



UNIVERSITE LOUIS PASTEUR  
STRASBOURG I



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
*Centre de Géochimie de la Surface*

**ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE  
CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE (UMR 7517)**

## **THESE**

présentée pour obtenir le titre de  
**Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg**  
*mention : géochimie de l'environnement*

par

**Jean-Paul PARTY**

**ACIDIFICATION DES SOLS ET DES EAUX DE SURFACE  
DES ECOSYSTEMES FORESTIERS FRANÇAIS :  
FACTEURS, MECANISMES ET TENDANCES**

**Taux d'altération sur petits bassins-versants silicatés.  
Application au calcul des charges critiques d'acidité.**

Soutenue publiquement le 5 Mars 1999 devant la commission d'examen :

Mmes Anne PROBST, Directeur de thèse  
Michèle TREMOLIERES, Examineur  
MM. Bertrand FRITZ, Rapporteur interne  
Jean-Paul LEGROS, Rapporteur externe  
Tomas PACES, Rapporteur externe  
Guy LANDMANN, Membre invité  
Denis SAVANNE, Membre invité

7-116



UNIVERSITE LOUIS PASTEUR  
STRASBOURG I



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
*Centre de Géochimie de la Surface*

**ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE  
CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE (UMR 7517)**

## **THESE**

présentée pour obtenir le titre de  
**Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg**  
*mention : géochimie de l'environnement*

par

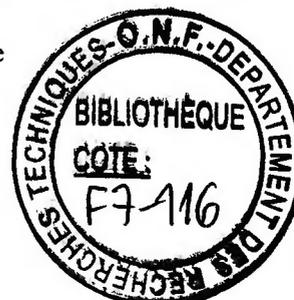
**Jean-Paul PARTY**

**ACIDIFICATION DES SOLS ET DES EAUX DE SURFACE  
DES ECOSYSTEMES FORESTIERS FRANÇAIS :  
FACTEURS, MECANISMES ET TENDANCES**

**Taux d'altération sur petits bassins-versants silicatés.  
Application au calcul des charges critiques d'acidité.**

Soutenue publiquement le 5 Mars 1999 devant la commission d'examen :

Mmes Anne PROBST, Directeur de thèse  
Michèle TREMOLIERES, Examineur  
MM. Bertrand FRITZ, Rapporteur interne  
Jean-Paul LEGROS, Rapporteur externe  
Tomas PACES, Rapporteur externe  
Guy LANDMANN, Membre invité  
Denis SAVANNE, Membre invité



## REMERCIEMENTS

La thèse présentée ici est le résultat aussi synthétique que possible d'une suite de travaux engagés dès la fin de l'année 1991. Les résultats qui y sont présentés appartiennent au travail continu d'une équipe qui s'est engagée à produire des résultats adaptés pour la France vis-à-vis du programme "Charges Critiques" de la Commission Economique Européenne des Nations Unies à Genève.

Pour mener à bien ce travail avec tous les collègues impliqués dans ce programme, j'ai eu le plaisir d'être accueilli au Centre de Géochimie de la Surface du CNRS de Strasbourg. J'en remercie en tout premier lieu Bertrand FRITZ, son directeur, qui m'a informé d'emblée que, même à mi-temps et sous statut privé, nul n'était considéré dans ce laboratoire comme une "demi-portion". Ce sont des paroles qui mettent vite dans l'ambiance d'un travail serein. Encore merci.

Je ne saurais dissocier de ces remerciements Anne PROBST et Etienne DAMBRINE qui sont tous les deux à l'origine de cette thèse. Anne PROBST, tout d'abord, m'a permis de m'intégrer rapidement et en douceur au CGS et a été un directeur de thèse des plus disponibles et aux réflexions toujours avisées. C'est à elle que je dois mes connaissances actuelles sur la géochimie des eaux de surface dans leurs relations avec la géochimie des roches et des sols. Toutes ces années d'échanges m'ont beaucoup apporté et je lui suis très reconnaissant de m'avoir proposé de rédiger cette thèse. Etienne DAMBRINE qui est "un ami de 20 ans", si j'ose dire, m'a permis de réaliser le premier travail sur les charges critiques dans les Vosges. Lors de nos retrouvailles à l'INRA de Nancy, après s'être quelque peu perdu de vue pendant près de 10 ans, j'ai pu immédiatement mesurer la marge qui me resterait à combler dans la compréhension du fonctionnement dynamique des sols au sein des écosystèmes forestiers. Etienne m'y a aidé avec constance même lors de mes interrogations les plus saugrenues.

Je remercie ensuite vivement le Professeur Michèle TREMOLIERES de l'Université de Strasbourg, le Professeur Tomas PACES, de l'Université de Prague, et le Docteur Jean-Paul LEGROS, de l'INRA de Montpellier, de l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger ce travail. Ma reconnaissance très cordiale va en particulier à Jean-Paul LEGROS. Je l'ai rencontré avec mon jeune maître d'écologie d'alors et qui l'est resté, Jean-Marcel DORIOZ, devant un profil de sol en compagnie de Michel ROBERT un jour de l'été 1979 sur les pentes de La Clusaz en Haute Savoie. Des échanges à "4 voix" de ce jour, je lui dois mon orientation vers la pédologie et, lors de mon passage postérieur à l'INRA de Montpellier, l'essentiel de ma connaissance d'aujourd'hui en la matière. De là datent bien des échanges qui ont dépassé depuis nos points de vue respectifs sur les sols.

Je tiens à remercier aussi particulièrement Denis SAVANNE et Guy LANDMANN. Denis SAVANNE, auquel j'associe aussi Christian ELICHEGARAY, ont soutenu avec constance et opiniâtreté ce travail à l'ADEME et en partenariat avec Michel ROBERT, Pascale EBNER et Maurice MULLER du Ministère de l'Environnement, pour qu'il aille à son terme et puisse être financé dans les meilleures conditions.

Guy LANDMANN, outre un soutien sans faille pour l'accès aux données disponibles au Département Santé des Forêts (DSF) du Ministère de l'Agriculture, m'a apporté dans tous nos échanges la perspective toujours rigoureuse et redimensionnée à l'échelle européenne des écosystèmes forestiers français. J'associe à ces remerciements Jean-Claude GEGOUT (ENGREF Nancy), ainsi que Vincent BADEAU (DSF Nancy) et Erwin ULRICH (ONF Fontainebleau), pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et qui m'ont permis, grâce à Vincent et Erwin, d'accéder à tout le détail des données disponibles des réseaux de surveillance des écosystèmes forestiers CEE et RENECOFOR. Sans ces données, et la possibilité qui m'a été offerte de participer dans ce réseau à un programme de recherche associé de l'Union Européenne (DGV1), la rédaction d'une grande partie de cette thèse n'aurait pas été possible.

Je dois remercier ici vivement Jean-Marc STUSSI du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques du CNRS à Nancy pour l'aide déterminante qu'il m'a apportée pour le traitement paramétrique et normatif des analyses géochimiques totales de roches. Sa disponibilité et ses commentaires m'ont été précieux pour tenter d'adapter aux sols la connaissance de la géochimie des roches qu'il a bien voulu m'apporter.

Il me faut citer aussi Dominique KING (Directeur du Service d'étude des sols de la Carte Pédologique de France à l'INRA d'Orléans) qui m'a non seulement facilité l'accès à la carte numérique des sols de France, mais aussi montré tout l'intérêt des traitements statistique et géographique en matière de cartographie pédologique. Je fais une mention spéciale pour Anne-Laure THOMAS. Elle est l'auteur d'une thèse sur la spatialisation des charges critiques dans les Vosges à l'INRA d'Orléans, actuellement plus spécialement

chargée des cartes dans le programme "charges critiques". Elle m'a beaucoup aidé à finaliser la partie cartographique sur système d'information géographique.

De même, Clotilde FEVRIER et Dominique AUBERT, thésards au CGS-CNRS de Strasbourg, ont été mes 2 "boosters" de fin de thèse. Sans eux, j'aurais difficilement pu respecter les délais administratifs de publication de ce travail.

Bernard GUILLET, pédologue au CNRS d'Orléans, bien avant les travaux sur les charges critiques dans les Cévennes que je lui ai empruntés dans le cadre de cette thèse, m'a apporté au cours des années de sages et intéressantes réflexions sur les sols et sur bien d'autres sujets.

Enfin, je ne saurais trop dire combien les encouragements des membres de l'équipe du RIVM (National Institute of Public Health and the Environment) de Bilthoven en Hollande chargés de la coordination du programme charges critiques en Europe, à savoir Jean-Paul HETTELINGH, Max POSCH et Peter de SMET nous ont incité à persévérer dans cette entreprise. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Je voudrais maintenant remercier les membres des équipes avec lesquels j'ai pu travailler au cours de ces années, et en particulier le responsable de mon équipe d'accueil Jean-Luc PROBST, un collègue "tarbais" de la classe 56, avec lequel j'ai toujours eu des échanges très conviviaux, que ce soit pendant ou après les heures de travail. Je remercie ensuite les membres du laboratoire de Géochimie des Eaux, Daniel MILLION, Gérard KREMPP et Yvette HARTMEIER qui m'ont montré la pratique des analyses d'échantillons d'eaux. Jean SAMUEL, Robert ROUAULT et José BALOUKA, qui m'ont initié quant à eux à la pratique des analyses totales de sols et roches sont associés à ces remerciements. Ma reconnaissance va aussi à l'informaticien maison, Alain CLEMENT, et à son jeune assistant Olivier ERTZ pour m'avoir ouvert à d'autres champs informatiques que mes premières "Macintosheries" que je ne renie pas pour autant. Marie-Camille ADLOFF m'a été d'une aide inestimable pour sa gestion en ligne très transparente des pièces administratives et comptables me concernant.

