water chemistry in Scotland during the past three decades. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 407-420.

**Hedin**, L. O., 1994. Stables isotopes, unstable forest. Nature 372, 725-726.

**Hedin**, L. O. et Likens, G. E., 1996. Atmospheric Dust and acid rain. Scientific American, 88-92.

**Heidorn**, K. C., 1979. A chronology of important events in the history of air pollution meteorology to 1970. Bulletin American Meteorological Society 59, 1589-1597.

**Henriksen**, A., Kamari, J., Posch, M. et Wilander, A., 1992. Criticals loads of acidity: Nordic surface waters. Ambio 21(5), 356-363.

**Henrikson**, L., Hindar, A. et Thornelof, E., 1995. Freshwater liming. Water, Air and Soil Pollution 85, 131-142.

**Herlihy**, A. T., Kaufmann, P. R., Church, M. R., Wigington, P. J., Webb, J. R. et Sale, M. J., 1993. The effects of Acidic deposition on streams in the Appalachian Mountain and Piedmont Region of the Mid-Atlantic United States. Water Resources Research 29(8), 2687-2703.

**Hindar**, A., 2005. Whole-catchment application of dolomite to mitigate episodic acidification of streams induced by sea-salt deposition. Science of the Total Environment 343, 35-49.

**Hindar**, A., Kroglund, F., Lydersen, E., Skiple, A. et Høgberget, R., 1996. Liming of wetlands in the acidified Lake Røynelandsvatn catchment in southern Norway: effects on stream water chemistry. Canadian Journal od Fisheries and Aquatis Sciences 53, 985-993.

**Hindar**, A., Nilsen, P., Skiple, A. et Høgberget, 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, 1027-1032.

**Hindar**, A., Wright, R. F., Nilsen, P., Larssen, T. et Høgberget, R., 2003. Effects on stream water chemistry and forest vitality after whole-catchment application of dolomite to a forest ecosystem in southern Norway. Forest Ecology and Management 201, 1-17.

**Hirsch**, R. M. et Slack, J. R., 1984. A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence. Water Resources Research 20, 727-732.

**Hirsch**, R. M., Slack, J. R. et Smith, R. A., 1982. Techniques of Trend Analysis for Monthly Water Quality Data. Water Resources Research 18(1), 107-121.

**Hougthon**, H., 1955. On the chemical composition of fog and cloud water. Journal of Meteorology 12, 355-357.

**Houle**, D., Gagnon, C., Couture, S. et Kemp, A., 2004. Recent recovery ok lake water quality in southern Québec following reductions in sulfur emissions. Water, Air and Soil Pollution: Focus 4, 247-261.

**Hovmand**, M. F., 1999. Cumulated deposition of strong acid and sulphur compounds to a spruce forest. Forest Ecology and Management 114, 19-30.

**Hovmand**, M. F. and Kemp, K., 1995. Downward trends of sulphur deposition to danish spruce forest. Atmospheric Environment 30(17), 2989-2999.

**Hovnind**, H., 2004. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes. Intercomparison 0418: pH, Cond, $HCO_3$, $NO_3$ + $NO_2$, Cl, $SO_4$, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn.

**Hruška**, J., Moldan, F. et Krám, P., 2002. Recovery from acidification in central Europe-observed and predicted changes of soil and streamwater chemistry in the Lysina catchment, Czech Republic. Environmental Pollution 120, 261-274.

**Huetterman**, A. et Ulrich, B., 1984. Solid phase - Solution-Root interaction in soil subjected to acid deposition. Environmental Pollution 87, 207-214.

**Huettl**, R. F. et Zoettl, H. W., 1993. Liming as a mitigation tool in Germany's declining forests - reviewing results from former and recent trials. Forest Ecology and Management 61, 325-338.

**Huhta**, V., Hyvonen, R., Koskenniemi, A. et Vilkamaa, P., 1983. Role of pH in the effect of fertilization on Nematoda, Oligohaeta, and microarthropods. Dans : L. e. al. (Editeur), New Trends in Soil Biology, Proceedings in the VII International Colloquium of Soil Zoology, Louvain-la-Neuve, pp. 61-73.

**Hultberg**, H., Nilsson, S. I. et Nystrom, U., 1995. Effects on soils and leaching after application of dolomite to an acidified forested catchment in the lake Gardsjon watershed, south-west Sweden. Water, Air and Soil Pollution 85, 1033-1038.

**Ichiia**, K., Hashimotob, H., Nemanic, R. et M., W., 2005. Modeling the interannual variability and trends in grows and net primary productivity of tropical forests from 1982 to 1999. Global and Planetary Change 48(4), 274-286.

**Idir**, S., Probst, A., Viville, D. et Probst, J. L., 1999. Contribution des surfaces saturées et des versants aux flux d'eau et d'éléments exportés en période de crue : traçage à l'aide du carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach (Vosges, France). Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes 328, 89-96.

**Ilvonen**, P., Jarvenpaa, T., Lappalainen, A., Mannio, J. et Rask, M., 1995. Chemical, biological and socio-economics approaches to the liming of lake Alinenjarvi in southern Finland. Water, Air and Soil Pollution 85, 937-942.

**Ingerslev**, M., 1997. Above ground biomass and nutrient distribution in a limed and fertilized Norway spruce (*Picea abies*) plantation. Forest Ecology and Management 119(1-3), 13-20.

**Jenkins**, A., Helliwell, R. C., Swingewood, P. J., Sefton, C., Renshaw, M. et Ferrier, R. C., 1998. Will reduced sulphur emissions under the Second Sulphur Protocol lead to recovery of acid sensitive sites in UK ? Environmental Pollution 99, 309-318.

**Johnson**, D. W., Cresser, M. S., Nilsson, S. I., Turner, J., Ulrich, B., Binkley, D. et Cole, D. W., 1990. Soil changes in the forest ecosystems: evidence for and probable causes. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 97, 81-116.

**Johnson**, D. W., Swank, W. T. et Vpse, J. M., 1995. Effects of liming on soils and streamwaters in a deciduous forest: comparison. Journal of Environmental Quality 24, 1105-1117.

**Kanga**, S., Kimballb, J. S. et Runningb, S. W., 2006. Simulating effects of fire disturbance and climate change on boreal forest productivity and evapotranspiration. Science of the Total Environment in press.

**Kellomäki**, S. et 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.

**Kendall**, M. G., 1975. Rank correlation methods, London.

**Kendall,** C. et McDonnell, S.S., 1998. Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier (éditeurs), 839p.

**Klimo**, E., Kulhavy, J., Prietzel, J. et Rehfuess, K. E., 1999. Impact of simulated acidification and liming of forest soils and Norway spurce (*Picea abies* (L.) Karst.) seedlings growth in a container experiment. Ekologia (Bratislava) 18(4), 413-431.

**Kopacek**, J., Hardekopf, D., Majer, V., Psenakova, P. et Stuchlik, E., 2004. Response of alpine lakes and soils to changes in acid deposition: the Magic model applied to the Tatra Moutains region, Slovakia-Poland. 63(1), 143-156.

**Kopacek**, J., Stuchlik, E., Vesely, J., Schaumburg, J., Anderson, I. C., Fott, J., Hejzlar, J. et Vrba, J., 2002. Hysteresis in reversal of central European mountain lakes from atmospheric acidification. Water, Air and Soil Pollution 2, 91-114.

**Kopacek**, J. et Vesely, J., 2005. Sulfur and nitrogen emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000. Atmospheric Environment 39, 2179-2188.

**Kreiser**, A. M., Rose, N. L., Probst, A. et Massabuau, J. C., 1995. Relationship between lake-water acidification in the Vosges mountains and $SO_2$ - $NO_X$ emissions in western Europe. Dans : G. Landmann et M. Bonneau (Editeurs), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York, pp. 461.

**Kreutzer**, K., 1995. Effects of forest liming on soil processes. Plant and Soil 168/169, 447-470.

**Ladouche**, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baque, D., Loubet, M., Probst, J. L. et Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). Journal of Hydrology 242, 255-274.

**Landmann**, G., 1989. Evolution sur 20 ans du complexe absorbant et de l'alimentation minérale d'un peuplement adulte de sapin pectiné dans un site d'altitude du massif vosgien., Journées de Travail DEFORPA, Nancy-Paris, pp. 10.3.1-10.3.6.

**Landmann**, G., 1992. Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique : ce que nous avons appris (DEFORPA 1984-1991). Pollution atmosphérique 133, 81-92.

**Landmann**, G. et Bonneau, M., 1998. Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 461 pp.

**Landmann**, G., Bonneau, M., Bouhot-Delduc, L., Fromard, F., Chéret, V., Dagnac, J. et Souchier, B., 1995b. Crown damage in Norway spruce and Silver fir: relation to nutritional status and soil chemical characteristics in the french mountains. Dans : G. Landmann et M. Bonneau (Editeurs), Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains. Springer, Berlin, pp. 39-59.

**Landmann**, G. et Bouhot-Delduc, L., 1995a. Ground monitoring of Crown condition of forest trees in the french mountains. Dans : G. Landmann et M. Bonneau (Editeurs), Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains. Springer, Berlin, pp. 3-39.

**Larssen**, T., Seip, H. M., Carmichael, G. R. et Schnoor, J. L., 2001. The importance of calcium deposition in assessing impacts of acid deposition in China. Water, Air and Soil Pollution 130, 1635-1640.

**Laudon**, H. et Bishop, K. H., 2002. The rapid and extensive recovery from episodic acidification in northern Sweden due to declines in $SO_4^{2-}$ deposition. Geophysical Research letters 29(12), 35-1-35-4.

**Le Tacon**, F., 1966. Contribution à l'étude des sols d'un massif forestier des basses Vosges, Université Henri Poincaré Nancy I, Nancy, 121 pp.

**Lebourgois**, F., Becker, M. et Bonneau, M., 1993. Influence d'une fertilisation minérale sur la croissance radiale de sapinières dépérissantes dans les Vosges. Revue Forestière Française XLV(6), 639-649.

**Lees**, F. M., 1995. Have emission reductions led to improvements in water quality at Loch Dee in Galloway. Water, Air and Soil Pollution 85, 695-700.

**Lefevre**, Y., 1997. Essai de mise en évidence d'une évolution récente du pH et de la teneur en cations basiques de quelques sols forestiers des Vosges (nord-est de la France). Annales des Sciences Forestières 54, 483-492.

**Legros**, J. P., Party, J.-P. et 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.

**Lehmann**, C. M. B., Bowersox, V. C. et Larson, S. M., 2005. Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002. Environmental Pollution 135, 347-361.

**Lelong**, F. et Souchier, B., 1970. Bilan 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.

**Lettenmaier**, D. P., 1988. Multivariate nonparametrics tests for trend in water quality. Water Resources Bulletin 24(3), 505-512.

**Libiseller**, C. et Grimvall, A., 2002. Performance of Partial Mann Kendall Tests for Trend Detection in the Presence of Covariates. Environmetrics 13, 71-84.

**Likens**, G. E., Buttler, T. J. et Buso, D. C., 2001. Long- and short-term changes in sulfate deposition: Effects of the 1990 Clean Air Act Amendments. Biogeochemistry 52, 1-11.

**Likens**, G. E., Driscoll, C. T. et Buso, D. C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. Science 272, 244-246.

**Löfgren**, S., Bringmark, L., Aastrup, M., Hultberg, H., Kindbom, K. et Kvarnäs, H., 2001. Sulphur balances and dynamics in three forested catchments in Sweden. Water, Air and Soil Pollution 130, 631-636.

**Lukewille**, A., Malessa, V. et Alewell, C., 1995. Measured and modelled retention of inorganic sulfur in soils and subsoils (Harz Mountains Germany). Water, Air and Soil Pollution 85, 683-688.

**Lynch**, J. A., Grimm, J. W. et Bowersox, V. C., 1995. Trends in precipitation chemistry in the United States: a national perspective, 1980-1992. Atmospheric Environment 29, 1231-1246.

**Majer**, V., Kram, P. et Shanley, J. B., 2005. Rapid regional recovery from sulfate and nitrate pollution in streams of the western Czech Republic – comparison to other recovering areas. Environmental Pollution 135, 17-28.

**Malessa**, V., 1995. Soil acidification gradients: mode of development, status quo and classification. Water, Air and Soil Pollution 84(303-321).

**Malkun**, I. R., Leopold, D. J. et Raynal, D. J., 1994. Short-term responses of wetland vegetation after liming on an Adirondack watershed. Ecological Applications 4(3), 515-543.

**Maloszewski**, P. et Zuber, A., 1982. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, I. Models and their applicability. Journal of Hydrology 57, 207-231.

**Maloszewski**, P., Harum, T. et Zojer, H., 1992. Modelling of environmental tracer data. Transport Phenomena in different aquifers. Steirische Beiträge zur Hydrologye, Band 43, 116-136.

**Maloszewski**, P. et Zuber, A., 1996. Lumped parameter models for interpretation of environmental tracer data. Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology, IAEA, 9-58.