Je remercie aussi tous les jeunes étudiants qui se sont succédé au laboratoire au cours de ces années, notamment : Laurent ANSTETT, Eric DELAITRE, Nathalie FILLION, Christophe HISSLER, Guillaume LE BRICON, Anne-Désirée SCHMITT, Khadija SEMHI, Marc TROADEC, qui retrouveront dans cette thèse l'aide qu'ils m'ont apportée. Je n'oublie pas non plus les plus "anciens" : Abderrahmene EL GH'MARI, Philippe AMIOTTE-SUCHET et Wolfgang LUDWIG.

Les collègues associés à mon bureau d'étude, SOL-CONSEIL, m'ont aussi beaucoup aidé à dégager du temps pour ce travail. Je les en remercie tout particulièrement.

Enfin, je ne saurais oublier ma femme Carine et les enfants, Camille, Jules et Eliot, Marie-Lou (ce sont les PARTY dont il s'agit, vous l'avez compris bien sûr), qui vont enfin pouvoir disposer d'un papa rien que pour eux dans les prochaines années.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1 : Effets de la pollution atmosphérique, acidification et charges critiques</b>	5
<i>Résumé</i>	6
11. <i>Les effets de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes</i>	7
111. Les premières études des effets à courte distance	7
112. Les origines de l'étude des effets à longue distance	7
12. <i>L'acidification des sols et des eaux de surface</i>	8
121. Définition et description des processus	8
1211. Acidité et acidification des solutions	
1212. Acidité et acidification des sols	
122. Interactions sols-solutions et qualité des eaux de surface	11
13. <i>Mise en évidence de l'acidification dans le milieu naturel</i>	13
131. Les comparaisons de données passées et actuelles	14
132. L'étude des tendances sur de longues séries de données	14
133. Les bilans d'éléments minéraux	15
134. Les émissions atmosphériques et les conséquences biologiques de l'acidification	16
14. <i>Modélisation de l'acidification</i>	19
141. Les modèles empiriques	19
142. Les modèles de type stationnaire	20
1421. Principes des modèles	
1422. Estimation de l'altération par modélisation	
143. Les modèles de type dynamique	23
15. <i>Les charges critiques : synthèse des acquis, orientations actuelles</i>	24
151. Contexte de mise en œuvre du concept des charges critiques	24
152. Données nécessaires et principes des méthodes	25
1521. Charges critiques d'acidité pour les sols	
1522. Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	
1523. Charge acide intégrée	
153. Résultats obtenus en Europe : analyse, ajustements effectués, limites	29
154. Perspectives à court et moyen terme	30
<i>Conclusions</i>	32
<b>Chapitre 2 : Les facteurs de l'acidification. Les zones sensibles en France</b>	33
<i>Résumé</i>	34
21. <i>Approche proposée pour le diagnostic de l'acidification</i>	35
211. Principe général de la méthode	35
2111. Présentation générale	
2112. Les agents de l'acidification : le dépôt atmosphérique et la végétation	
2113. Le réacteur : les roches, leurs altérites et les sols	
2114. Les récepteurs et les indicateurs de l'acidification	
212. Méthode utilisée pour la stratification des zones actuelles sensibles en France	37

<b>22. Les eaux de surface, indicateur et intégrateur de l'état des écosystèmes : l'exemple des Vosges</b>	<b>38</b>
221. Matériels et méthodes	38
2211. Préalables	
2212. Données disponibles	
2213. Méthodes mises en oeuvre	
222. Etendue de l'acidité des eaux de surface et relations avec les facteurs de l'environnement	40
2221. Le pH des ruisseaux des Vosges	
2222. Alcalinité et pouvoir tampon des ruisseaux	
2223. Types de roches et pouvoir tampon des ruisseaux	
223. Hiérarchisation des facteurs de répartition des sensibilités à l'acidification	45
2231. Aperçu des secteurs sensibles du massif Vosgien	
2232. Classement géologique et géochimique des roches. Conséquences pour les sols	
2233. Relations entre les types de roches et le pouvoir tampon des eaux de surface	
2234. Influence des formations superficielles et de la végétation	
2235. Rôle de la pluviométrie et des dépôts atmosphériques acides	
224. Sensibilités actuelles à la pollution atmosphérique acide des ensembles altérites-sols-roches dans les Vosges	53
225. Possibilités et limites de l'étude des ruisseaux vosgiens	56
<b>23. Extension à l'ensemble du territoire français</b>	<b>57</b>
231. Typologie des écosystèmes pour l'ensemble de la France	57
2311. Méthode	
2312. Résultats obtenus	
232. Validation de la typologie de sensibilité à l'acidification	62
2321. pH et taux de saturation des sols des placettes des réseaux CEE et RENECOFOR	
2322. Acidité des pluies, des pluviolessivats et des solutions de sols des placettes du sous-réseau CATAENAT	
<b>Conclusions</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre 3 : Etendue et historique de l'acidité des eaux de surface dans les régions sensibles du territoire français</b>	<b>67</b>
<b>Résumé</b>	<b>68</b>
<b>31. Matériel et méthodes utilisées</b>	<b>69</b>
311. Prospections régionales des eaux de surface dans le massif des Vosges	69
3111. Les eaux de ruisseaux	
3112. Les eaux de sources du massif Vosgien	
312. Les placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR	71
3121. Sélection et localisation des placettes	
3122. Particularités des sites échantillonnés	
313. Méthodes d'analyses chimiques	73
<b>32. Caractérisation géochimique des eaux de ruisseaux du territoire Français</b>	<b>73</b>
321. Typologie des eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	73
3211. Caractéristiques chimiques générales	
3212. Analyse comparée de la chimie des ruisseaux	
322. Typologie des eaux de ruisseaux de quelques placettes du réseau CATAENAT	82
3221. Caractéristiques chimiques générales	
3222. Analyse comparée de la chimie des ruisseaux	

<b>33. pH et alcalinité : modélisations régionales du pouvoir tampon</b>	85
331. Alcalinité et pH : caractéristiques dans les différents massifs	85
332. Modélisations empiriques du pH et de l'alcalinité	88
3321. Méthode utilisée	
3322. Modèles empiriques pour les eaux de ruisseaux des 3 massifs étudiés	
333. Estimation de la contribution de la matière organique au pouvoir tampon des ruisseaux	97
3331. Relation COD-balance ionique pour tous les ruisseaux	
3332. Relation COD/ANC-Alc pour les ruisseaux où Al > 5 µeq/l	
334. Relation pH-teneurs en aluminium dans les ruisseaux des Vosges et des Ardennes	101
<b>34. Pouvoir tampon et changements d'alcalinité des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central</b>	102
341. Méthode	103
342. Résultats	106
<b>35. Evolution temporelle du pouvoir tampon des ruisseaux</b>	111
351. Les sources sur grès des Vosges pour la période 1963-1996	112
352. Les ruisseaux des Vosges échantillonnés en 1988, 1992 et 1997	115
<b>Conclusions</b>	118
<b>Chapitre 4 : Caractérisation des systèmes sol-altérite-roche et estimation des taux d'altération</b>	119
<b>Résumé</b>	120
<b>41. Les données et les méthodes utilisées</b>	121
411. Choix des sites	121
412. Méthodes	122
<b>42. Altération des matériaux géologiques et des sols des systèmes sensibles</b>	123
421. Typologie des bassins versants dans les Vosges	123
4211. Critères retenus et choix des bassins	
4212. Cartographie et lois de répartition des sols	
4213. Les sols par bassin versant type : principaux caractères	
422. Les principaux systèmes roche-sol-végétation du territoire français	133
4221. Typologie générale des écosystèmes à l'échelle du territoire français	
4222. Représentativité des placettes CATAENAT étudiées	
423. Détermination des valeurs d'altération pour les sols, les altérites et les roches	139
4231. Classement des profils de sols étudiés d'après les paramètres géochimiques	
4232. Tendances de l'évolution des minéraux	
4233. Reconstitution de la composition minéralogique des profils de sols	
4234. Estimation des potentiels d'altération d'après le modèle PROFILE	
424. Discussion	152
4241. Validation à partir de la chimie des eaux de ruisseau	
4242. Comparaison avec quelques autres profils d'altération issus de la littérature	
4243. Comparaison de résultats obtenus avec d'autres normes	
4244. Intérêt, qualité et limites des résultats obtenus	
<b>43. Extrapolation des résultats au territoire français</b>	159
431. Hypothèses retenues	159
432. Description des relations obtenues	159
433. Contrôle de vraisemblance et discussion	161
<b>Conclusions</b>	164

<b>Chapitre 5 : Application au calcul des charges critiques d'acidité en France</b>	167
<i>Résumé</i>	168
<i>51. Méthodes de calcul des charges critiques d'acidité</i>	169
511. Bref rappel des méthodes	169
512. Méthode de calcul pour les eaux de surface (SSWC)	169
513. Méthode de calcul pour les sols forestiers (SSMB)	170
514. Méthode de calcul pour évaluer les excès d'apports atmosphériques ("exceedance")	171
<i>52. Résultats des calculs pour les eaux de surface et les sols forestiers</i>	172
521. Préalables au calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	172
5211. Le drainage annuel Q	
5212. Le rapport Al/BC ( $R_{crit}$ ) dans les solutions de sols	
5213. Les dépôts atmosphériques ( $BC_a$ ) et les prélèvements par la biomasse ( $BC_u$ )	
522. Calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	177
523. Calcul des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers	184
524. Comparaison avec les apports atmosphériques acides ("exceedance")	188
5241. Exceedance pour les eaux de surface	
5242. Exceedance pour les sols forestiers	
<i>53. Spatialisation géographique des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers</i>	197
531. Cartes et modèle cartographique utilisés	197
5311. Les couvertures cartographiques utilisées	
5312. Description du modèle cartographique	
532. Résultats cartographiques	200
5231. La carte des matériaux géologiques et des sols	
5232. La carte de de l'altération potentielle ( $BC_w5$ )	
5233. La carte des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers et prairiaux (CC85)	
533. Ecarts de résultats selon les méthodes. Critique de la qualité des données et des méthodes	208
5331. La carte des différences de charges critiques (Diff85)	
5332. Validation des résultats	
5333. Qualité des données et des méthodes employées	
<i>Conclusions</i>	214
<b>Conclusions générales</b>	217
<b>Bibliographie</b>	225
<b>Liste des figures</b>	237
<b>Liste des tableaux</b>	245
<b>Annexes</b>	249

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces 20 dernières années, les mécanismes de l'acidification des sols et des eaux de surface (lacs et ruisseaux) des écosystèmes forestiers sous l'influence des dépôts atmosphériques acides ont fait l'objet de nombreuses études de synthèse (Braekke, 1976 ; Drabblos et Tolan, 1980 ; Delisle *et al.*, 1985 ; Reuss et Johnson, 1986 ; Binkley *et al.*, 1989 ; Johnson et Lindberg, 1992 ; Landmann et Bonneau, 1995 ; Grennfelt *et al.*, 1995 ; Michaelis, 1997 ...).

En effet, l'émission et le dépôt de substances atmosphériques acides (SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> en particulier) ont augmenté très significativement à partir des années 50, du fait de la montée en puissance de l'activité industrielle basée sur la combustion des énergies fossiles en Europe comme aux Etats-Unis, de l'augmentation des activités de transport et de la productivité agricole. Ainsi, pour les eaux de surface, c'est Oden (1968) qui a mis en relation la diminution, puis la disparition, des populations piscicoles de lacs du Sud de la Suède avec le dépôt atmosphérique de particules acides. Ce constat établi pour les eaux a par la suite été effectué pour les sols forestiers dont l'acidification présentait apparemment les mêmes causes (Ulrich *et al.*, 1980). Le concept de transport de polluants atmosphériques à longue distance a été élaboré progressivement entre ces deux dates. Des programmes de surveillance des écosystèmes et de recherches spécifiques ont été par la suite coordonnés au niveau européen tout au long des années 80 (Schulze *et al.*, 1989 ; Landmann, 1991).

A partir de la fin des années 80, le concept de "charges critiques" en polluants atmosphériques susceptibles de provoquer des dommages sur les écosystèmes naturels terrestres et aquatiques est introduit. Cette expression traduite de l'anglais "critical loads" correspond "au dépôt de composés acidifiants le plus élevé qui ne puisse causer de dysfonctionnements chimiques des sols susceptibles d'entraîner des altérations significatives à long terme sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes" ("*the highest deposition of acidifying compounds that will not cause chemical changes in soil leading to long-term harmful effects on ecosystem structure and function*", Nilsson, 1986 ; Nilsson et Grennfelt, 1988). En 1989, un programme spécial "de cartographie des charges critiques" est alors créé au sein du groupe de travail sur les effets de la Commission Economique Européenne des Nations Unies (UN/ECE). Il est coordonné par le RIVM (*National Institute of Public Health and the Environment*) de Bilthoven en Hollande. Les charges critiques ont pour objectifs d'une part, de protéger les écosystèmes des retombées atmosphériques acides et d'autre part, de permettre de définir les mesures adéquates de réduction des émissions pour les différents états membres. Dans un premier temps, la sensibilité relative des écosystèmes a été évaluée par le SEI (*Swedish Environment Institute*) de Stockholm en Suède (Kuylenstierna et Chadwick, 1990). Puis, les charges critiques d'acidité ont fait l'objet de mises au point de méthodes (Sverdrup *et al.*, 1990 ; Henriksen *et al.*, 1988, 1990 ; Hettelingh et de Vries, 1991). Les charges critiques ont été étendues ensuite aux composés azotés (Grennfelt et Thornelof, 1992). Enfin, elles ont pu être calculées pour l'acidité et cartographiées à l'échelle de l'Europe (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1995, 1997).

Faisant suite aux travaux sur les effets des dépôts acides et azotés sur les écosystèmes, c'est à partir de 1992 que les calculs de charges critiques acides et azotées ont débuté pour l'essentiel du territoire français.

Dans un premier temps, les méthodes développées par le RIVM ou le SEI ont été appliquées (Hettelingh *et al.*, 1991), mais avec précaution du fait de la variété des écosystèmes français, ainsi que du manque de données d'entrée propres aux méthodes employées (Party *et al.*, 1993, 1994). Dans un second temps, l'accent a été mis sur les relations entre les facteurs de l'acidification (tel que le dépôt atmosphérique), le pouvoir tampon du milieu (selon la roche et les types de sols) et les caractéristiques des eaux de surface (Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1994, 1995, 1997 ; Probst *et al.*, 1999 ; Thomas *et al.*, 1999 ; Anstett, 1996 ; Hissler, 1997 ; Schmitt, 1998 ; Guillet *et al.*, 1997 ; Février *et al.*, 1999). Ainsi, une étude aussi complète que possible de la chimie des ruisseaux et des sols sous peuplements forestiers (avec leurs landes et leurs éventuelles tourbières) a t'elle été entreprise depuis 1992 dans des zones sensibles.

Pour l'étude des mécanismes de l'acidification qui servent de base à l'approche des charges critiques, de nombreuses recherches ont été menées à travers le monde sur sites ateliers instrumentés. Le "petit

bassin versant” est ainsi devenu un des principaux outils d'étude des flux biogéochimiques (Paces, 1985 ; Moldan et Cerny, 1994 ; Landmann et Bonneau, 1995 ; Saether et de Caritat, 1997 ; Wieder *et al.*, 1998 ...). En particulier, les processus géochimiques concernant l'altération météorique des roches, les cycles des éléments vis-à-vis de la production forestière et des dépôts atmosphériques ou bien encore les bilans hydrochimiques y ont été étudiés. De telles études ont aussi été réalisées en France (Dupraz, 1984 ; Durand, 1989 ; Durand *et al.*, 1992 ; Bonneau *et al.*, 1987, 1991 ; Probst *et al.*, 1988a et b, 1990a et b, 1992, 1995 ; Lelong *et al.*, 1989, 1990 ; Dambrine *et al.*, 1992, 1995a et b ...). Ces travaux montrent notamment que la neutralisation de l'acidité, en particulier atmosphérique, des sols ou des eaux de surface concerne l'altération d'une part, et les processus d'échange dans les sols, d'autre part. Ces études ont notamment permis de présenter des bilans sur des cas types dans différentes régions forestières des montagnes françaises (Nord-Est de la France et Massif Central). Elles servent de base à l'approche des charges critiques d'acidité. Toutefois, les cas étudiés sont en nombre limité pour une extrapolation scientifiquement établie à l'ensemble des écosystèmes du territoire français.

Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- établir les facteurs environnementaux prédisposant aux mécanismes de l'acidification des eaux et des sols dans les régions sensibles de France,
- comprendre ces mécanismes et leur extrapolation potentielle selon la variété des facteurs environnementaux du territoire français,
- étudier les tendances et les mécanismes dans les régions sensibles recevant le plus d'apports atmosphériques acides,
- déterminer les paramètres essentiels à la neutralisation de l'acidité, à savoir les taux d'altération dans les conditions aux limites,
- déterminer les charges critiques d'acidité, les extrapoler et les cartographier pour l'ensemble du territoire français sur la base de données d'entrée fiables.

La définition des charges critiques, donnée précédemment, postule d'emblée la nécessaire prise en compte de l'ensemble des différentes composantes de l'environnement : l'atmosphère, les sols et les roches dont ils sont issus, les eaux qui les drainent, ainsi que les peuplements végétaux qui s'y développent. Parmi ces composantes, deux d'entre elles sont particulièrement importantes pour la détermination des charges critiques : d'une part, le bilan hydrique et le drainage au niveau du bassin-versant, d'autre part, l'altération des roches et des sols en particulier vis-à-vis de la qualité des eaux de surface. Cette thèse s'intéresse essentiellement à ce deuxième aspect.