**Mallory**, M. L., Mcnicol, D. K., Cluis, D. A. et Laberge, C., 1998. Chemical trends and status of small lakes near Sudbury, Ontario, 1983-1995: evidence of continued chemical recovery. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 55, 63-75.

**Manderscheid**, B., Schweisser, T., Lischeid, G., Alewell, C. et Matzner, E., 2000. Sulfate pools in the weathered substrata of a forest catchment. Soil Science Society American Journal 64, 1078-1082.

**Mann**, H. B., 1945. Nonparametrics tests against trend. Econometrica 13, 245-259.

**Mansuy**, D., 1992. Les granites et la couverture pédologique dans le bassin du Rouge Rupt. Leurs participations au contrôle de l'acidification des eaux (Cornimont - Vosges méridionales), Université Henri Nancy I, Nancy, 211 pp.

**Marty**, B., Dewonck, S. and France-Lanord, C., 2003. Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes. Nature 425, 55-58.

**Massabuau**, J. C., Fritz, B. et Burtin, B., 1987. Mise en évidence de ruisseaux acides (pH<= 5) dans les Vosges. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série III 305, 121-124.

**Matzner**, E. et Meiwes, K. J., 1990/91. Effects of liming and fertilization on soil solution chemistry in north German forest ecosystem. Water, Air and Soil Pollution 54, 377-389.

**Mayer**, B., Mayer, B., Feger, K. H., Giesemann, A. et Jäger, H.-J., 1995. Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the Black Forest (Germany) using stable sulfur and oxygen isotope data. Biogeochemistry 30, 31-58.

**Mayewski**, P. A., Lyons, W. B., Spencer, M. J., Twickler, M., Dansgaard, W., Koci, B., Davidson, C. I. et Honrath, R. E., 1986. Sulfate and nitrate concentrations from a South Greenland ice core. Science 232, 975-977.

**McCarteny**, A. G., Harriman, R., Watt, A. W., Moore, D. W., Taylor, E. M., Collen, P. et Keay, E. J., 2003. Long-term trends in pH, aluminium and dissolved organic carbon in Scottish fresh waters; implications for brown trout (*Salmo trutta*) survival. The Science of the Total Environment 310, 133-141.

**McMurray**, C., Hicks, B., McLean, B., Page, S., Polkowsky, B., Rothblatt, S., Shaw, D., Watts, E., McLean, B., Russo, B., Stemshorn, B., Angle, R., Brulotte, R., Everell, M. D., Fawcett, P., Girouard, M., Langdon, R., Lowe, J., Owen, O., Raizenne, M., Rockingham, T., Wallis, H., Farnsworth, P. et Puckett, K., 2004. Progress Report

2004. United States-Canada. Air Quality Agreement, United States Environment Protection Agency. 52 pp.

**Meihac**, 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., ULP Strasbourg, Strasbourg, 71 pp.

**Meiwes**, K. J., 1995. Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. Water, Air and Soil Pollution 85, 143-152.

**Menendez**, R., Clayton, J., Zurbuch, P. E., Sherlock, S. M., Rauch, H. W. et Renton, J. J., 2000. Sand-size limestone treatment of streams impacted by acid mine drainage. Water, Air and Soil Pollution 124(3-4), 411-428.

**Menz**, F. C. et Seip, H. M., 2004. Acid rain in Europe and the United States: an update. Environmental Science and Policy 7, 253-265.

**Miller**, J. D., Anderson, H. A., Harriman, R. et Collen, P., 1995. The consequences of liming a highly acidified catchment in Central Scotland. Water, Air and Soil Pollution 85, 123-132

**Mitchell**, M. J., Mayer, B., Bailey, S. W., Hornbeck, J. W., Alewell, C., Driscoll, C. T. et Likens, G. E., 2001. Use of stable isotope ratios for evaluating sulfur sources and losses at the Hubbard Brook experiment forest. Water, Air and Soil Pollution 130, 75-86.

**Mohammed**, A. D., Ranger, J., Dambrine, E., Bonneau, M., Gelhaye, D. et Granier, A., 1993. The effects of limestone and limestons 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.

**Mohan**, M. et Kumar, S., 1998. Review of acid rain potential in India: Future threats and remedial measures. Current Science 75(6), 579-592.

**Moldan**, F., 1999. Reversal of soil and water acidification in SW Sweden, simulating the recovery process of chemical loads as applied to Lake Maggiore. Memorie Istituto Italiano di Idrobiologia 40, 55-77.

**Moldan**, F., Wright, R. F., Löfgren, S., Forsius, M., Ruoho-Airola, T. et Skjelkvale, B. L., 2001. Long-term changes in acidification and recovery at nine calibrated catchments in Norway, Sweden and Finland. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 339-349.

**Morrison**, J., Brockwell, T., Merrent, T., Fourel, F. et Phillips, A.M., 2001. on-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. Analytical Chemistry 73, 3570-3575.

**Muinz**, I. P., 1991. Freshwater acidification: its effects on species and communities of freshwater microbes, plants an animals. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 97B, 227-254.

**Mylona**, S., 1996. Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. Tellus 48B, 662-689.

**Neal**, C., Reynolds, B. et Robson, A., 1999. Acid neutralisation capacity measurements within natural waters: towards a standardised approach. The Science of the Total Environment 243-244, 233-241.

**Nedeltcheva**, T., 2005. Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens, UHP Nancy I, Nancy, 234 pp.

**Nedeltcheva**, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Boudot, J.-P., Angeli, N. et Dambrine, E., 2006b. Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges Mountains). Annals of Forest Science in press.

**Nedeltcheva**, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Stussi, J.-M., Boudot, J.-P., Angeli, N. et Dambrine, E., 2006a. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges mountains, North Eastern France). Annales des Sciences Forestières in press.

**Neftel**, A., Beer, J., Oeschger, H., Zürcher, F. et Finkel, R. C., 1985. Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1895-1978. Nature 314, 611-613.

**Newton**, R. M., Burns, D. A., Blette, V. L. et Driscoll, C. T., 1996. Effect of whole catchment liming on the episodic acidification of two Adirondack streams. Biogeochemistry 32, 299-322.

**Nisbet,** M., 1958. Aperçu chimique sur quelques ruisseaux des Vosges : le Rabodeau et ses affluents. Annales de la station d'hydrobiologie 7, 270-284.

**Norstrom**, A. C. et Jacks, G., 1992. Soil liming as a measure to improve acid groundwater. Environmental Technology 114, 125-134.

**Novak**, M., Bottrell, S. A., Groscheova, H., Buzek, F. et Cerny, J., 1995. Sulphur isotope characteristics of two north bohemian forest catchments. Water, Air and Soil Pollution 85, 1641-1646.

**Nyberg**, P., 1998. Biotic effects in Plancton crustacean communities in acidified Swedish forest lakes after liming. Water, Air and Soil Pollution 101, 257-288.

**Nye**, P. H. et Ameloko, A. Y., 1987. Predicting the rate of dissolution of lime in soil. Journal of Soil Science 38, 641-649.

**Nys**, C., 1981. Réponse d'un peuplement adulte d'épicea commun (*Picea Abies* Karst.) à la fertilisation dans le Limousin. Revue Forestière Française XXXIII(3), 217-227.

**Nys**, C., Picard, J. F. et Dambrine, E., 2004. Restauration de la qualité des sols et des eaux de deux bassins versants situés dans les Vosges gréseuses et les Vosges cristallines. Caractérisation initiale des sites ateliers d'amendement calco-magnésien. Bassins versants de Cornimont et Senones, INRA Nancy ONF, Nancy. 38 pp.

**Nyström**, U., Hultberg, H. et Lind, B., 1995. Can forest-soil liming mitigate acidification of surface waters in Sweden? Water, Air and Soil Pollution 85, 1885-1860.

**Pin**, C. et Bassin C., 1992. Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. Analytica Chimica Acta 269, 249-255.

**Odén**, S., 1967. Dagens Nyheter, 24 October; Stockholm, Sweden.

**Odén**, S., 1968. The acidification of air and precipitation and its consequences in the natural environment. Ecology Committee Bulletin Stockholm, Sweden. National Science Research Council. Translation Consultants TR-1172. 1, 1-86.

**Orr**, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindslay, K., Maiers-Reimer, E., Matear, R., Monfray, M., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M. F., Yamanaka, Y. et Yool, A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. Nature 437, 681-686.

**Party**, J.-P., Probst, A. et Dambrine, E., 1993. Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges, Strasbourg. 68 pp.

**Party**, J.-P., Probst, A., Février, C., Dambrine, E., King, D. et Thomas, A.-L., 1997. Les charges critiques en France, Strasbourg. 59 pp.

**Party**, J.-P., 1999. Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français : facteurs, mécanismes et tendances, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 248 pp.

**Party**, J.-P., 2002. Expérimentation de chaulage dans des bassins versants vosgiens à Senones et Cornimont. Rapport de description des sols à l'état initial., Strasbourg. 33 pp.

**Pennanen**, T., Fritze, H., Vanhala, P., Kiikkila, O., Neuvonen, S. et Baath, E., 1998. Structure of microbial community in soil after prolonged addition of low levels of simulated acid rain. Applied ans Environmental Microbilogy 64(6), 2173-2180.

**Perriaux**, J., 1961. Contribution à la géologie des Vosges gréseuses. 18, Strasbourg. 236 pp.

**Persson**, T., Rudebeck, A. et Wiren, A., 1995. Pools and fluxes of C and N in 40-year-old forest liming experiments in Southern Sweden. Water, Air and Soil Pollution 85, 901-906.

**Picard**, J. F., Backer, M. et Lebourgois, F., 1993. Modifications de la flore et de l'humus induites par un apport de calcium dans différents écosystèmes forestiers du Nord-Est de la France. pp. 61-73

**Picard**, J. F., Backer, M., Nys, C. et Dupouey, J.-L., 1999. Evolution à moyen terme de la croissance radiale de l'épicea et du hêtre en relation avec la fertilisation/amendement : analyse dendrochronolgique. Revue Forestière Française 2, 197-218.

**Poszwa**, A., Dambrine, E., Pollier, B. et Fichter, J., 1998. Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure. Ecologie 29, 407-410.

**Poszwa**, A., Ferry, B., Dambrine, E., Pollier, B., Wickman, T., Loubet, M. and Bishop, K., 2004. Variation of bioavailable Sr concentration and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in boreal forest ecosystems. Biogeochemistry 67, 1-20.

**Prechtel**, A., Alewell, C., Armbruster, M., Bittersohl, J., Cullen, J. M., Evans, C. D., Helliwell, R. C., Kopacek, J., Marchetto, A., Matzner, E., Meesenburg, H., Moldan, F., Moritz, K., Vesely, J. et Wright, R., 2001. Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. Hydrology and Earth System Sciences 5(3), 311-325.

**Prietzel**, J., 1998. Untersuchungen zur Boden-Schwefel-Ausstattung zweier Scwarzwaldstandorte - räumliche Variabilität zeitliche Dynamik und Auswirkungen experimenteller Sulfatgaben. Thèse d'Habilitation, Université de Munich, 399 pp.

**Prietzel**, J., Mayer, B. et Legge, A. H., 2004. Cumulative impact of 40-years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada). Environmental Pollution 132, 129-144.

**Probst**, A., Fritz, B., Ambroise, D. et Viville, D., 1987. Forest influence on the surface water chemistry of granitics basins receiving acid precipitation in the Vosges massif, France. Forest Hydrology and Watershed Management 167, 109-120.

**Probst**, A., Fritz, B. et Viville, D., 1995b. Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges mountains, France). Water, Air and Soil Pollution 79, 39-59.

**Probst**, A., Massabuau, J. C., Probst, J. L. et Fritz, B., 1990. Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série III 311, 405-411.

**Probst**, A., Party, J.-P., Février, C., Dambrine, E., Thomas, A. L. et Stussi, J. M., 1999. Evidence of springwater acidification in the Vosges mountains (north-east of France): influence of bedrock buffering capacity. Water, Air and Soil Pollution 114, 395-411.

**Probst**, A., Probst, J. L., Massabuau, J. C. et Fritz, B., 1995a. Surface water acidification in the Vosges mountains : relation to bedrock and vegetation cover. Dans : G. Landmann et M. Bonneau (Editeurs), 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., Mc Nutt R.H., 2000. Strontium as tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. Chemical Geology, 170, 1-4, 203-219.

**Qin**, G. et Huang, M., 2001. A study on rain acidification processes in ten cities of China. Water, Air and Soil Pollution 130, 163-174.

**Raddum**, G. G., Fjellheim, A. et Skjelkvale, B. L., 2001. Improvements in water quality and aquatic ecosystems due to reduction in sulphur deposition in Norway. Water, Air and Soil Pollution 130, 87-98.

**Rameau**, J. C., 1999. Aménagement forestier, importance de l'écologie, prise en compte de la biodiversité. Revue Forestière Française n° spécial, l'aménagement forestier, 87-101.

**Raspe**, S., Feger, K. H. et Zoettl, H. W., 1998. Ökosystemforschung on Schwartzwald. Ecomed, Landesberg, 533 pp.

**Rathgeber**, C., Nicaulta, A., Kaplanb, J. O. et Guiotc, J., 2003. Using a biogeochemistry model in simulating forests productivity responses to climatic change en [$CO_2$] increase: example of Pinus halepensis in Provence (south-east France). Ecological Modelling 166(3), 239-255.

**Ravera**, O., 1987. Ecological effects of acid deposition. Dans: C. P.N. (Editeur), Encyclopedia Environmental Control Technology, USA, pp. 447-486.

**Reuss**, J. O. et Johnson, D. W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. Ecological studies 59, New York, 119 pp.

**Robinson**, C. H., Ineson, P., Piearce, T. G. et Parrington, J., 1996. Effects of earthworms on cation and phosphate mobilisation in limed peat soils under *Picea sitchensis*. Forest Ecology and Management 86(1-3), 253-258.

**Robinson**, C. H., Piearce, T. G., Ineson, P., Dickson, D. A. et Nys, C., 1992. Earthworm communities of limed coniferous soils: Field observations and implications for forest management. Forest Ecology and Management 55(1-4), 117-134.

**Satake**, K., 2001. New eyes for looking back to the past thinking of the future. Water, Air and Soil Pollution 130, 31-42.

**Secten/CITEPA**, 2005. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en france. Séries sectorielles et analyses étendues. Mise à jour de février 2005, Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique, Paris, France. 358 pp.

**Sen**, P. K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. Journal of the American Statistical Association 63, 1379-1389.

**Shannon**, J. D., 1999. Regional trends in wet deposition of sulfate in the United States and $SO_2$ emissions from 1980 through 1995. Atmospheric Environment 33, 807-816.

**Sikstrom**, U., 1997. Effects of low-dose liming and nitrogen fertilization on stemwood grouth and needle propreties of *Picea abies* and *Pinus sylvestris*. Forest Ecology and Management 95(3), 261-274.

**Skeffington**, R. A. et Brown, D. J. A., 1992. Timescales of recovery from acidification: implications of current knowledge for aquatic organisms. Environmental Pollution 77(3), 227-234.

**Skjelkvale**, B. L., Stoddard, J. L. et Andersen, T., 2001. Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998). Water, Air and Soil Pollution 130, 787-792.

**Skjelkvale**, B. L., 2003. The 15-year report: Assessment and monitoring of surface waters in Europe and North America; acidification and recovery, dynamic modelling and heavy metals, Norwegian Institute for Water Research. 107 pp.

**Skjelkvale**, B. L., Stoddard, J. L., Jeffries, D. S., Torseth, K., Hogasen, T., Bowman, J., Mannio, J., Monteith, D. T., Rogora, M., Rzychon, D., Vesely, J., Wieting, J., Wilander, A. et Wordztynowicz, A., 2005. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001. Environmental Pollution 137, 165-176.

**Smallage**, J. P. and Leopold, D. J., 1995. Watershed liming and pit nad mound topography effects on seed banks in the Adirondack, New York, USA. Forest Ecology and Management 72, 273-285.

**Souchier**, B., 1971. Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges), UHP Nancy I, Nancy, 130 pp.

**Soulsby**, C., Turnbull, D., Langan, S. J., Owen, R. et Hirst, D., 1995. Long-term trends in stream chemistry and biology in north-east Scotland: evidence for recovery. Water, Air and Soil Pollution 85, 689-694.

**Stockes**, P. M., 1986. Ecological effect of acidification on primary producers in aquatic ecosystems. Water, Air and Soil Pollution 30, 421-438.

**Stoddard**, J. L., Jeffries, D. S., Lukewille, A., Clair, T. A., Dillon, P. J., Driscoll, C. T., Forsiu, M., Johannessen, M., Kahl, J. S., Kellogg, J. H., Kemp, A., Mannio, J., Monteith, D. T., Murdoch, P. S., Patrick, S., Rebsdorf, A., Skjelkvale, B. L., Stainton, M. P., Traaen, T., Van Dam, H., Webster, K. E., Wieting, J. et Wilander, A., 1999. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. Nature 401, 575-578.

**Streets**, D. G., Tsai, N. Y., Akimoto, H. et Oka, K., 2001. Trends in emissions of acidifying species in Asia, 1985-1997. Water, Air and Soil Pollution 130, 187-192.

**Stumm**, W. et Morgan, J. J., 1967. Chemical equilibra and rates in natural waters. Dans : Wiley (Editeur), Aquatic Chemistry, pp. 1022.

**Sulkava**, P. et Huhta, V., 2003. Effects of hard frost and freeze-thaw wiles on decomposer communities and N mineralisation in boreal forest soil. Applied Soil Ecology 22(3), 225-239.

**Sullivan**, T. J., Eilers, J. M., Cosby, B. J. et K.B., V., 1997. Increasing role of nitrogen in the acidification of surface waters in the Adirondack Mountains, New York. Water, Air and Soil Pollution 95, 313-336.

**Sun**, B., Poss, R., Moreau, R., Aventurie, A. et Fallavier, P., 2000. Effects of slaked lime and gypsum on acidity alleviation and nutrient leaching in an acid soil from Southern China. Nutrient Cycling and Agroecosystems 57(3), 215-223.

**Svenson**, T., Dickson, W., Hellberg, J. et Morberg, G., 1995. The Swedish liming programme. Water, Air and Soil Pollution 85, 1003-1008.

**Sverdrup**, H. et Warfvinge, P., 1993. <effect of soil acidification on growth of trees, grasses and hervs as expressed by the (Ca+Mg+K)/Al ratio, Sweden. 177 pp.

**Tarabula**, T., 2000. The influence of experimental soil acidification and liming on concentrations of some basics and trace metals in Scot pine (*P. sylvestris*) needles. Polish Journal of Ecology 48(1), 63-75.

**Tarrason**, L., Fagerli, H., Jonson, J. E., Klein, H., Van Loon, M., Simpson, D., Tsyro, S., Vestreng, V., Wind, P., Posch, M., Solberg, S., Spranger, S., Cuvelier, K., Thunis, T. et White, L., 2004. EMEP Report 2004. Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe, Norwegian Meteorological Institute. 56 pp.

**Thimonier**, A., Dupouey, J.-L. et Le Tacon, F., 2000. Recent Losses of Base Cations from Soils of *Fagus sylvatica* Stands in Northeastern France. Ambio 29(6), 314-321.

**Thomas**, A.-L., 1994. Analyse spatiale de la sensibilité des écosystèmes vosgiens à l'acidification. Pour une cartographie des "charges critiques" de polluants atmosphériques dans les Vosges, Museum d'Histoire Naturelle - ENGREF Nancy.

**Thomas**, A.-L., King, D., Dambrine, E., Party, J.-P. et Probst, A., 1999. A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, Northestaern France). Journal of Hydrology.

**Tipping**, E., Bass, J. A. B., Hardie, D., Haworth, E. Y., Hurley, M. A. et Wills, G., 2002. Biological responses to the reversal of acidification in surface waters of the English Lake District. Environmental Pollution 116, 137-146.

**Tixier**, G., 2005. L'acidification anthropique des eaux de surface. Effets sur les communautés de macro invertébrés benthiques. Autoécologie et réponses d'espèces caractéristiques des ruisseaux de tête de bassin des Vosges, Université de Metz, Metz, 270 pp.

**Tixier**, G. et Guérold, F., 2005. Plecoptera response to acidification in several headwater streams in the Vosges Moutains. Biodiversity and Conservation 14, 1525-1539.

**Torssander**, P. et Mörth, C. M., 1998. Sulfur dynamics in the Roof experiment at lake Gardsjon deduced from sulfur and oxygen isotope ratios in sulfate. Dans : H. Hultberg and R. A. Skeffington (Editeurs), Experimental reversal of acid rain effects: the Gardjson roof project, Wiley, Chichster, UK, pp. 185-206.

**Toutain**, F., Diagne, A. et Le Tacon, F., 1993. Effets d'apports de calcium et de divers éléments majeurs sur le fonctionnement d'un écosystème forestier acide de l'Est de la France. pp. 35-47.

**Traaen**, T., Frogner, T., Hindar, A., Kleiven, E., Lande, A. et Wright, R. F., 1997. Whole-catchment liming at Tjønnstrond, Norway: an 11-year record. Water, Air and Soil Pollution 94, 163-180.

**Ulrich**, B., 1983. Stabilitat von Waldokosystemen unter dem Eintfluss des "sauren Regen". Allgemane Forstzeitschrift 26/27, 670-677.

**Ulrich**, E., Williot, B. et Landmann, G., 1993. Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990, INRA, Nancy. 154 pp.

**Valzur**, J. et Haubold-Rosar, M., 1996. Amelioration and reforestation of sulfurous mines soils in Lusatia (Eastern Germany). Water, Air and Soil Pollution 91, 17-32.

**Van Breemen**, N., Driscoll, C. T. et Mulder, J., 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature 307, 599-604.

**Van Vliet**, B., 1998. Le rôle de la glace de ségrégation dans les formations superficielles de l'Europe de l'Ouest, Paris I Sorbonne, Paris, 854 pp.

**Vatzur**, J. et Haubold-Rosar, M., 1996. Amelioration and reforestation of sulfurous mine soils in Lusatia (Eastern Germany). Water, Air and Soil Pollution 91, 17-32.

**Vaute**, L., 2004. Scénarios d'exploitation de la nappe du grès du Trias inférieur dans le département de la Moselle. 47 pp.

**Vesely**, J., Hruška, J., Norton, S. A. et Johnson, C. E., 1998. Trends in chemistry of acidified Bohemian lakes from 1984 to 1995: I. Major solutes. Water, Air and Soil Pollution 108, 107-127.

**Vrba**, J., Kopacek, J., Fott, J., Kohout, L., Nedbalova, L., Prazakova, M., Soldan, T. et Schaumburg, J., 2003. Long-term studies (1871-2000) on acidification and recovery of

SID CRB Nancy 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20101
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

lakes in the Bohemian Forest (central Europe). The Science of the Total Environment 310, 73-85.

**Vuorenmaa**, J., 2004. Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973-2000). Environmental Pollution 128, 351-362.

**Wang**, T. J., Jin, L. S., Li, Z. K. et Lam, K. S., 2000. A modelling study on acid rain and recommended emission control strategies in China. Atmospheric Environment 34, 4467-4477.

**Warfvinge**, P. et Bertills, U., 2000. Recovery of acidification in natural environments: present knowledge and future scenarios, Stockholm.

**Warzée**, N. et Grégoire, J. C., 2003. Biodiversité forestière et ennemis naturels des scolytes : le cas exemplaire de *Thanasimus formicarius*. Forêt Wallone 66, 2-6.

**Weatherley**, N. S., Thomas, S. P. et Ormerod, S. J., 1989. Chemical and biological effects of acid, aluminium and lime additions to a Welsh hill-stream. Environmental Pollution 56(4), 283-297.

**Webb**, J. R., Cosby, B. J., Galloway, J. N. et Hornberger, G. M., 1989. Acidification of Native Brook Trout Streams in Virginia. Water Resources Research 25(6), 1367-1377.

**Westermann**, F., 2000. Versauerung von Fliessgewässern in Rheinland-Pfalz. Untersuchungen von Bachoberläufen im Hunsrück 1983-1999 - Entwicklungen und Trends -, Mainz.

**Wickman T.**, 1996. Weathering Assessment and nutrient availability in Coniferous Forests. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.

**Wickman T.,** Jacks G., 1992. Strontium isotopes in weathering budgeting. *Dans*: Kharaka, YK & Maest AS (éditeurs), Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam : 611-614.

**W.G.E.**, 2004. Review and assessment of air pollution effects and their recorded trends, National Environment Research Council, United Kingdom. 66 pp.