Notre objectif sera de prime abord de définir le domaine de validité des travaux effectués, jusqu'à ce jour en France, sur l'acidification en relation avec le dépôt atmosphérique. Ainsi, en premier lieu une étude des grands types de milieux "naturels" français et de leurs caractéristiques vis-à-vis de leur sensibilité aux charges critiques d'acidité sera réalisée. En second lieu, les relations existant entre les taux d'altération du continuum sol-altérite-roche et la chimie des eaux de surface en milieu *a priori* peu pollué par des activités anthropiques seront établies. Ces relations seront mises en évidence à différentes échelles : la station et le petit bassin versant, le massif montagneux régional, puis le territoire national en vue d'une intégration des données acquises au niveau européen. En troisième et dernier lieu, ces données spécifiques, parfois rares (en particulier les données sur sites et bassins versants de référence comportant un suivi de longue durée), seront mises en relation pour les calculs de charges critiques.

Enfin, en vue de pérenniser et de valoriser l'utilisation de ces acquis, une cartographie à l'aide d'un système d'information géographique (SIG) associé à un système de gestion de bases de données relationnelles (SGBDR) sera mis en place. Ceci suppose en effet un travail sur le long terme, compte tenu des nombreuses acquisitions de données que nécessitent les méthodes évoquées plus haut. En effet, il s'agit chaque année d'assurer une mise à jour des valeurs de charges critiques en fonction des connaissances scientifiques disponibles à destination du centre de coordination européen (RIVM). A cet effet, il est nécessaire d'établir régulièrement des cartes actualisées de sensibilités des écosystèmes, de charges critiques et enfin d'excès de polluants prenant en compte les dernières données disponibles.

Cette thèse s'organise en 5 chapitres.

Le premier chapitre est d'ordre bibliographique. Il présente le concept des charges critiques et les points importants des travaux réalisés à partir des années 80. Nous passerons en revue les différents facteurs de l'acidification : le dépôt atmosphérique notamment vis-à-vis de l'intensité pluviométrique, la nature de la végétation, la qualité du continuum sol-altérite-roche. Les rôles respectifs de ces facteurs

seront alors discutés. Compte tenu de leur importance pour la validation des calculs de charges critiques, les travaux réalisés sur l'acidification seront plus particulièrement décrits, spécialement à l'échelle du petit bassin versant. Enfin, les modèles issus de ces travaux et les méthodes qui servent de base au calcul des charges critiques seront brièvement introduits.

Le second chapitre présentera les zones sensibles à l'acidification en France en utilisant en particulier les relations entre la géochimie des roches et des eaux de surface vis-à-vis d'autres facteurs de l'environnement pris comme indicateurs et intégrateurs de l'état des écosystèmes, tels que les formations superficielles et la végétation. Un premier bilan des données existantes sur le sujet sera alors présenté ainsi qu'une hiérarchie des zones *a priori* sensibles pour l'ensemble du territoire.

Le troisième chapitre fera le point sur les caractéristiques des eaux de surface en milieu forestier de plusieurs régions du territoire français : Vosges, Ardennes, Morvan, Forez, Limousin, Margeride, Cévennes, chaîne alpine de Belledonne, Landes, Ouest du Bassin Parisien. Leur capacité de neutralisation de l'acidité ainsi que l'influence de l'acidité organique et aluminique seront alors discutées. Enfin, les pertes de pouvoir tampon seront évaluées et discutées pour ces différentes régions.

Dans le quatrième chapitre, le principal facteur de neutralisation des effets de l'acidification, soit l'altération des sols et des roches, sera considéré selon les différents types de matériaux géologiques et pédologiques du territoire français. Les taux d'altération seront quantifiés sur plusieurs profils pédologiques de référence issus d'une sélection de placettes du réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers géré par l'Office National des Forêts), permettant ensuite une extrapolation à l'ensemble des placettes du réseau. Une approche spatiale sera aussi développée sur des bassins-versants types du massif des Vosges. Enfin, une typologie des écosystèmes forestiers sera dérivée sur la base des valeurs d'altération calculées pour les systèmes eau-sol-roche correspondants.

Enfin, dans un cinquième chapitre, l'application au calcul des charges critiques, que ce soit pour les eaux ou pour les sols, sera développée pour le territoire français. Une cartographie détaillée sera présentée à l'aide d'un système d'information géographique. Ceci permettra de comparer les résultats obtenus selon deux approches différentes et de discuter des incertitudes résiduelles. Les calculs seront enfin relativisés vis-à-vis de l'ensemble de l'Europe et comparés aux pays voisins immédiats, en particulier la Suisse.

*Le programme "Charges critiques" France a été financé par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise des Energies), le Ministère de l'Environnement et l'Union Européenne (DG VI) via l'Office National des Forêts et le Ministère de l'Agriculture, Département Santé des Forêts. Il a aussi été matériellement soutenu par le Département Santé des Forêts du Ministère de l'Agriculture, et par l'Office National des Forêts au travers de l'utilisation de nombreuses données environnementales acquises au sein des réseaux européens du Programme International Concerté sur les Forêts (PIC Forêts) et du réseau RENECOFOR.*

*Les données brutes utilisées, dont celles que nous avons acquises depuis 7 ans pour ce travail, n'ont pas été incluses dans ce mémoire compte tenu de leur volume. Elles sont contenues dans la base de données "Charges Critiques" du CGS-CNRS et de l'Ademe à laquelle nous contribuons en parallèle à cette thèse depuis 1997, ainsi que celles du réseau RENECOFOR de l'Office National des Forêts et du réseau CEE du DSF-Ministère de l'Agriculture.*

# Chapitre 1

## EFFETS DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE, ACIDIFICATION ET CHARGES CRITIQUES

<i>Résumé</i>	6
<i>11. Les effets de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes</i>	7
111. Les premières études des effets à courte distance	7
112. Les origines de l'étude des effets à longue distance	7
<i>12. L'acidification des sols et des eaux de surface</i>	8
121. Définition et description des processus	8
1211. Acidité et acidification des solutions	
1212. Acidité et acidification des sols	
122. Interactions sols-solutions et qualité des eaux de surface	11
<i>13. Mise en évidence de l'acidification dans le milieu naturel</i>	13
131. Les comparaisons de données passées et actuelles	14
132. L'étude des tendances sur de longues séries de données	14
133. Les bilans d'éléments minéraux	15
134. Les émissions atmosphériques et les conséquences biologiques de l'acidification	16
<i>14. Modélisation de l'acidification</i>	19
141. Les modèles empiriques	19
142. Les modèles de type stationnaire	20
1421. Principes des modèles	
1422. Estimation de l'altération par modélisation	
143. Les modèles de type dynamique	23
<i>15. Les charges critiques : synthèse des acquis, orientations actuelles</i>	24
151. Contexte de mise en œuvre du concept des charges critiques	24
152. Données nécessaires et principes des méthodes	25
1521. Charges critiques d'acidité pour les sols	
1522. Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	
1523. Charge acide intégrée	
153. Résultats obtenus en Europe : analyse, ajustements effectués, limites	29
154. Perspectives à court et moyen terme	30
<i>Conclusions</i>	32

## RESUME

Ce chapitre, d'ordre bibliographique, présente le concept des charges critiques et les points importants des travaux réalisés depuis 1989. En préalable, un rappel est fait sur les effets de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes à courte distance à proximité des sites industrialisés. Puis est rappelée la prise de conscience du phénomène de pollution à longue distance par les transports transfrontaliers de polluants atmosphériques, mis en évidence en particulier en Scandinavie dès la fin des années 60 (Oden, 1968 ; Abrahamsen *et al.*, 1976 ; Lachance, 1979).

Les spécificités des travaux scientifiques effectués sur le territoire français depuis le début des années 80 sur la qualité des eaux de surface (Bourrié, 1978 ; Fritz, 1982 ; Fritz *et al.*, 1984 ; Dupraz *et al.*, 1985 ; Massabuau *et al.*, 1987 ; Probst *et al.*, 1987) et sur les écosystèmes forestiers (Bouvarel, 1984 ; Bonneau, 1985 ; Bonneau et Landmann, 1988 ; Landmann, 1989 ; Landmann et Bonneau, 1995) y sont discutées. Nous présentons plus particulièrement les études réalisées sur l'influence de la pollution atmosphérique acide, notamment à l'échelle du petit bassin versant (Dambrine *et al.*, 1992, 1995 ; Durand, 1989 ; Lelong *et al.*, 1989, 1990 ; Probst *et al.*, 1990, 1992, 1995), et leur importance pour la validation des calculs de charges critiques (Party *et al.*, 1995, 1997 ; Probst *et al.*, 1999). Les processus impliqués sont définis et décrits pour les eaux de surface et pour les sols.

Les exemples les plus significatifs de mise en évidence de l'acidification dans le milieu naturel sont aussi recensés (Andersson et Olsson, 1985 ; Berden *et al.*, 1987 ; Falkengren-Grerup *et al.*, 1987 ; Renberg *et al.*, 1985 ; Tamm et Hallbacken, 1986). Ces exemples permettent ainsi de mettre spécialement en évidence les interactions sols-solutions et leurs conséquences sur la qualité des eaux de surface. Les méthodes de bilan d'éléments minéraux à l'échelle du bassin versant et les principaux modèles de prédiction de l'acidification et de son évolution sont ensuite comparés.

Enfin, une synthèse des travaux européens sur les charges critiques et leurs perspectives est présentée (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1995, 1997).

## INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'évaluer à travers la littérature l'incidence de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes naturels terrestres et aquatiques. Cette revue n'est pas exhaustive. Elle se limite à une présentation des principes théoriques et des principaux résultats des recherches sur l'acidification en vue d'une utilisation appliquée dans le cadre des charges critiques.

Les mécanismes de l'acidification concernent les sols et les eaux de surface essentiellement, dont les interactions avec les composantes atmosphériques ou environnementales (climat ou végétation) ont des conséquences biologiques. Ces interactions subissent l'influence de l'activité anthropique (émissions de gaz dues à l'activité industrielle, agricole ou domestique, choix de sylviculture...). Cette activité peut entraîner à terme une modification des équilibres. Ainsi, l'étude des mécanismes de l'acidification et l'observation des dommages sur les écosystèmes aquatiques et forestiers sont nécessaires pour établir des seuils de concentration au delà desquels des effets néfastes sont susceptibles d'apparaître dans le milieu naturel. Des seuils ont pu être établis à partir de nombreuses études de cas et ont été discutés par la communauté scientifique avant d'être utilisés dans l'estimation des charges critiques à l'échelle de l'Europe.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous aborderons tout d'abord les effets des retombées atmosphériques à courte et longue distance sur les écosystèmes, en particulier aquatiques et forestiers. Ensuite, nous aborderons l'acidification des sols et des eaux de surface ainsi que les modélisations qui ont pu être dérivées de ces études de cas. Enfin, nous présenterons une revue des travaux portant sur la notion de charges critiques.

## 11. LES EFFETS DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE SUR LES ECOSYSTEMES

### 111. Les premières études des effets à courte distance

En France, les recherches sur les effets du dépôt atmosphérique de polluants sur les écosystèmes ont initialement été menées très ponctuellement à partir du début des années 70. Elles ont d'abord été réalisées à proximité de sites industriels responsables de retombées de fluor (F) et de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) dans le milieu environnant (par exemple : la vallée de la Maurienne dans les Alpes, la forêt de Roumare en Normandie près de Rouen, le site de St Avold en Lorraine). Dans certains cas, l'étude des interactions entre polluants tels que le SO<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub> a pu être menée (près de Lacq au pied des Pyrénées, notamment). L'intérêt pour des recherches de ce type et les moyens disponibles étaient alors limités. De ce fait, ces travaux qui restent très ponctuels n'ont souvent fait l'objet que de rapports à diffusion restreinte (à St Avold et Lacq, en particulier) ou de publications en nombre limité (Garrec *et al.*, 1979 ; Villemant, 1981 ; Tessier *et al.*, 1990).

### 112. Les origines de l'étude des effets à longue distance

Les effets de la pollution atmosphérique à longue distance ont d'abord été mis en évidence sur les eaux de surface, en particulier pour des lacs des pays de l'Europe du Nord, notamment les pays scandinaves (Norvège, Suède) (Oden ; 1968, Abrahamsen *et al.*, 1976), ainsi qu'en Amérique du Nord (Lachance, 1979). Dès cette époque, l'acidité des lacs de Scandinavie a été reliée aux fortes concentrations de polluants atmosphériques en provenance de Grande Bretagne, d'Allemagne ou de France.

Sur la base des premiers travaux sur les effets (Braekke, 1976), dans le cadre de la Commission Economique Européenne pour les Nations Unies, une convention sur les transports transfrontaliers à longue distance des polluants atmosphériques est adoptée en 1979. Celle-ci engage 32 pays à coopérer en matière d'échanges d'information, de surveillance et de réduction des émissions. Elle est entrée en vigueur en 1983 et a été suivie de la création du réseau EMEP (*European Monitoring and Evaluation Program* - Programme de suivi et d'évaluation des émissions atmosphériques en Europe) en 1984, puis de plusieurs protocoles fixant des objectifs de réduction des émissions polluantes (SO<sub>2</sub> en 1985, NO<sub>x</sub> en 1988, composés organiques volatiles (COV) en 1991, SO<sub>2</sub> en 1994, métaux lourds - ML - et polluants organiques persistants - POP - en 1998 et NO<sub>x</sub> en cours d'élaboration).

En France, c'est à partir du début des années 80 que les premières études sur les effets de la pollution atmosphérique transfrontalière ont été menées sur la qualité des eaux de surface (Bourrié, 1978 ; Fritz,

1982 ; Fritz *et al.*, 1984 ; Dupraz *et al.*, 1985 ; Massabuau *et al.*, 1987 ; Probst *et al.*, 1987) et des écosystèmes forestiers (Bouvarel, 1984 ; Bonneau, 1985 ; Landmann, 1989), notamment dans le massif des Vosges et du Mont Lozère dans le Massif Central. Avec l'apparition du dépérissement des résineux constaté principalement dans le Nord-Est de la France en 1983, plusieurs réseaux de surveillance de la santé des forêts au niveau stationnel ont été mis en place. Le premier d'entre eux, le "réseau bleu" a été installé sur une grille systématique de 1 x 16 km dès 1983 par l'Office National des Forêts (ONF) dans le massif des Vosges, puis étendu progressivement jusqu'en 1987 à tous les massifs forestiers montagneux et au Nord de la France pour couvrir environ 3 millions d'hectares, soit environ 20 % des forêts françaises. En 1984, ce réseau d'observation a été associé au programme de recherche DEFORPA (Dépérissement FORestier et Pollution Atmosphérique).

Cette première phase d'études (1983-1993 pour le réseau bleu, 1984-1991 pour le programme DEFORPA) a permis d'obtenir les premières données en France permettant d'établir les relations qui existent pour partie entre le dépérissement forestier et la pollution atmosphérique acide (Landmann et Bonneau (eds), 1995). La perturbation des processus biogéochimiques liés à la pollution atmosphérique acide a été mise en évidence sur plusieurs sites et bassins versants instrumentés, visant à une surveillance intégrée des écosystèmes (Probst *et al.*, 1992, 1995 ; Dambrine *et al.*, 1995a et b).

Parallèlement, en 1989, le réseau européen de surveillance de la santé des forêts est installé en France comme dans toute l'Europe sur la totalité des forêts (environ 540 placettes en France pour 14,4 millions d'hectares réparties selon une grille systématique de 16 x 16 km). De plus, en 1994, les principaux paramètres de l'environnement tels que les sols et la végétation y sont caractérisés.

Par ailleurs, depuis 1991 et, *a priori* pour les trente prochaines années, le réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECOSystèmes FORestiers) comprenant 102 placettes a été installé par l'ONF pour suivre l'évolution à long terme des écosystèmes forestiers, en particulier pour les sols, le type de végétation et les conditions de croissance des arbres (Ulrich, 1995). Dans le réseau RENECOFOR, le sous-réseau CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique sur les Écosystèmes NATurels Terrestres) a été mis en place sur 27 des 102 placettes pour suivre les effets et l'évolution du dépôt atmosphérique hors et sous couvert forestier, sur la qualité chimique des solutions de sol, le cycle biogéochimique des éléments et les conséquences à long terme sur les forêts.

Ce réseau a complété et prolongé d'autres réseaux de mesure du dépôt atmosphérique tels que MERA (*MEsures des Retombées Atmosphériques*), EMEP (*European Monitoring and Evaluation Program*) et BAPMoN (*Background Air Pollution Monitoring Network*). Tous ces réseaux présentent un intérêt essentiel pour l'étude du comportement des écosystèmes forestiers français en relation avec les types d'apports atmosphériques.

## 12. L'ACIDIFICATION DES SOLS ET DES EAUX DE SURFACE

Depuis près de 30 ans, quelques signes de dégradation de la flore et de la faune sont apparus dans les écosystèmes, comme par exemple les carences en éléments minéraux dans les peuplements forestiers ou la régression, voire la disparition, des salmonidés dans les ruisseaux. Ces effets ont été reliés à l'augmentation d'acidité des apports atmosphériques due à l'augmentation exponentielle de la pollution atmosphérique entre les années 50 et 70. Ces apports accrus d'acidité aux écosystèmes ont changé les conditions des équilibres chimiques dans les sols et dans les eaux. Ce phénomène a ainsi induit des transformations qui sont restées latentes ou qui se sont déclarées plus ou moins rapidement et avec plus ou moins de gravité selon les caractéristiques environnementales des milieux touchés.

### 121. Définition et description des processus

#### 1211. Acidité et acidification des solutions

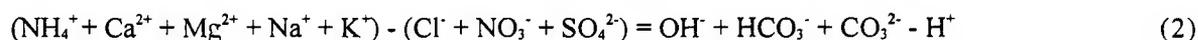
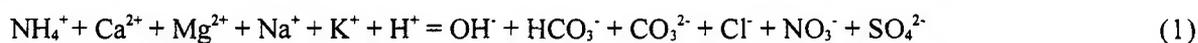
L'**acidité d'une solution** résulte de l'état de dissociation d'une substance capable de libérer des protons  $H^+$ . On distingue les acides entièrement dissociés dans les solutions naturelles, ce sont les acides forts ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ...) et les acides faibles dont le degré de dissociation dépend de la concentration en  $H^+$ . L'acidité d'une solution est donnée par le logarithme de la concentration en ion  $H^+$  qui correspond au pH. Plus une solution est acide, plus son pH est bas.