# ANNEXE VII : liste des figures et tableaux

Figure 1.1 Evolution du pH en fonction de l'alcalinité titrée dans plusieurs ruisseaux (n = 504) vosgiens sur granite entre 1988 et 2005 (cercles rouges : données Party, 1999 ; Probst et al., 1990 cercles noirs : Guérold, non publié ; Tixier 2005).....p. 20

Figure 1.2 Relation entre le pH et le taux de saturation en calcium du complexe absorbant (d'après Legros et al., 1997).....p. 21

Figure 1.3 Réduction de la croissance racinaire des arbres avec les fortes teneurs en aluminium dans les sols (d'après Sverdrup et Warfvinge, 1993).....p. 30

Figure 1.4 Différents stades de mortalité des arbres dans les forêts d'Europe Centrale. Ceci est la conséquence direct des dépôts d'acides sur les feuillages et des conséquences environnementales associées.....p. 30

Figure 1.5 Relation entre pH et aluminium total dissous dans les eaux de ruisseaux des Vosges à 2 périodes de prélèvement (étiage et fontes des neiges, d'après Probst et al., 1990).....p. 33

Figure 1.6 Effets des dépôts acides sur une des statues du château de Herten en Allemagne. La photo de gauche a été prise il y a 60 ans, celle de droite il y a 5 ans.....p. 34

Figures 1.7 Smog à New York en 1963.....p. 35

Figure 1.8 Evolution des concentrations en $NO_3$ et $SO_4$ dans les noyaux de glaces du Sud du Groenland (d'après Neftel et al., 1985). Les concentrations sont en ng.g de glace$^{-1}$. Les grandes éruptions volcaniques sont indiquées par des flèches. .....p. 36

Figure 1.9 Organigramme de la structure intergouvernementale exécutive, des groupes de recherche et des centres scientifiques issus de Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance de 1979. (issu de WGH 2004) .....p. 44

Figure 1.10 Synthèse des protocoles sur la pollution transfrontalière (en bleu) et des différents programmes de coopération internationale de recherche *ICP* dirigé par le Working Group on Effects crée à la suite de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance de 1979 (en jaune). (Issu de WGH 2004) .....p. 45

Figure 1.11 Localisation des sites ICP Waters étudiés en Europe et en Amérique du Nord. .....p. 46

Figure 1.12 Localisation des congrès AcidRain, passés et futurs (d'après Satake et al., 2001) .....p. 47

Figure 1.13 Evolution des émissions annuelles de $SO_2$, et de $NO_x$ ($10^3$ t.an$^{-1}$) en France (CITEPA, 2005) par type de sources émettrices. .....p. 50

Figure 1.14 Estimation des émissions de $SO_2$ d'origine anthropique en Europe (UN-ECE/EMEP) d'après Mylona, 1996.....p. 51

Figure 1.15 Dépôts totaux de $SO_2$ pour la Suède du Nord : (1) estimation historique d'après Mylona, 1996, (2) de l'EMEP (Warfvinge et Bertills, 2000) et (3) de l'EMEP jusqu'à 2010 selon les directives du Protocole de Genève. Le trait continu représente les dépôts moyens, les traits pointillés représentent l'écart-type. D'après Laudon et Bishop, 2002. .....p. 51

Figure 1.16 Evolution des dépôts secs de sulfate et de nitrates ($kg.ha^{-1}.an^{-1}$) dans l'est des Etats-Unis avant et après l'entrée en vigueur des directives du Clean Air Act Amendment de 1990 (d'après **Grimm et Lynch, 1997**) .....p.52

Figure 1.17 Changements à long-terme : (a) des émissions annuelles de $SO_2$, $NO_2$ et $NH_3$ ($10^3$ $t.an^{-1}$) en France (Barret et al. 2000; Secten/CITEPA, 2005) et (b) des dépôts annuels totaux de $S\text{-}SO_4$, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NH_4$ et Ca ($mg.L^{-1}$) dans le Nord des Vosges (BAPMON/Cenac et Zephoris 1990 in Ulrich et al., 1993; Croise et al., 2002; Dambrine et al., 1995). Les données de dépôts sont issues des stations de Phalsbourg entre 1977 et 1987 (altitude 277 m) et de l'Abreschviller (station SP57 du réseau RENECOFOR) entre 1993 et 2004 (altitude 400 m) située 15 km plus au sud de la première.....p. 53

Figure 1.18 Echelles de temps d'acidification et de restauration (d'après Galloway, 2001).....p .60

Figure 1.18 bis Carte des pH des ruisseaux vosgiens en 1992 établie par Party et al. (1997). Les lignes en violet délimitent les zones les plus acides du massif. .....p. 62

Figure 1.19 Photo prise sur le bassin versant GS dans les Vosges gréseuses du Nord à 900 m fin avril 2006. On note que les sapins présente une forme caractéristique avec des trouées à mi-hauteur, trace de la pression imposée par les populations de cervidés.....p. 64

Figure 1.20 Altitudes du massif vosgien déterminés à l'aide d'un MNT au pas de 50 m (données IGN ; carte de Nedeltcheva, 2005) à gauche ; précipitations moyennes annuelles dans le massif vosgien issus du modèle AURHELY de Météo France au pas de 1 $km^2$ (données de Bénichou et Le Breton, 1987 ; carte de Nedeltcheva, 2005) à droite.....p. 65

Figure 1.21 Précipitations, températures, nombre de jours de chute de neige et de gel moyens annuels entre 1971 et 2000 pour les villes de Gérardmer et Saint-Dié-des-Vosges (Données Météo France).....p. 66

Figure 1.22 Coupe géologique schématique des Vosges gréseuses (Bonneau et al., 1978).....p. 71

Figure 1.23 En haut, Podzosol dans la zone de Cornimont à proximité du Rouge Rupt (N 47°58'29.6'' E 006°53'16.9'') avec présence d'un « crassin » dès 40 cm de profondeur hors écoulement à gauche et lors de

l'écoulement latéral sur sa surface d'une eau de fonte des neiges à droite. En bas, tourbière glaciaire protégée du Mâchais (N 48°00'20.8'' E 006°57'47.2'')....p. 74

Figure 1.24 Carte géologique simplifiée du massif vosgien issue du regroupement des substrats effectués par Nedeltcheva et al. 2006a et b d'après les cartes géologiques disponibles au 1/50000ème (carte Nedeltcheva, 2005). ....p. 75

Figure 1.25 Alocrisol (à gauche) et Podzosol (à droite) des Vosges. Le sol de gauche prélevé sur les site d'études de Cornimont présente un horizon Ah en surface (0-3 cm), un horizon d'éluviation E (3-15 cm) puis des horizons d'accumulation BPs (15-40 cm) d'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et BPsh (40-80) ou s'accumule également la matière organique. Le sol à droite prélevé sur les sites du Val de Senones présente un horizon OH en surface (10 cm) o la matière organique se dégrade lentement, un horizon organo-minéral AH épais (10-40 cm), aucun horizon d'éluviation visible (masqué par AH) , puis la même succession BPs (40- 70 cm) puis BPh (70-110 cm). Le profil est beaucoup plus riche en blocs pluricentimétriques. Le ruban indique 1m dus sommet à la base des profils....p. 76

Figure 1.26 pH des sols au pas de 1 km², déduit des valeurs indicatrices des relevés floristiques par les techniques du krigeage (données Gégout et Piedallu, 2002 ; carte de Nedeltcheva, 2005)....p. 78

Figure 1.27 Principaux types de végétation dans le massif vosgien évalués au niveau de la parcelle forestière (Corine Land Cover, IFN 2000)....p. 81

Figure 1.28 Photos d'épicéas des Vosges du Nord présentant les symptômes classiques de dépérissement : (de gauche à droite) défoliation , jaunissement des aiguilles (photos Boudot et Angéli, 2005-2006)....p. 83

Figure 1.29 Symptômes de jaunissement des aiguilles de résineux notés en 1992 dans les forêts du massif vosgien sur chaque parcelle forestière (données ONF, 1992, carte Nedeltcheva, 2005) ....p. 84

Figure 1.30 Estimations des zones forestières les plus touchées en France par la tempête de 1999 (en haut) et cartes des dégâts dans le département des Vosges (en bas) réalisées par l'IFN en 2000. En rouge les zones où les dégâts sont les plus importants....p. 85

Figures 1.31 Répartition des 40 sources sur granite et grauwackes prélevées par Bourrié en 1974 et sélectionnées pour cette étude....p. 87

Figures 1.32 Répartition des 32 ruisseaux sur granite et grès prélevés par Probst et al. en 1988-89 et sélectionnées pour cette étude....p. 88

Figures 1.33 Répartition des 62 ruisseaux sur granite prélevés par Guérold et al. en 1997 et sélectionnées pour cette étude....p. 89

Figure 1.34 Régime hydrologique de la Moselle aval à Rupt-sur-Moselle au cours des différentes périodes d'échantillonnage historiques et récentes (données de la DIREN Lorraine). P = printemps ou A = automne...p. 94

Figure 1.35 Débits mensuels moyens et écarts-types de la Moselle à Fresse-sur-Moselle entre 1972 et 2004 (données de la DIREN Lorraine).....p. 95

Figure 1.36 Mesures du pH sur les mêmes échantillons de ruisseaux (n1 = 25) par 3 laboratoires avec ou sans agitation.....p. 103

Figure 1.37 Effet de l'agitation sur la mesure du pH de solutions de sols (n = 174).....p. 104

Figure 1.38 Effet de l'absence d'agitation et de l'équilibrage avec l'atmosphère sur la reproductibilité des mesures de pH de différentes solutions.....p. 106

Figure 1.39 Effet de la température sur le pH des ruisseaux (n = 155) d'après Party, 1999.....p. 107

Figures 1.40 Effet du délai (+ 1 semaine) de mesures du pH sur les eaux de ruisseaux (n1=25).....p. 108

Figures 1.41 (a) Evolution du pH en fonction de l'alcalinité titrée dans plusieurs ruisseaux (n = 504) vosgiens sur granite entre 1988 et 2005 (données Party, 1999 ; Probst et al. 1990 pour les cercles rouges et Guérold, non publié ; Tixier 2005 pour les cercles bleus). (b) Evolution du pH en fonction de l'ANC calculée à partir de l'équation (xx) ci-dessus (Reuss et Johnson, 1986) dans plusieurs ruisseaux (n = 684) vosgiens entre 1995 et 2005 d'après les données de Guérold et al., 1997 (cercle magenta) et de Boudot et al., non publié (cercles gris). La droite bleue à pH = 6,35 représente la droite d'équilibre du couple $CO_2$ /$HCO_3^-$ selon l'équation $H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ $pK_A = 6,35$ à 25°.....p. 112

Figures 1.42 Evolution du pH en fonction de l'ANC calculée à partir : (c) de l'équation (xx) (Guérold et al., 1997) ou (d) l'équation (xx) (Reuss et Johnson, 1986) corrigée des anions organiques d'après l'équation de Fillon-Guigues, (1998) ($C_{org}$ en $\mu eq.L^{-1}$ = 10* COD / 1+10 $^{(0,96-0,10*pH-0,039*pH^2)}$ ) . Plusieurs ruisseaux (n = 684) vosgiens ont été analysés entre 1995 et 2005 d'après les données de Guérold et al., 1997 (cercle magenta) et de Boudot et al., non publié (cercles gris). La droite bleue à pH = 6,35 représente la droite d'équilibre du couple $CO_2$ /$HCO_3^-$ selon l'équation $H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ $pK_A = 6,35$ à 25°.....p. 113

Figure 1.43 Mesures des concentrations en calcium et en magnésium sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles rouges = campagne n2 (= 28).....p. 114

Figure 1.44 Mesures des concentrations en potassium et en sodium sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles rouges = campagne n2 (= 28).....p. 115

Figure 1.45 Mesures des concentrations en aluminium et en fer sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 2 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles rouges = campagne n2 (= 28).....p. 117

Figure 1.46 Mesures des concentrations en manganèse et en silice sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 2 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25) ; cercles rouges = campagne n2 (= 28) ; triangle orange = campagne n3 (= 30).....p. 117

Figure 1.47 Mesures de la conductivité sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25).....p. 118

Figure 1.48 Mesures des concentrations en sulfates sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25).....p. 120

Figure 1.49 Mesures des concentrations en nitrates sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25).....p. 121

Figure 1.50 Mesures des concentrations en chlorures sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n1 (= 25).....p. 122

Figure 1.51 Mesures des concentrations en Carbone Organique Dissout sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n3 (= 30).....p. 124

Figure 1.52 Mesures des concentrations en Carbone Inorganique Dissout sur les mêmes échantillons de ruisseaux par 3 laboratoires. cercles gris = campagne n3 (= 30).....p. 125

Figure 1.53 Chimie des ruisseaux sur grès BE (Basse des Escaliers) à gauche et GS aval (Gentil Sapin) à droite entre mai 1955 et octobre 2003 pour les paramètres suivants : pH, Ca+Mg ($\mu eq.L^{-1}$), Si ($\mu mol.L^{-1}$)..... p. 134

Figure 1.54 Evolution chimique de 40 sources entre juin 1974 et mai 2004 : $SO_4$, Ca+Mg, pH, Si, Na et K. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 137

Figure.1.55 Evolution des charges ($\mu eq.L^{-1}$ sauf Si en $\mu mol.L^{-1}$) des paramètres chimiques entre les printemps 1974 et 2004 pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les $25^{ème}$ et $75^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des $10^{ème}$ et $90^{ème}$ percentiles et les cercles les $5^{ème}$ et $95^{ème}$ percentiles.....p. 138

Figure 1.56 Hydrochimie des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : $SO_4$, $NO_3$ et Cl. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 142

Figure 1.57 Hydrochimie des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : Ca+Mg, Na et K. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 143

Figure 1.58 Hydrochimie des 32 ruisseaux prélevés en septembre 1988 et octobre 2003 (gauche) et des 30 ruisseaux prélevés entre mars 1989 et mai 2004 (droite) : pH, $Al^{2+}$ et Si. Cercles noirs = bassins versants gréseux, cercles gris = bassins versants granitiques. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 144

Figure.1.59 Evolution des charges ($\mu eq.L^{-1}$ sauf Si en $\mu mol.L^{-1}$) des paramètres chimiques entre les automnes 1988 et 2003 (a) et les printemps 1989 et 2004 (b) pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les $25^{ème}$ et $75^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des $10^{ème}$ et $90^{ème}$ percentiles et les cercles les $5^{ème}$ et $95^{ème}$ percentiles.....p. 146

Figure 1.60 Evolution chimique de 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 150

Figure 1.61 Evolution chimique de 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, Si, $Al^{2+}$, pH. Les variations chimiques entre les lignes en pointillées sont considérées comme non significatives.....p. 151

Figure 1.62 Evolution des charges ($\mu eq.L^{-1}$ sauf Si en $\mu mol.L^{-1}$) des paramètres chimiques entre les automnes 1995 et 2004 pour les n ruisseaux étudiés. La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les $25^{ème}$ et $75^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des $10^{ème}$ et $90^{ème}$ percentiles et les cercles les $5^{ème}$ et $95^{ème}$ percentiles.....p. 152

Figure 1.63 Chimie des eaux de 5 ruisseaux sur granite entre 1998 et 2005 (moyenne mobile du $3^{ème}$ ordre) : $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{2+}$, pH.....p. 155

Figure 1.64 Taux annuels d'évolution des concentrations en $SO_4$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.....p. 162

Figure 1.65 Taux annuels d'évolution des concentrations en $NO_3$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont

été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.....p. 163

Figure 1.66 Taux annuels d'évolution des concentrations de Ca+Mg entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures et en vert les taux inférieurs.....p. 164

Figure 1.67 Taux annuels d'évolution des concentrations en $H^+$ entre 1990 et 2001 pour les pays de l'hémisphère Nord (Skjelkvale, 2003). Les taux déterminé pour les 5 ruisseaux vosgiens entre 1998 et 2005 ont été ajoutés. En bleu, les taux proches de ceux mesurés dans les Vosges, en rouge les taux supérieures.....p. 165

Figure 2.1 Présentation géographique et équipements des 3 bassins versants du Val de Senones : BE (amendé), GS et CL (témoins). Points culminants, topographie (équidistance = 50 m), zones humides permanentes et maximales, limites entre les Couches de Senones et le grès vosgien à 650 m, collecteur de pluies et de pluviolessivats, fosses lysimétriques, et stations d'acquisitions des débits et/ou des concentrations des ruisseaux.....p. 211

Figure 2.2 Carte géologique des 3 bassins versants du Val de Senones (CL, GS et BE). Equidistance = 50 m (d'après la carte géologique de CIREY-SUR-VEZOUZE au 1/50000$^{ème}$).....p. 212

Figure 2.3 Carte pédologique des 3 bassins versants du Val de Senones (CL, GS et BE). Equidistance = 50 m (d'après Party, 2002 et Thomas, 1994).....p. 213

Figure 2.4 Carte de la couverture forestière (photos aériennes de l'IGN d'après PhotoExploreur) des 3 bassins versants du Val de Senones (BE, GS et CL) avec les pourcentages de dégâts sur les parcelles forestières suite à la tempête de décembre 1999 (données de l'agence ONF de Saint-Dié-des-Vosges). Equidistance = 50 m...p. 214

Figure 2.5 Présentation géographique et équipements des 2 bassins versants de Cornimont : LF-haut, LF-centre et LF-bas (amendé), WS (témoin). Points culminants, topographie (équidistance = 50 m), zones humides permanentes et maximales, collecteurs de pluies et de pluviolessivats et stations d'acquisitions des débits et/ou des concentrations des ruisseaux.....p. 217

Figure 2.6 Carte géologique des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (d'après la carte géologique de MUNSTER au 1/50000$^{ème}$).....p. 218

Figure 2.7 Carte pédologique des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (d'après Party , 2002).....p. 219

Figure 2.8 Carte de la couverture forestière des 2 bassins versants de Cornimont (LF-haut, LF-centre, LF-bas et WS). Equidistance = 50 m (photos aériennes de l'IGN d'après PhotoExploreur).....p. 220

Figure 2.9 Evolution des concentrations des eaux au contact du PVC normal (cercles blancs) et renforcé (cercles gris) à 60 jours, puis à 70 jours après changement de l'eau ultrapure (trait noir vertical).....p .224

Figure 2.10 Installations sur les 4 bassins versants : collecteur de pluies hors couvert HCBE (en haut à gauche), les collecteurs lysimétriques de SA7 sur le bassin versant BE (en haut à droite), le seuil du ruisseau WS (au centre à gauche), le collecteur de pluviolessivats SC1 (au centre à droite), règle de hauteurs d'eau dans le ruisseau WS (en bas à gauche), le seuil du ruisseau LF (identique à BE, en bas à droite).....p. 226

Figure 2.11 Evolution des hauteurs de pluies mensuelles hors couverts (cumul des hauteurs d'eau journalières) entre les sites d'études du Donon (715 m) et de Moussey (450 m) pour les années hydrologiques de 2002 à 2005.....p. 233

Figure 2.12 Evolution des hauteurs de pluies hors couverts entre les sites d'études du Donon (715 m) et de Moussey (450 m) par rapport aux sites de la Basse des Escaliers (780 m) et d'Abreschviller (400 m). Influence de l'altitude, de la présence ou l'absence d'entonnoir et de l'intervalle de prélèvement.....p. 234

Figure 2.13 Comparaison des concentrations moyennes des pluies (HC) et pluviolessivats (SC1 à 3) des sites de la Basses des Escaliers entre des années 2002 à 2005 (n = 68). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les 25$^{ème}$ et 75$^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des 10$^{ème}$ et 90$^{ème}$ percentiles et les cercles les 5$^{ème}$ et 95$^{ème}$ percentiles.....p. 236

Figure 2.14 Comparaison des concentrations moyennes des pluies (HC) et pluviolessivats (SC1 à 3) des sites de la Basses des Escaliers entre des années 2002 à 2005 (n = 68). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les 25$^{ème}$ et 75$^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des 10$^{ème}$ et 90$^{ème}$ percentiles et les cercles les 5$^{ème}$ et 95$^{ème}$ percentiles.....p. 237

Figure 2.15 Evolution des concentrations en S-$SO_4$, Ca et Mg (mg.$L^{-1}$) dans les pluies (HCBE) et les pluviolessivats (SC1 à 3) entre janvier 2003 et 2006. Hauteurs d'eaux associées (mm) par période au Donon. Les pointillés en rouge situent l'opération d'amendement.....p. 239

Figure 2.16 Evolution des concentrations en Cl, K et N-$NO_3$ (mg.$L^{-1}$) dans les pluies (HCBE) et les pluviolessivats (SC1 à 3) entre janvier 2003 et 2006. Hauteurs d'eaux associées (mm) par période au Donon. Les pointillés en rouge situent l'opération d'amendement.....p. 240

Figure 2.17 Evolution des paramètres chimiques des précipitations (pluies et pluviolessivats), des solutions de sols (SA-7 amendé en noir et ST-6 témoin en gris) et des ruisseaux (BE avant et après amendement, GS et CL)

entre octobre 2004 et octobre 2005 : Ca, Mg, SO4, Cl en mg.L-1. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance avec $\alpha = 0,05$.....p. 243

Figure 2.18 Evolution des paramètres chimiques des précipitations (pluies et pluviolessivats), des solutions de sols (SA-7 amendé en noir et ST-6 témoin en gris) et des ruisseaux (BE avant et après amendement, GS et CL) entre octobre 2004 et octobre 2005 : $NO_3$, Si en $mg.L^{-1}$, $Al_T$ en $\mu g.L^{-1}$ et pH. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance avec $\alpha = 0,05$.....p. 244

Figure 2.19 Evolution des débits de la Basse des Escaliers (BE) et du Gentil Sapin (GS) et des précipitations au Donon (moyenne sur 3 jours) entre chimiques 2002 et 2006. La ligne en pointillés rouges indique l'opération d'amendement, les cercles gris et rouges les points de prélèvements des Lab.1 et 2.....p. 246

Figure 2.20 Evolution des débits de la Basse des Escaliers (BE) et du Gentil Sapin (GS) entre 2003 et 2005.....p. 247

Figure 2.21 Evolution du pH à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 251

Figure 2.22 Evolution du calcium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, Ca en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 252

Figure 2.23 Evolution du magnésium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, Mg en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 253

Figure 2.24 Evolution du potassium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, K en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 254

Figure 2.25 Evolution des chlorures à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, Cl en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 255

Figure 2.26 Evolution des sulfates à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, $SO_4$ en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 256

Figure 2.27 Evolution des nitrates à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, $NO_3$ en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 257

Figure 2.28 Evolution de l'aluminium à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, $Al^{2+}$ en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 258

Figure 2.29 Evolution de la silice à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, Si en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 259

Figure 2.30 Evolution du Carbone Organique Dissous à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, COD en $mg.L^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 260

Figure 2.31 Evolution de la conductivité à l'exutoire des ruisseaux BE (amendé en bleu), GS (témoin en vert) et CL (témoin en gris) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de Moussey,

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

débits journaliers ($L.s^{-1}$) de BE, conductivité en $\mu S.cm^{-1}$. Les pointillés noirs horizontaux représentent la concentration moyenne pondérée avant amendement de BE et les pointillés bleus verticaux représentent la période d'amendement de BE (06/10/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$ et $CaSO_4$ et le 20/11/03 pour KCl).....p. 261

Figure 2.32 Embranchement sec du ruisseau GS dans le vallon nord du bassin versant entre les deux zones humides.....p. 263

Figure 2.33 Evolution du $pH_{terrain}$ dans les eaux des bassins versants témoins du Gentil Sapin et de Courbeligne le 02 juillet 2005. Carte géologique et tectonique de la zone avec les failles observées et supposées (carte géologique de Cirey-sur-Vezouze au $1/50000^{ème}$).....p. 264

Figure 2.34 Evolution des hauteurs de pluies mensuelles (cumul des hauteurs d'eau journalières) hors couverts entre les sites d'études de Cornimont au cours des années 2004 et 2005.....p. 269

Figure 2.35 Comparaisons des concentrations en éléments des pluies (HC) et pluviolessivats (SC) des sites de Cornimont entre décembre 2002 et 2005 (n = 31). La barre centrale représente la médiane, les bords extérieurs de la boîte les $25^{ème}$ et $75^{ème}$ percentiles, les barres extérieures des $10^{ème}$ et $90^{ème}$ percentiles et les cercles les $5^{ème}$ et $95^{ème}$ percentiles.....p. 271

Figure 2.36 Evolution des débits de la Goutte du Longfoigneux (LF bas) et du Wassongoutte (WS) et des précipitations à Cornimont (moyenne sur 3 jours) entre chimiques 2004 et 2005. La ligne en pointillés rouges indique l'opération d'amendement, les cercles gris et rouges les points de prélèvements des Lab.1 et 2..... p.273

Figure 2.37 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-3 (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Ca ($mg.L^{-1}$), Mg ($mg.L^{-1}$) et K ($mg.L^{-1}$). Les pointillés gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).....p. 277

Figure 2.38 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, $SO_4$ ($mg.L^{-1}$), Cl ($mg.L^{-1}$) et $NO_3$ ($mg.L^{-1}$). Les pointillés gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).....p. 278

Figure 2.39 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Al ($mg.L^{-1}$), pH et $H^+$ ($\mu g.L^{-1}$). Les pointillés

gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).....p. 279

Figure 2.40 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Si ($mg.L^{-1}$), COT ($mg.L^{-1}$) et conductivité ($\mu S.cm^{-1}$). Les pointillés gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).....p.280

Figure 2.41 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, Fe ($mg.L^{-1}$), Mn ($mg.L^{-1}$) et Na ($mg.L^{-1}$). Les pointillés gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl).....p. 281

Figure 2.42 Evolution des paramètres hydrochimiques à l'exutoire des ruisseaux LF-bas (amendé en noir) et WS (témoin en rouge) entre janvier 2002 et 2006 : pluie moyenne sur 4 jours ($mm.j^{-1}$) à la station de la maison forestière de Cornimont, débits journaliers ($L.s^{-1}$) de LF-bas et WS, $NH_4$ ($mg.L^{-1}$). Les pointillés gris verticaux représentent la période d'amendement de LF (21/11/03 pour $CaCO_3$ et $MgCO_3$, $CaSO_4$ et KCl)....p. 282

Figure 3.1 Réactivité comparée des débits journaliers des ruisseaux BE, GS, WS et LF-bas et des aux événements pluvieux du Donon et de Cornimont (moyennes sur 3 jours) entre fin 2003 et 2005.La ligne en pointillés rouge indique l'opération d'amendement.....p. 292

Figure 3.2 Evolution des débits horaires des ruisseaux BE, GS, LF-bas et WS lors de la crue de la nuit du 7 au 8 avril 2005. Pluies journalières associées sur les sites de Cornimont et du Donon.....p. 293