**L'acidification d'une solution** est décrite selon l'évolution de deux paramètres : le pH et l'alcalinité.

La diminution du pH correspond à une augmentation de la concentration en ion  $H^+$  de la solution. Celle-ci résulte d'un apport d'acide dans une solution de composition acido-basique donnée et varie en particulier selon les quantités d'acides ou de bases faibles en présence. L'évolution du pH de la solution est ainsi liée à un pouvoir tampon qui est défini par la composition de la solution. Ceci correspond en grande partie à l'alcalinité.

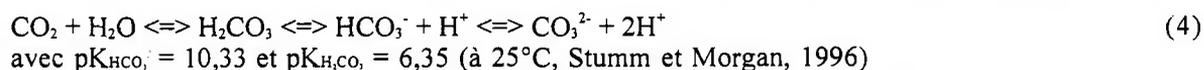
L'alcalinité est définie par la quantité de protons ajoutés au cours d'une titration d'une solution par un acide fort jusqu'au point d'équivalence de l'acide présent dont le  $pK_a$  est le plus bas, le  $pK_a$  étant défini comme le logarithme de la constante d'acidité ( $K_a$ ) correspondant à la force de l'acide.

- En milieu silicaté, la composition d'une eau de surface dont le pH est neutre (au moins égal à 5,6) respecte ainsi en équivalent l'égalité d'électroneutralité eq/eq suivante :



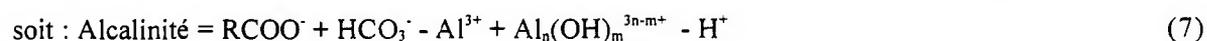
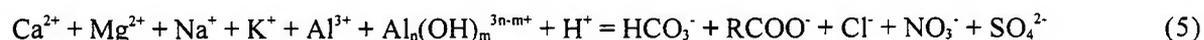
avec  $H^+$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  provenant de la dissolution de l'acide carbonique atmosphérique ;  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  provenant principalement de la dissolution des minéraux des sols et des roches, des processus d'échange et de l'influence maritime à un moindre titre pour  $Na^+$  ;  $Cl^-$  provenant de la mer par l'intermédiaire des précipitations ;  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  provenant principalement du dépôt atmosphérique d'origine marine et continentale, de la minéralisation de la matière organique et parfois de la dissolution de minéraux sulfatés.

Dans les milieux silicatés, la titration de ce type d'eau, dépourvue de cations et d'anions d'acides forts, par un acide fort se réduit ainsi à celle de l'acide carbonique  $H_2CO_3$ , selon l'équation simplifiée suivante :



Ainsi, lorsqu'on ajoute des protons à une solution, ceux-ci sont neutralisés par les ions  $HCO_3^-$  pour former  $H_2CO_3$ . L'alcalinité est alors nulle et le pouvoir tampon de la solution réduit au minimum. La chute du pH peut alors être très importante ; elle constitue la dernière phase de l'acidification.

- Pour une eau acide (pH < 5,6), l'équation d'électroneutralité s'écrit :



avec,  $RCOO^-$  correspondant aux anions organiques ;  $RCOOH = RCOO^- + H^+$ ,  $Al_n(OH)_m^{3n-m+}$  correspondant aux différents cas d'hydroxylation de l'aluminium.

Le pH de l'eau est, dans ce cas, très inférieur au  $pK_{H_2CO_3}$ , et  $HCO_3^-$  reste très souvent voisin de zéro, donc négligeable. La difficulté tient ici au fait que les acides organiques couvrent une large gamme de  $pK_a$ . Par conséquent, pour une solution donnée issue du milieu naturel comportant plusieurs types d'acides organiques, le  $pK_a$  de la solution correspond à la résultante des  $pK_a$  des différents acides organiques présents. La charge moyenne de ces acides organiques en solution varie en France de 5 à 10 meq/g de C, avec des  $pK_a$  moyens se situant autour de 4,5 (Perdue *et al.*, 1984 ; Perdue, 1985 ; Kramer *et al.*, 1990, *in* Fillion, 1998). Dans ces cas, la mesure de l'alcalinité et du pH ne suffisent plus. Il faut estimer la

concentration en anions organiques, ce qui peut être fait à partir du COD (Carbone Organique Dissous) et du pH. Il a été ainsi montré que dans les précipitations sous couvert forestier, la contribution des anions organiques à l'alcalinité pouvaient atteindre 40 à 50 % (Fillion, 1998).

### 1212. Acidité et acidification des sols (Espiau et Peyronel, 1977 ; Reuss et Johnson, 1986)

**L'acidité d'un sol** est définie comme le pH d'une quantité de sol donnée additionnée d'une quantité d'eau déminéralisée, le plus souvent dans une proportion de 2,5 poids de terre séchée à l'air pour 1 poids d'eau. On considère alors que le pH mesuré résulte de la dissociation partielle, au pH du sol, des groupes hydroxylés et des protons échangeables des colloïdes organiques et minéraux. Cette mesure dépend ainsi directement de la nature et des proportions des différents colloïdes présents dans les sols. Elle correspond au  $pH_{eau}$  du sol.

Toutefois, cette mesure du  $pH_{eau}$  ne prend pas en compte la totalité des protons et les autres cations qui possèdent des propriétés acides comme le Mn, le Fe et surtout l'Al. Pour en mesurer l'importance, ces cations doivent donc être mis en solution. Pour cela, l'échantillon de terre est additionné dans les mêmes proportions que précédemment d'une solution de KCl normal (ou de  $CaCl_2$ ). Par échange avec le K (ou le Ca) en excès, les cations (alcalins, alcalino-terreux et acides) saturant la capacité d'échange cationique (CEC) passent alors en solution. Le pH mesuré, stabilisé par le KCl, exprime ainsi l'abondance des cations à caractère acide (principalement H et Al) sur la CEC, dont la somme correspond à l'acidité d'échange. Cette mesure correspond au  $pH_{KCl}$  ou au  $pH_{CaCl_2}$ .

Toutefois, cette mesure ne rend pas compte des différents termes de l'acidité d'un échantillon de sol. Elle doit donc être complétée par la mesure de la capacité d'échange totale (T) et du taux de saturation (S/T) selon l'égalité suivante :

$$\text{Charges permanentes [S + (H}^+ + \text{Al}^{3+})] + \text{Charges variables [dépendantes du pH]} = \text{Capacité d'échange cationique totale [T]}$$

avec, Charges permanentes  $[S + (H^+ + Al^{3+})]$  = cations échangeables au pH du sol ; Charges variables [dépendantes du pH] = sites acides de surface.

Le pH et le taux de saturation sont ainsi des paramètres importants pour connaître l'état chimique d'un sol et de ses réserves pour la nutrition minérale du peuplement végétal correspondant. Ce sont des indicateurs préalables à la mesure des quantités d'éléments minéraux nécessaire à une approche de type bilan.

**L'acidification d'un sol** correspond à la baisse du pH ainsi qu'à la désaturation de la capacité d'échange cationique du complexe argilo-humique, qui correspond à l'augmentation de la proportion d'ions  $H^+$  et  $Al^{3+}$  au détriment de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ . Ainsi, comme pour les eaux, il s'agit d'une baisse de la capacité du sol à neutraliser les acides. On peut donc définir une ANC (Acid Neutralizing Capacity) pour les sols de la façon suivante :

$$ANC_{sol} = \text{Somme des composants basiques} - \text{Somme des composants d'acides forts}$$

L'ensemble peut être mesuré par analyse totale des composants minéraux, soit, selon Van Breemen *et al.* (1983) :

$$ANC_{tot} = 6[Al_2O_3] + 6[Fe_2O_3] + 2[FeO] + 4[MnO_2] + 2[MnO] + 2[CaO] + 2[MgO] + 2[Na_2O] + 2[K_2O] - 2[SO_3] - 2[P_2O_5] - [HCl] \quad (8)$$

Dans cette définition, la matière organique n'est pas prise en compte car son pouvoir de neutralisation est négligeable vis-à-vis de l'ANC minérale totale. En revanche, comme nous l'avons vu pour les solutions acides, elle joue un rôle important dans l'ANC du pouvoir tampon liée à l'échange d'ions.

Dans la pratique, les sols peuvent être séparés en 2 grands domaines, carbonatés d'une part, et acides d'autre part. A partir du cas le plus favorable d'un sol carbonaté en milieu tempéré, l'évolution pédogénétique est susceptible à l'extrême de mettre en jeu 4 processus successifs majeurs : décarbonatation, décalcification, acidification, podzolisation.

L'ensemble du sol est formé de plusieurs compartiments :

- les particules de la fraction grossière (sables et limons) tels que les carbonates de calcium, et

- d'autres minéraux non carbonatés, en particulier, parmi les minéraux les plus altérables, les feldspaths,
- les particules composant l'essentiel de la fraction fine, soient les argiles et les humus composant le complexe argilo-humique.

Le pouvoir tampon d'un sol va donc s'exercer successivement selon ces différents compartiments. Le système carbonaté dont le pK est le plus élevé intervient en premier lieu. La dissolution du carbonate de calcium libère un stock important de Ca (et de Mg). Ces cations basiques saturent la CEC (Capacité d'Echange Cationique) qui restera supérieure à 80 % avec un pH > 6,5. On estime que pour un taux de 1% de CaCO<sub>3</sub> dans 10 cm de sol, l'ANC correspondante s'établit à 150 keq/ha, avec selon Ulrich (1983a et b), un flux annuel d'acidité neutralisable > 2 keq/ha/an. Ainsi, même dans ce cas où le taux de CaCO<sub>3</sub> est relativement faible (on considère qu'un sol est véritablement calcaire lorsqu'il contient plus de 2 % de CaCO<sub>3</sub> total), il faudra plusieurs dizaines d'années pour provoquer une décarbonatation complète.

Lorsque le stock de CaCO<sub>3</sub> a été totalement dissous, le système tampon des minéraux silicatés (par exemple, les feldspaths) intervient ensuite. Si ces minéraux sont suffisamment altérables, leur dissolution libère un nouveau stock de cations qui permet de neutraliser l'excès des protons apportés lorsque celui-ci reste limité au flux maximal annuel d'acidité neutralisable par altération. Ceci n'empêche pas une décalcification à terme (perte des ions calcium), mais permet le maintien d'un pH > 5,0-5,5.

En revanche, si le flux d'acidité dépasse les valeurs potentielles d'altération des minéraux présents, les protons en excès ne sont plus neutralisés par la dissolution des minéraux silicatés. C'est le système tampon formé par le complexe argilo-humique qui intervient alors. Cet excès de protons est neutralisé par échange d'ions sur le complexe (H<sup>+</sup> contre cations basiques), d'où une désaturation progressive de la CEC du sol jusqu'à une valeur voisine de 10 % (c'est le phénomène d'acidification au sens pédogénétique du terme). A ce moment là, la baisse de pH est la plus forte, aboutissant de toute façon à une valeur inférieure à 5,0, avec, par la suite une hydrolyse progressive des argiles et une mise en solution de l'aluminium. C'est aussi le début du phénomène de podzolisation.

Cette succession d'événements conduit à deux remarques importantes :

- la quantité de H<sup>+</sup> consommés est égale à la quantité de cations libérés ; en corollaire, la baisse du taux de saturation du sol s'accompagne donc en toute logique d'une augmentation de l'alcalinité de la solution qui le traverse,
- en domaine non carbonaté, le principal système tampon est lié à la dissolution des minéraux et à l'exportation de cations ; il sera renforcé par la rétention d'anions dans le sol.

#### *Pour résumer*

L'acidification se mesure, pour les sols comme pour les eaux, à l'aide trois paramètres :

- pour les eaux, deux sont essentiels : l'alcalinité (ou l'ANC) et le pH ; un troisième, le COD peut être introduit pour mesurer la part de l'acidité d'origine organique qui peut ne pas être négligeable dans certaines eaux acides,
- pour les sols ce sont, dans l'ordre, le taux de saturation, puis l'ANC du système tampon actif (carbonates, minéraux silicatés...) et le pH, et en conséquence le flux total d'acidité admissible.

Ce sont ces paramètres essentiels qui permettent d'étudier et de caractériser l'acidification des eaux de surface et des sols dans le milieu naturel.

## **122. Interactions sols-solutions et qualité des eaux de surface**

Les bilans "entrées-sorties" d'éléments minéraux permettent d'évaluer les effets de l'acidification dans le milieu naturel. Dans les écosystèmes forestiers, le bilan comprend de façon simplifiée 4 termes (voir Fig. 1) :

pour les sources :

- l'altération des minéraux présents dans les sols, les arènes et les roches,
- les apports d'éléments majeurs liés aux dépôts atmosphériques,

pour les pertes :

- les prélèvements pour l'édification de la biomasse forestière,
- le drainage profond des éléments au delà du système racinaire, en direction des nappes puis des sources et des ruisseaux.

Dans ce bilan (Fig. 1), on distingue des sources de protons internes et externes à l'écosystème (Van Breemen, 1984). Pour les sources internes, il s'agit :

- des prélèvements de cations par la végétation qui libère une quantité de protons équivalente dans le sol,
- de la production d'acides organiques dans l'humus des sols,
- de la production d'acide carbonique du fait de la dissolution du  $\text{CO}_2$  produit par la respiration des organismes vivants,
- enfin, de la transformation de l'azote qui peut entraîner une production de protons lors des mécanismes de nitrification-dénitrification pour les nitrates lessivés en profondeur au-delà du système racinaire.

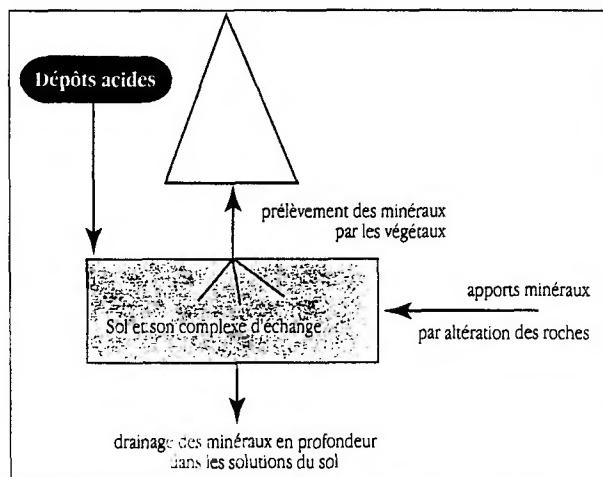
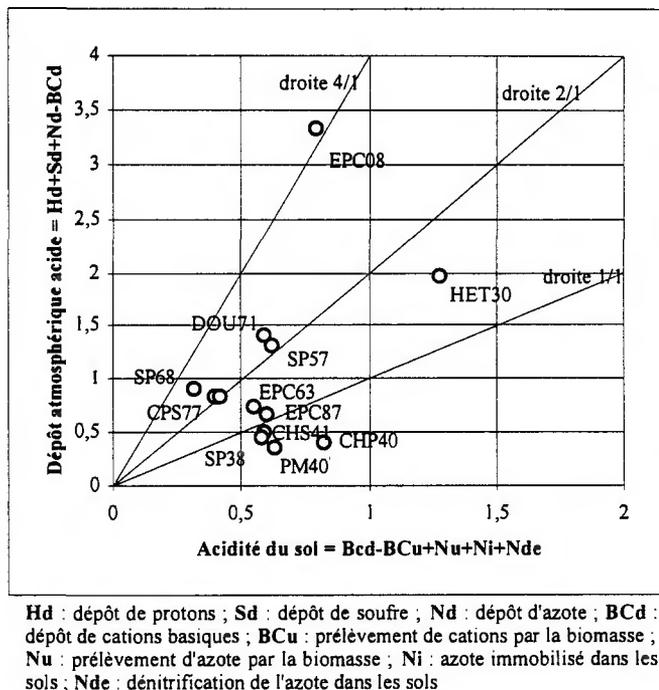


Figure 1. Bilan schématique des éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers

Les protons externes à l'écosystème sont apportés par le dépôt atmosphérique acide qui contient de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont à la fois apportés par les précipitations humides, mais aussi par les précipitations occultes (brouillards) et sous forme de dépôts secs (poussières et aérosols, principalement). La plupart des études (Harriman *et al.*, 1995 ; Probst *et al.*, 1995 ...) ont montré que les sources principales de protons correspondent aux sources internes en milieu non pollué (production d'acides organiques à partir des humus dans les sols acides ( $\text{pH} < 5,5-6,0$ ), d'acide carbonique avec la dissolution du  $\text{CO}_2$  dans les sols neutres ( $\text{pH} > 6,0$ ), transformation de l'azote, prélèvements par la biomasse). Dans ces cas, la part des apports atmosphériques correspondants s'établit à environ une moitié ou moins des sources internes. En revanche, en milieu même modérément pollué, la part du dépôt atmosphérique dans les sources de protons devient équivalente puis dépasse celles des sources internes, par exemple jusqu'à 2 fois dans les Vosges, le rebord Est du Massif Central ou la région parisienne et plus de 3 fois dans les Ardennes (Fig.2). Ce rapport est encore plus important en Europe Centrale : jusqu'à 5 ou 6 fois (Dambrine *et al.*, 1995 ; Probst *et al.*, 1995). La relation entre le dépôt atmosphérique acide et l'acidité produite dans les sols pour 12 placettes du réseau CATAENAT montre bien l'importance relative des dépôts atmosphériques acides pour certaines d'entre elles situées au-delà de la droite 2:1 (Fig.2).



**Figure 2.** Relation entre le dépôt atmosphérique acide et l'acidité produite dans les sols pour 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

L'acidité produite est neutralisée simultanément dans les sols par différents processus :

- l'altération des minéraux primaires du sol et de la roche qui produit des cations alcalins et alcalino-terreux ; ceux-ci passent en solution et sont prélevés par les racines des plantes et/ou partiellement entraînés en profondeur,
- l'échange des cations basiques présents sur le complexe adsorbant des sols avec les protons et l'aluminium, lorsque le potentiel d'altération du couple sol-roche n'est plus en mesure de neutraliser les apports acides ; le taux de saturation et le pH du sol baissent alors significativement,
- enfin, lorsque ces 2 potentiels sont épuisés, l'évacuation de l'acidité en excès dans les solutions (soit  $H^+$  et  $Al^{3+}$ ) par drainage en direction des nappes ou des eaux de surface. Les concentrations des cations acides augmentent ainsi jusqu'à devenir létales dans certains cas pour les populations aquatiques (Massabuau *et al.*, 1987 ; Probst *et al.*, 1990) et à l'extrême, peut rendre impropres à la consommation les eaux de captage pour l'alimentation humaine.