Figure 3.3 Evolution des concentrations en Cl dans les ruisseaux LF (haut et bas) et BE suite à l'amendement. Les pointillés rouges verticaux représentent la période d'amendement.....p. 295

Figure 3.4 Evolution des concentrations en Carbone Organique Dissous (COD) et en silice en fonction des débits sur les 4 ruisseaux BE, GS, LF-bas et WS pour l'ensemble de la période étudiée entre fin 2003 et 2005.....p.299

Figure 3.5 Photo aérienne réalisée par l'IGN en 2000 (Photoexplorer) réalisée sur les pentes du bassin BE dans les Vosges gréseuses du Nord. On notera la présence de chemins anastomosés laissés par les véhicules lors du débardage de la zone après tempête. Echelle 1/2500$^{ème}$.....p. 300

Figure 3.6 Evolution du $\delta D$ (‰/SMOW) dans les pluies de Moussey et dans les ruisseaux CL, GS, BE, LF-bas, LF-haut et WS entre décembre 2002 et 2005. Hauteurs d'eau de pluie associée. Les pointillés gris représentent la

moyenne annuelle pondérée du rapport δD sur les 3 années dans les pluies. Les points représentés ici sont des moyennes mobiles de 3$^{ème}$ ordre pour les ruisseaux et de 5$^{ème}$ ordre pour les pluies. .....p. 302

Figure 3.7 Evolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans différents compartiments de l'écosystème. Les données de pluies, pluviolessivats et du ruisseau de type I du Strengbach ont été obtenus sur le site atelier d'Aubure (Aubert et al., 2002). Les extrémités hautes et basses des barres verticales représentent les valeurs minimales et maximales, le point central représente la moyenne. Les points à droite représentent les valeurs isotopiques moyennes en basses eaux (BE) et hautes eaux (HE). Le nombre de points de prélèvements de ruisseau sont pour les granite de type I, II et III n = 17 , pour les grès vosgiens n = 13, pour les mélanges grès vosgiens/grès Permien et pour les grès Permien n = 2 .....p. 312

Figure 3.8 Evolution des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les ruisseaux vosgiens drainant les granites de type I, II, III en fonction des pourcentages d'orthose et d'albite dans la roche.....p. 314

Figure 3.9 Evolution des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction du rapport de concentration K/Sr dans les ruisseaux vosgiens drainant les granites de type I, II, III ou grès vosgien.....p. 315

Figure 3.10 Evolution du rapport de concentrations Ca/Sr dans les eaux des ruisseaux vosgiens en fonction du pourcentage de grès Permien dans le bassin versant drainé.....p. 316

Figure 3.11 Synthèse de la morphologie des bassins versants de la dynamique de l'eau et de la répartition des temps moyens de résidence associés pour les deux sites d'études BE et LF.....p.319

Tableau 1.1 Systèmes tampons des sols forestiers d'après Ulrich, 1983. * = ions prédominants dans la solution du sol.....p. 23

Tableau 1.2 Composition chimique et minéralogique (%) des différents types de granites (d'après Stussi, 1995). La composition minéralogique est déduite de l'analyse modale ou chimique par calcul de la mésonorme cationique.....p. 70

Tableau 1.3 Composition chimique et minéralogique (%) des différents types de grès (d'après Perriaux, 1961), tr. = trace.....p. 72

Tableau 1.4 Synthèse des études historiques retenues, des périodes d'échantillonnages, du nombre de bassins versants, des substrats dominants et de l'altitude moyenne.....p. 90

Tableau 1.5 Résumé des techniques analytiques utilisées depuis 1955. Les techniques en gras spécifie une acidification des échantillons à l'acide nitrique (0.2% $HNO_3$) avant analyse. ni = non informé, SAA =

spectrométrie par absorption atomique, CI = chromatographie ionique, ICP = spectrométrie d'émission plasma, SAA-FG = spectrométrie par absorption atomique au four graphite.....p. 96

Tableau 1.6 Synthèse des paramètres retenus pour être présentés graphiquement, moyenne pour l'année d'origine, bornes du domaine de stabilité retenues, et pourcentage de variations des concentrations moyennes initiales nécessaire pour conclure à un changement de concentration.....p. 98

Tableau 1.7 Synthèse des laboratoires, des codes, des paramètres chimiques analysés et des méthodes utilisées pour les campagnes d'intercalibration successives n1, n2 et n3. Rq = remarques ; ac. = acidification à 0,2% $HNO_3$ Normapur ; ICP = inductively coupled plasma ; TOC = total organic carbon.....p. 102

Tableau 1.8 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).....p. 128

Tableau 1.9 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).....p. 129

Tableau 1.10 Eléments analysés dans le cadre de l'intercalibration, équation et $r^2$ de la droite de régression associée, comparaison statistique des n effectifs. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signe de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001. Correction possible (+) ou impossible (-) ou non nécessaire (o).....p. 130

Tableau 1.11 Synthèse de quelques paramètres environnementaux pour les bassins versants GS aval et BE. Paramètres chimiques issus de l'étude de Nisbet (1958) et des réechantillonages plus récents. Comparaison statistique des données chimiques de 2 ruisseaux des n=6 données anciennes et n=11 à 19 données récentes. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 135

Tableau 1.12 Comparaison statistique des données chimiques des 40 sources entre juin 1974 et mai 2004 pour : la totalité des sources (n = 40), les sources sur grauwacke (n = 7), les sources sur granite (n = 33), et les sources sur granite de type III ou I-II (n = 23 et 10) selon la nomenclature de Nedeltcheva et al., 2006a. a = t-Student appareillé si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p =

probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 139

Tableau 1.13 Comparaison statistique des données chimiques de 32 sources ruisseaux entre les automnes 1988 et 2003 et de 30 ruisseaux entre les printemps 1989 et 2004 pour : la totalité des ruisseaux (n = 32 ou 30), les ruisseaux sur grès (n = 10 ou 8), les ruisseaux sur granite (n = 22). a = t-Student apparié si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 147

Tableau 1.14 Comparaison statistique des données chimiques des 62 ruisseaux entre novembre 1995 et décembre 2004 pour : la totalité des sources (n = 62), les sources sur granite de type I (n = 14), de type II (n =22) et III (n =26) selon la nomenclature de Nedeltcheva et al., 2006a. a = t-Student apparié si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de signes et rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 153

Table 1.15 Synthèse des taux annuels d'évolution des concentrations en $SO_4$, $NO_3$, Ca+Mg, $Al^{2+}$ et $H^+$ ($\mu eq.L^{-1}.an^{-1}$) par période et par substrat dominant. Les tests statistiques utilisés sont : (a) t-Student simple ou apparié, (b) test de somme des rangs de Wilcoxon ou test des signes et rangs de Wilcoxon, (c) estimateur de pente « Sen slope ». SLR = régression linéaire simple, SKT = test multivarié saisonnier de Mann-Kendall. Valeurs de p : * = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001, ns = non significatif.....p. 157

Tableau 2.1 Principaux paramètres des horizons organiques et éluviaux (CAo et E jusqu'à -30 cm) et les horizons minéraux d'accumulation (BHV et Bs jusqu'à -75 cm) des sols du bassin versant amendé (BE) et du bassin témoin (GS) avant l'opération de chaulage. Les ions échangeables ont été extraits à la cobaltihexamine (1M). CEC = capacité d'échange cationique. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 210

Tableau 2.2 Principaux paramètres des horizons organiques et éluviaux (CAo et E jusqu'à -30 cm) et horizons minéraux d'accumulation (BHV et Bs jusqu'à -75 cm) des sols du bassin versant amendé (LF) et du bassin témoin (WS) avant l'opération de chaulage. Les ions échangeables ont été extraits à la cobaltihexamine (1M). CEC = capacité d'échange cationique. a = t-Student si les tests de normalité et de variance sont respectés ou b = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01 et *** = <0,001.....p. 221

Tableau 2.3 Types de produits et quantités épandues pour les bassins versants BE dans le Val de Senones et LF pour le bassin versant LF à Cornimont.....p. 229

Tableau 2.4 Solubilité des différents produits de l'amendement. 0,5g de chaque produit a été mélangé à 50 mL d'eau ultrapure et agité pendant 2 h (blanc à 24 h. Le tableau présente les concentrations obtenues pour Ca, Mg, Na et Si ($mg.L^{-1}$).....p. 230

Tableau 2.5 Précipitations annuelles hors-couvert entre 2002 et 2005 pour les sites de Moussey (450 m), du Donon (715 m), d'Abreschviller (400 m) et de la Basse des Escaliers HCBE (780 m). Δ Do – Mo = différence entre les pluies cumulées des sites du Donon et de Moussey. .....p. 232

Tableau 2.6 Paramètres chimiques des pluies (HC) et pluviolessivats (SC) entre décembre 2002 et décembre 2005. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 68 pour HC et n = 201 pour SC1, 2 et 3) et l'écart-type associé (entre parenthèses)..... p. 235

Tableau 2.7 Bilan hydrique simplifié pour les ruisseaux BE et GS. P = précipitation moyenne annuelle (mm) pour les années hydrologiques 2002 à 2005 ; T = température moyenne annuelle de l'air (°C) ; Q = drainage moyenne annuel des ruisseaux pour les années hydrologiques 2003 à 2005 ; ETP Penman = évapotranspiration potentielle annuelle d'après l'équation de Penman ; ETR Turc = évapotranspiration réelle selon l'équation de Turc. .....p. 247

Tableau 2.8 Paramètres des ruisseaux amendé (BE) et témoins (CL) avant et après amendement. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 38-48 BE avant, n = 72-76 BE après, n = 13 CL avant, n = 21 CL après) et l'écart-type associé (entre parenthèses). Comparaison statistique des données chimiques de 2 ruisseaux avant et après amendements. 1 = t-Student si le test de normalité et de variance est respectée sinon 2 = test de somme des rangs de Wilcoxon, p = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, ** = <0,001, * = <0,05.....p. 262

Tableau 2.9 Flux moyens annuels (2004-2005) de Ca, Mg, K, Na, S- $SO_4$, N-$NO_3$, N-$NH_4$, N total, Cl, $H^+$, $Al_T$ et Si en $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans les pluies HC (hors couvert), les dépôts totaux, les solutions de sols et les ruisseaux témoins CL et BE (simulé hors l'amendement). Les débits totaux de BE en mm sont respectivement de 851 mm en 2004 et 750 mm en 2005.....p. 266

Tableau 2.10 Flux de Ca, Mg, K, Cl et $SO_4$ dans le ruisseau BE entre octobre 2003 et décembre 2005. Concentrations pondérées avant amendement, quantité d'éléments apportés par amendement, flux total exportés par BE durant les 4, puis les 26 mois suivant l'amendement. Les Flux exportés à 4 et 26 mois sont calculés par différence entre les flux totaux après amendement et les flux recalculés à partir des concentrations pondérées avant amendement et extrapolées à la période après amendement.....p. 268

Table 2.11 Paramètres chimiques des pluies (HC) et pluviolessivats (SC) entre décembre 2003 et décembre 2005. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 31) et l'écart-type associé (entre parenthèses).....p. 270

Table 2.12 Paramètres des ruisseaux amendé (LF-bas) et témoins (WS) avant et après amendement. Les paramètres chimiques sont représentés par la moyenne des n prélèvements (n = 30 LF ou WS avant, n = 135 LF-bas ou WS après) et l'écart-type associé (entre parenthèses). Comparaison statistique des données chimiques de 2 ruisseaux avant et après amendements. 1 = t-Student si le test de normalité et de variance est respectée sinon 2 = test de test de somme des rangs de Wilcoxon, P = probabilité de rejet d'une différence statistique pour un intervalle de confiance de 95%, ns = non significatif, * = <0,05, ** = <0,01, *** = <0,001.....p. 283

Tableau 2.13 Flux moyens annuels (2004-2005) de Ca, Mg, K, Na, S- $SO_4$, N-$NO_3$, N-$NH_4$, N total, Cl, $H^+$, $Al_T$ et Si en $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans les pluies HC (hors couvert), les dépôts totaux et les ruisseaux témoins WS et LF (simulé hors l'amendement). Le flux total drainé par LF est de 927 mm en moyenne sur les années 2004 et 2005.....p. 284

Tableau 2.14 Flux de Ca, Mg, K, Cl et $SO_4$ dans le ruisseau LF entre octobre 2003 et décembre 2005. Concentrations pondérées avant amendement, quantité d'éléments apportés par amendement, flux total exportés par LF durant les 4, puis les 26 mois suivant l'amendement. Les Flux exportés à 4 et 26 mois sont calculés par différence entre les flux totaux après amendement et les flux recalculés à partir des concentrations pondérées avant amendement et extrapolées à la période après amendement.....p. 286

Tableau 3.1 Rapports isotopiques moyens en δD (‰/SMOW) des eaux de 6 ruisseaux entre décembre 2002 et 2005. Différence entre les points extrêmes sur l'ensemble de l'année (n = 28), sur les points d'étiages uniquement (n = 10). Amplitude relative (%) des variations du δD des ruisseaux par rapport à celles des pluies.....p. 302

Tableau 3.2 Etapes de l'élution du Sr par résine Sr-Spec, d'après Brenot, 2006.....p. 308

Tableau 3.3 Moyennes (moy.) et écarts-types (ET) des différents paramètres environnementaux des types de bassins versants sélectionnés. Chimie et signal isotopique en $^{87}Sr/^{86}Sr$ des eaux de ruisseaux associées.....p. 310

Tableau 3.4 Synthèse des connaissances acquises dans le cadre de notre étude et de celle de Nedeltcheva, 2005, sur le découpage du paysage vosgien en unités fonctionnelles. Les précipitations, surfaces et altitudes sont des moyennes obtenus sur différents panels (n = 49 pour le grès siliceux, n = 19 pour le grès à nodules dolomitiques, n = 25 pour le granite de type I, n = 33 pour le granite de type II et n = 37 pour le granite de type III). Les concentrations moyennes sont celles obtenues par Guérold et al., 1997 lors de l'étiage d'octobre 1995. Les flèches indiquent les tendances moyennes des différents éléments au cours des études historiques.....p. 294

# ORIGINE DE L'ACIDITÉ DE RUISSEAUX VOSGIENS

*N. Angéli (1, 2), N. Ignatova (1, 3), T. Nedeltcheva (1, 4), B. Pollier (1), J.P. Boudot (2), D. Viville (5), E. Dambrine (1)*

(1) Unité BEF, INRA-Nancy, 54280 Champenoux
(2) LIMOS, CNRS-UHP, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
(3) Université de Sylviculture, K. Ochridsky 10, 1756, Sofia, Bulgarie
(4) Académie Bulgare des Sciences, Laboratoire d'Écologie, Gagarine 2, 1300, Sofia, Bulgarie
(5) CGS-CNRS, 1 rue de Blessig, 67044 Strasbourg

## INTRODUCTION

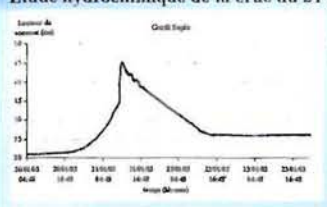
Actuellement, de nombreux ruisseaux sur la versant Lorrain du Massif des Vosges sont acides de manière temporaire (périodes de crue) ou permanente (Boudot et al. 1997). De nombreux travaux ont démontré l'impact de cette acidification sur la baisse de la diversité biologique (*Boudot et al., 1997 ; Guérold et al. 1995*). Dans le cadre d'une opération de restauration de la qualité des eaux et des sols et des forêt, plusieurs partenaires (ONF, DRAF, INRA) se sont associés pour réaliser une opération de chaulage sur des bassins versant forestiers.

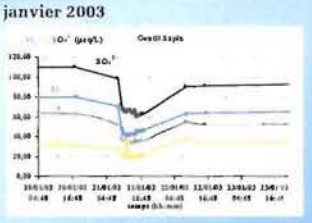
Afin de mieux étudier l'effet du chaulage, le travail présenté ici a pour but d'établir un état initial de l'acidité du ruisseau en crue (ici le Gentil Sapin).

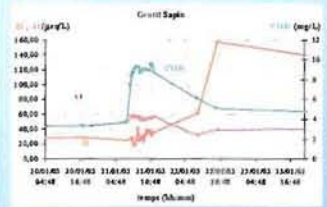
## PROJET CHAULAGE

Localisation : Val de Senones
Bassin Chaulé : Basse des Escaliers
Bassin Témoin : Gentil Sapin
Roche Mère : Grès Vosgien
Sol : Podzosol
Matériau utilisés : carbonate de calcium et de magnesium
Quantité : 2,5 t/ha
Méthode : épandage par hélicoptère

## Étude hydrochimique de la crue du 21 janvier 2003

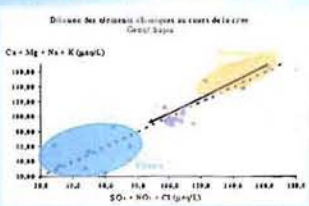


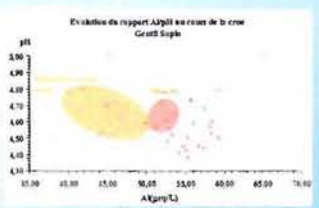



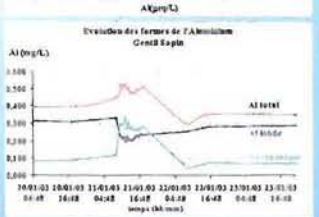

Au cours de la crue, les concentrations de la plupart des éléments chimiques présents dans les eaux du ruisseau diminuent par dilution tandis que le carbone organique dissous (COD), l'aluminium, le fer et les protons augmentent.

## Evolution de l'acidité durant la crue

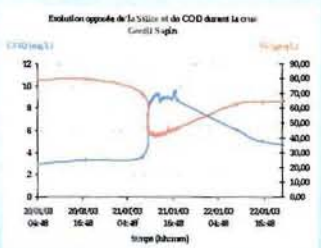




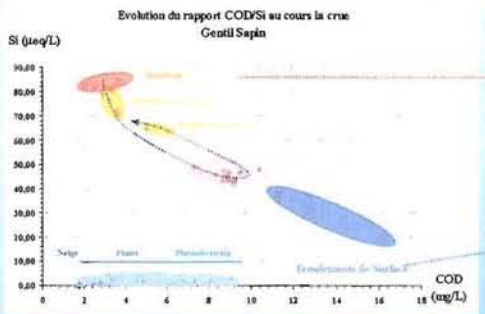

Lors de la crue le rapport entre les cations de base forte et anions d'acide fort ne varie pas. La concentration en aluminium augmente et le pH du ruisseau baisse. Les pluies durant la crue sont moins acides que le Gentil Sapin, et ne peuvent donc pas être directement à l'origine de sa baisse de pH.




## Evolution Silice et COD durant la crue




Au cours de la crue, la baisse de la silice et le [illegible] augmente. La vitesse de réponse à la crue est dans les deux cas instantanée lors de la montées des eaux, plus lente lors de la décrue.




Les eaux du ruisseaux se comportent chimiquement comme le mélange de deux pôles : [illegible] (riche en silice et pauvre en COD) et les [illegible] (pauvre en silice et riche en COD).

Lors de la crue, le ruisseau est alimenté pour [illegible] par des [illegible] acides riche en COD.

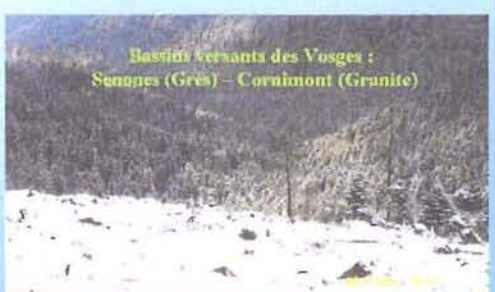
## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

→ On peut assimiler les variations de concentration du ruisseau pendant la crue à un mélange proportionnel entre deux types d'eaux : - une eau profonde issue des sources (riche en Si)
- une eau de surface issue des écoulements (riche en COD)

On constate que durant la crue, les écoulements de surface contribuent pour 70% au volume d'eau du ruisseau. Il faut noter ici les conditions particulières de cet événement hydrologique (sols gelés en partie, pluie sur couverture neigeuse, crue d'ampleur moyenne).

→ Lors de la crue, on constate une augmentation de l'acidité et des concentrations en aluminium. Ceci parallèlement à une dilution des cations et anions majeurs.

→ Dans l'hypothèse d'un chaulage de ce bassin versant, l'importance des écoulements de surface suggère une neutralisation efficace du pic d'acidité lors d'une crue similaire.




Mots-clés : *bassin versant, acidification, crue, hydrochimie.*

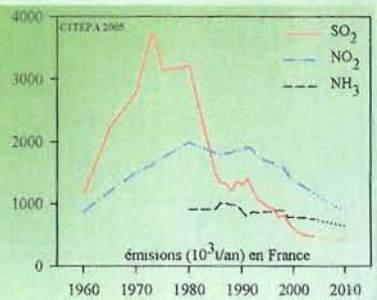
# EVOLUTION HISTORIQUE DES EAUX DE SOURCES DANS LES VOSGES

N. ANGELI [1, 2], E. DAMBRINE [1], J.-P. BOUDOT [2], B. POLLIER [1], T. NEDELTCHEVA [1], F. GUEROLD [3], A. PROBST [4], J.-P. PARTY [5] et G. BOURRIE [6]

(1) Unité Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (BEF), INRA-Nancy, 54280 Champenoux angeli@nancy.inra.fr
(2) Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matières Organiques dans les Sols (LiMos) UMR 7137, CNRS-UHP, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
(3) Laboratoire Biodiversité et Fonctionnement des Ecosystèmes, Université de Metz, 57040 Metz, France
(4) Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), UMR 5563 CNRS/IRD/UPS, 31400 Toulouse, France
(5) Sol-Conseil, 2 rue de Roppenheim, 67000 Strasbourg, France
(6) Unité Géochimie des Sols et des Eaux, INRA-Aix-en-Provence BP80 Cerege, 13545 Aix-en- Provence cedex 04, France


## CONTEXTE ENVIRONMENTAL

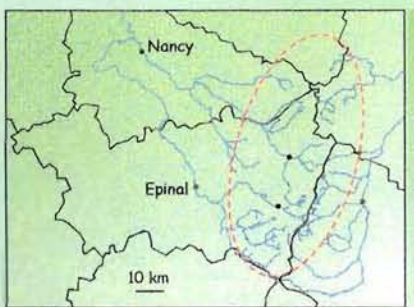
Depuis trente ans, en France et dans le monde, les émissions de polluants atmosphériques transfrontaliers ont significativement baissé. Pour exemple en France : $SO_2$ (-88% depuis 1970), $NO_2$ (-41% depuis 1980) et $NH_3$ (-25% depuis 1985).




**Quelles sont la réponses des écosystèmes aquatiques face à cette diminution conjointe des émissions et des dépôts ? Sous quels délais ? La restauration est-elle évidente ?**

L'étude présentée ici se focalise sur les eaux amonts de la chaîne des Vosges. Ces sites naturellement pauvres et sensibles à l'acidité ont été fortement touchés par les dépôts acides. De nombreux signes de déséquilibres chimiques sont apparus avec de conséquences évidentes (jaunissement et défoliation des conifères, mortalité des poissons, appauvrissement des sols)

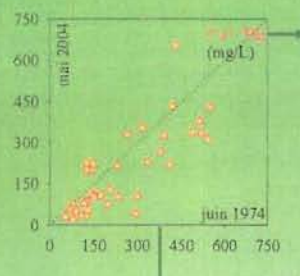
## SITES D'ETUDE



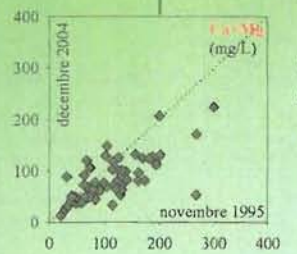

5000 km² prospectés
141 sources et ruisseaux
416-1274 m d'altitude moyenne
600-2300 mm de pluie par an
5-8°C de température moy. annuelle
3 substrats granitiques dominants :
- à feldspaths potassiques et muscovite
- à plagioclase
- à biotite et hornblende

**printemps 1974** : 40 sources sur bassins versants forestiers granitiques (moy. : 1042 m)
**automne 1988-printemps 1989** : 32 ruisseaux sur bassins versants forestiers granitiques/gréseux (moy. : 780 m)
**hiver 1995** : 62 ruisseaux sur bassins versants forestiers granitiques (moy. : 996 m)
**automne 2003-hiver 2004** : réchantillonnage de ces 134 sources/ruisseaux

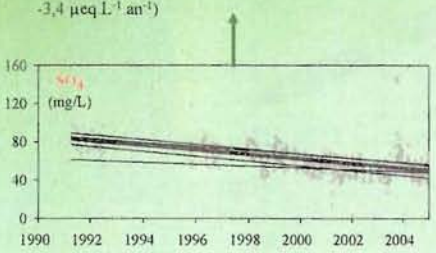
## RESULTATS



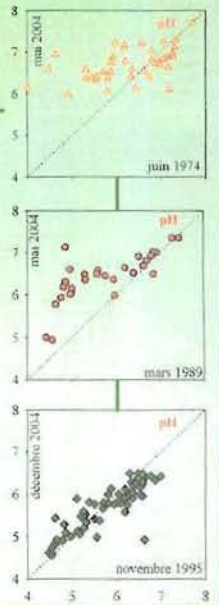

Baisse majoritaire des cations alcalins sur l'ensemble des études (de -0,3 à -2,9 µeq.L$^{-1}$.an$^{-1}$ durant la dernière décade)



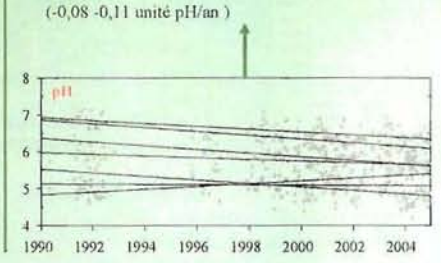

Baisse des sulfates très marquée sur l'ensemble des études et encore importante ces dernières années (-3 à -3,4 µeq L$^{-1}$ an$^{-1}$)



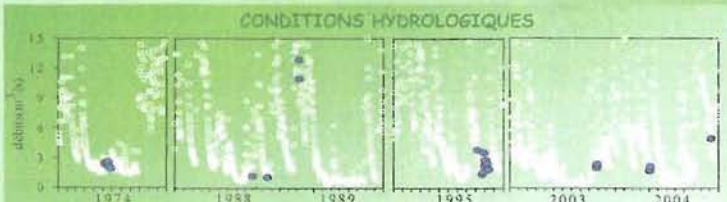

Amélioration printanière marquée des pH des eaux les plus acides il y a 30 ans. Cette restauration est encore marquée entre 1989 et 2004. Elle est absente sur les dix dernières années



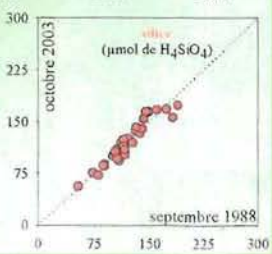

Baisse du pH marquée ces dix dernières années pour une majorité de ruisseaux acides et basiques (-0,08 -0,11 unité pH/an )




## CONDITIONS HYDROLOGIQUES




Les variations hydrologiques des périodes de prélèvements influences fortement les comparaisons ponctuelles. Les débits avals de la Moselle et les concentrations en silice de chaque source sont utilisés pour comparer et valider les conditions hydrologiques d'une période à l'autre





**Mots-clés :** acidité des eaux, tendances historiques, effets saisonniers, Vosges


## CONCLUSION

Première synthèse en France des variations historiques des paramètres hydrochimiques dans les ruisseaux forestiers.

Baisse marquée des sulfates depuis 30 ans parallèlement à une baisse significatives des cations alcalins. Les vitesses de décroissance sont comparables aux sites des pays scandinaves.

Amélioration printanière des pH sur ces 30 dernières années, mais contrasté par une tendance générale à l'acidification sur ces 10 années les plus récentes.

Influence des périodes d'échantillonnage et des débits associer sur les concentrations (nitrates principalement).

# ANNEXE IX : données relatifs au deutérium

| jj/m/aa hh:mm:ss | δD pluie (‰/SMOW) | hauteur d'eau (mm) | jj/m/aa hh:mm:ss | δD pluie (‰/SMOW) | hauteur d'eau (mm) | jj/m/aa hh:mm:ss | δD pluie (‰/SMOW) | hauteur d'eau (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16/12/02 | -82,27 | 30,48 | 01/01/04 | -63,14 | 57,36 | 03/01/05 | -46,13 | |
| 30/12/02 | -64,32 | 113,74 | 16/01/04 | -69,67 | 209,38 | 14/01/05 | -24,47 | 56,41 |
| 13/01/03 | -49,09 | 87,80 | 02/02/04 | -76,92 | 103,73 | 28/01/05 | -41,75 | 165,40 |
| 20/01/03 | -41,83 | 78,13 | 14/02/04 | -48,45 | 49,72 | 11/02/05 | -54,04 | 58,32 |
| 21/01/2003 08:20 | -75,06 | 22,75 | 28/02/04 | -41,83 | 19,12 | 02/03/05 | -86,10 | 239,97 |
| 21/01/2003 11:00 | -120,56 | 9,75 | 13/03/04 | -61,26 | 47,80 | 15/03/05 | -44,36 | 167,31 |
| 21/01/2003 15:30 | -97,36 | 5,00 | 26/03/04 | -30,69 | 27,73 | 25/03/05 | -48,11 | 15,30 |
| 27/01/03 | -59,57 | 48,76 | 09/04/04 | -49,21 | 40,03 | 08/04/05 | -58,27 | 102,82 |
| 06/02/03 | -82,07 | 138,63 | 23/04/04 | -47,42 | 14,10 | 30/04/05 | -58,47 | 78,25 |
| 20/02/03 | -106,72 | 22,95 | 07/05/04 | -56,23 | 40,49 | 13/05/05 | -38,11 | 55,50 |
| 09/03/03 | -84,66 | 81,27 | 21/05/04 | -79,66 | 76,89 | 30/05/05 | -41,84 | 76,43 |
| 21/03/03 | -13,41 | 5,74 | 06/06/04 | -51,30 | 45,49 | 28/06/05 | -23,80 | 26,84 |
| 01/04/03 | -56,22 | 0,45 | 18/06/04 | -30,93 | 20,93 | 18/07/05 | -34,80 | 8,64 |
| 02/04/03 | -77,06 | 13,65 | 02/07/04 | -37,13 | 30,94 | 02/08/05 | -24,13 | 90,08 |
| 21/04/03 | -55,86 | 35,94 | 05/07/04 | -30,98 | 20,02 | 12/08/05 | -34,60 | 55,50 |
| 04/05/03 | -56,81 | 35,94 | 16/07/04 | -36,81 | 45,95 | 31/08/05 | -39,72 | 11,37 |
| 16/05/03 | -27,81 | 86,44 | 03/08/04 | -26,60 | 27,75 | 18/09/05 | -56,69 | 60,51 |
| 02/06/03 | -31,03 | 8,64 | 10/08/04 | -24,97 | 71,43 | 04/10/05 | -31,42 | 51,41 |
| 23/06/03 | -21,59 | 56,87 | 14/08/04 | -32,37 | 106,91 | 19/10/05 | -36,80 | 51,86 |
| 04/07/03 | -58,08 | 7,73 | 07/09/04 | -39,58 | 89,17 | 28/10/05 | -34,01 | 12,74 |
| 19/07/03 | -38,28 | 42,31 | 24/09/04 | -18,72 | 104,64 | 14/11/05 | -49,37 | 26,84 |
| 01/08/03 | -46,95 | 0,00 | 11/10/04 | -38,28 | 60,51 | 28/11/05 | -65,68 | 44,58 |
| 30/08/03 | -38,40 | 22,75 | 22/10/04 | -52,25 | 69,61 | 13/12/05 | -74,69 | 33,21 |
| 11/09/03 | -43,43 | 35,94 | 06/11/04 | -75,56 | 63,24 | 30/12/05 | -56,91 | 108,03 |
| 27/09/03 | -40,17 | 9,10 | 20/11/04 | -48,17 | 97,52 | | | 240,93 |
| 14/10/03 | -42,01 | 93,72 | 06/12/04 | -44,86 | 93,69 | | | |
| 24/10/03 | -125,61 | 35,49 | 22/12/04 | -93,82 | 132,89 | | | |
| 06/11/03 | -89,84 | 60,23 | | | | | | |
| 21/11/03 | -75,76 | 77,44 | | | | | | |
| 05/12/03 | -109,18 | 52,58 | | | | | | |
| 19/12/03 | -49,94 | 59,59 | | | | | | |

| jj/mm/aa | CL | GS | BE | WS | LF haut | LF-bas |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | δD ruisseau (‰/SMOW) | | | |
| 26/12/02 | -51,5 | -49,2 | -56,9 | -49,7 | | -60,0 |
| 01/02/03 | -53,6 | -55,4 | -54,8 | -51,2 | | -51,3 |
| 03/04/03 | -54,3 | | -59,1 | -51,7 | | -58,2 |
| 25/04/03 | -55,6 | -54,1 | -58,0 | -62,8 | | -62,6 |
| 23/05/03 | -52,1 | -54,3 | -53,6 | -53,9 | | -57,8 |
| **23/06/03** | **-54,1** | **-55,7** | **-56,4** | **-53,6** | | **-60,1** |
| **26/08/03** | **-54,70** | **-54,0** | **-54,9** | **-56,4** | | **-54,6** |
| 06/11/03 | -55,3 | -56,1 | -60,4 | -60,2 | | -59,1 |
| **09/12/03** | **-56,7** | **-56,7** | **-59,1** | **-61,7** | | **-60,6** |
| 21/01/04 | -60,3 | -56,3 | -63,4 | -56,4 | | -52,7 |
| 10/03/04 | -60,0 | -52,3 | -60,9 | -54,3 | | -58,7 |
| 09/04/04 | -53,6 | -53,6 | -59,6 | -57,0 | -58,9 | -58,8 |
| **04/05/04** | **-56,48** | **-48,1** | **-52,3** | **-54,62** | **-59,43** | **-58,36** |
| **17/06/04** | **-54,26** | **-51,5** | **-56,8** | **-60,96** | **-54,72** | **-51,62** |
| **13/08/04** | **-51,10** | **-52,7** | **-58,4** | **-53,96** | **-56,95** | **-49,68** |
| 14/09/04 | -55,70 | -47,8 | -58,0 | -57,39 | -51,91 | -46,58 |
| 13/10/04 | -46,17 | -51,6 | -53,6 | -51,74 | -45,55 | -49,33 |
| 19/11/04 | -51,85 | -51,9 | -54,1 | -45,42 | -49,69 | -48,50 |
| **14/12/04** | **-44,31** | **-55,2** | **-54,4** | **-50,03** | **-48,87** | **-47,24** |
| 12/01/05 | -50,20 | -53,9 | -52,6 | -47,45 | -46,69 | -49,24 |
| 29/03/05 | -48,32 | -53,8 | -54,4 | -50,95 | -54,10 | -52,11 |
| 29/04/05 | -55,59 | -54,9 | -56,0 | -56,11 | -57,08 | -56,69 |
| 31/05/05 | -47,57 | -52,66 | -57,17 | -52,34 | -48,71 | -46,87 |
| 01/07/05 | -42,57 | -55,43 | -55,50 | -49,27 | -49,69 | -45,14 |
| 10/08/05 | -50,61 | -49,79 | -53,57 | -42,41 | -42,12 | -49,80 |
| 19/09/05 | -49,28 | -51,19 | -51,30 | -43,97 | -45,24 | -49,48 |
| 28/10/05 | -54,40 | -48,54 | -49,58 | -41,53 | -41,73 | -53,27 |
| 22/11/05 | -49,22 | -58,05 | -52,87 | -53,61 | -41,86 | -54,04 |

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

Monsieur **ANGELI Nicolas**

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1**

en GEOSCIENCES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1251

Nancy, le

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

**RESUME**

Notre travail repose sur une analyse historique et fonctionnelle des changements de composition des ruisseaux consécutifs à l'évolution de la pollution atmosphérique depuis une cinquantaine d'année et à une action expérimentale de remédiation par amendement total de bassin versant. Il prolonge sur une base fonctionnelle la typologie statistique établie par Nedeltcheva (2005). L'analyse historique montre une acidification et une déminéralisation continues des eaux sur grès depuis 50 ans. Sur granites riches en minéraux altérables, l'acidité et la minéralisation des eaux ont diminué depuis 30 ans. Sur les granites à plagioclase qui fournissent une large proportion des eaux acides du massif, les eaux se sont déminéralisées depuis 20 ans, et les teneurs en aluminium ont baissé au cours de la dernière décennie, mais sans que le pH n'ait changé.

L'apport d'un mélange de dolomie, calcaire dolomitique, gypse et KCl a provoqué une augmentation brutale et durable des teneurs en Ca, Mg et du pH des eaux drainant un bassin versant sur granite à plagioclase sodique. L'analyse de la dynamique du traceur chlorure montre que les eaux de sol alimentent rapidement les zones humides et le ruisseau, tandis qu'une faible fraction s'infiltre profondément dans l'arène. Cette dynamique latérale est orientée par la présence d'horizons indurés peu perméables de type fragipan ou « crassin » issus des périodes périglaciaires. Les très fortes pluviométries atteignant cette partie du massif ajoutée à ces dynamiques latérales nous paraissent être les facteurs déterminants l'acidité des ruisseaux sur ces granites. A contrario, les eaux neutres issues des granites potassiques, pourtant plus pauvres en minéraux altérables, nous paraissent refléter à la fois des pluviométries plus faibles et une infiltration profonde des eaux dans les arènes.

Sur grès, mis à part un effet immédiat dans la crue suivant l'amendement, l'augmentation de concentrations en éléments issus de l'amendement est très faible. L'essentiel du chlorure apporté et du Ca et Mg solubilisés a pénétré profondément dans les sols sableux perméables, sans atteindre le ruisseau. Un faisceau d'arguments isotopiques, hydrologiques et chimiques suggère que le temps de transfert de l'eau et des éléments minéraux de la surface des sols au ruisseau est de plusieurs décennies.

En conclusion ce travail souligne la nécessité absolue de suivis continus hydrologiques et chimiques à long-terme de bassins versants de façon à pouvoir appréhender précisément leur évolution biogéochimique en réaction à des changements de l'environnement. Il permet par ailleurs de proposer une politique raisonnée de correction de l'acidité des eaux dans le massif vosgien.

Mots clés : acidification, restauration, hydrochimie, amendement, Vosges