### 13. MISE EN EVIDENCE DE L'ACIDIFICATION DANS LE MILIEU NATUREL

La baisse de la qualité des eaux de surface corrélée à l'augmentation des dépôts atmosphériques, d'abord constatée en Scandinavie, a été mise en évidence dans cette partie de l'Europe pour plusieurs raisons :

- des sols très superficiels issus de substrats géologiques cristallins faiblement altérables et pauvres en cations basiques,
- des précipitations abondantes et progressivement acidifiées par l'activité industrielle provenant du transport à longue distance de polluants issus des pays d'Europe plus au Sud et à l'Est,
- un produit national brut fortement dépendant des ressources piscicoles et forestières.

A partir de ce constat, de nombreuses études ont été entreprises pour mettre en évidence l'influence des dépôts atmosphériques sur l'acidification des écosystèmes terrestres et aquatiques selon plusieurs directions :

- en comparant des données ponctuelles actuelles et des données anciennes établies sur les mêmes sites,
- en examinant de longues séries temporelles de données,
- en mettant en place des suivis sur sites ou bassins versants ateliers en vue d'établir des bilans d'éléments minéraux,
- en reconstituant artificiellement les apports atmosphériques avant pollution afin de montrer la réversibilité de l'acidification.

### 131. Les comparaisons de données passées et actuelles

Les comparaisons de données historiques ont pu être effectuées sur des sols forestiers. Les premières ont été effectuées au cours des années 80. Elles concernent les sols forestiers de Suède (Tamm et Hallbacken, 1986, 1988), où l'acidification et la désaturation des sols a été montrée sur des sites prélevés à 60 ans d'intervalle entre 1920 et 1980 (Fig. 3).

D'autres résultats du même type ont été obtenus dans le Sud de la Suède (Falkengren-Grerup, *in* Berden *et al.*, 1987 ; Zulla et Billett, 1994), la baisse du pH et du taux de saturation des sols affectant pour ces cas tous les horizons. Des évolutions similaires ont aussi été décrites dans le Nord-Est de la France (Landmann, 1992 ; Dupouey *et al.*, 1998). Des travaux ont par ailleurs montré que, pour les peuplements de résineux sur sols acides, les dépôts atmosphériques acides tenaient une part plus importante que la sylviculture dans l'acidification (Roberts *et al.*, 1989) et que ces sols continuaient de s'appauvrir (Sverdrup *et al.*, 1992).

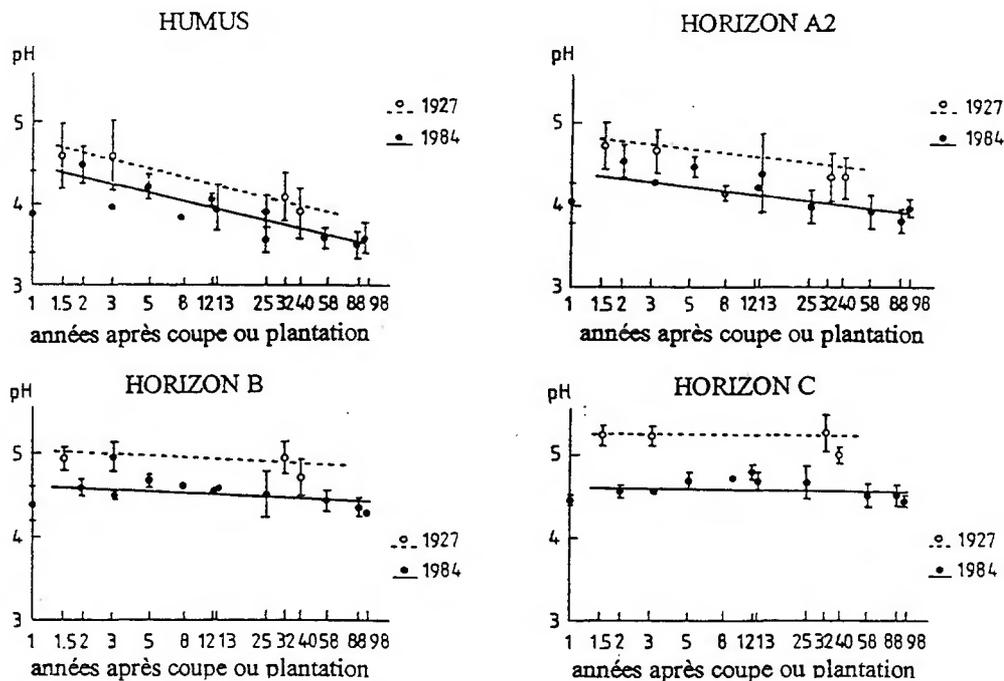
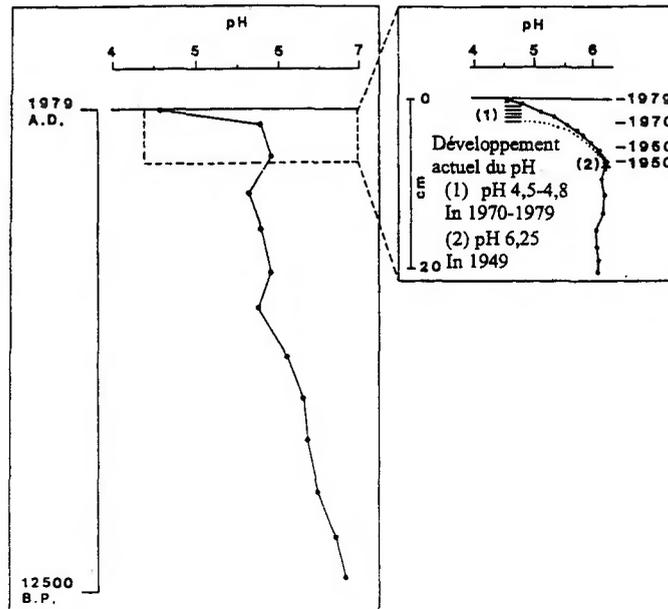


Figure 3. Evolution du pH des sols sous peuplements d'épicas dans le Sud-Ouest de la Suède (d'après Tamm et Popovic, 1986)

### 132. L'étude des tendances sur de longues séries de données

Pour les eaux de surface, l'étude des sédiments des lacs a permis de reconstituer l'évolution passée du pH. En effet, ces sédiments contiennent des fossiles de différentes espèces de diatomées dont les

populations ont varié au cours du temps. Or, ces organismes sont sensibles aux variations de l'acidité des eaux : certaines sont indifférentes ou se développent à pH élevé, d'autres sont plus ou moins acidophiles. Les diagrammes de fréquence relative des espèces de diatomées au cours du temps permettent ensuite d'en déduire l'évolution des pH par traçage au Pb<sub>210</sub> (Renberg *et al.*, 1985). Ainsi, les sédiments du lac Gårdsjön en Suède ont permis de reconstituer les variations de pH depuis 12 500 ans. Elles montrent une acidification accélérée des eaux au cours des 40 dernières années, avec la chute d'un pH voisin de 6,0 à moins de 4,5 (Fig. 4).



**Figure 4.** Reconstitution des valeurs du pH des eaux du lac Gårdsjön selon la sensibilité à l'acidité des espèces de diatomées fossiles comptabilisées dans les sédiments (d'après Renberg *et al.*, 1985)

Ces données ont été confirmées d'une part, par des mesures de pH effectuées dans ces lacs en 1949 (6,25) et entre 1970 et 1979 (passage de 4,8 à 4,5) (Renberg *et al.*, 1985) et d'autre part, par le comptage des particules de carbone dans ces mêmes sédiments qui montre une nette augmentation entre le début des années 50 et des années 70 (*in* Andersson et Olsson, 1985). Des études postérieures ont montré par les mêmes approches l'augmentation simultanée de l'acidification des lacs suédois et du dépôt atmosphérique acide (Battarbee et Renberg, 1988 ; Battarbee *et al.*, 1993). En France, une étude similaire menée sur 10 lacs des Vosges a montré une acidification de 2 de ces lacs (Kreiser *et al.*, 1995).

Des études de longues séries de données chimiques ont aussi été menées sur les captages d'alimentation en eau potable depuis plus de 10 ans en Suède (Hultberg et Wenblad, 1980 ; Von Brömsen, 1985 ; Maxe *et al.*, 1995 ; Skjelkvåle et Henriksen, 1995 ; Lång et Swedberg, 1995 ; Swedberg, 1995). Ces travaux montrent une dégradation de la qualité de ces eaux vis-à-vis du pH, de l'alcalinité et de la somme des cations Ca+Mg pour lesquelles des baisses assez sensibles ont pu être enregistrées. Tous les cas d'étude concernent les nappes subsuperficielles. Pour les nappes plus profondes, des relations nettes avec des phénomènes d'acidification n'ont pas été mises en évidence.

### 133. Les bilans d'éléments minéraux

L'établissement des bilans d'éléments minéraux résultent de suivis hydro- et biogéochimiques sur bassins versants et sites ateliers. Ceux-ci ont pour but la mesure des flux d'éléments minéraux déposés par l'atmosphère, prélevés par la biomasse, libérés par l'altération des minéraux du sol et de la roche, et entraînés en profondeur dans les eaux de drainage.

Ce type de bilan a été développé à partir du début des années 80 à Solling en Allemagne ou en Tchécoslovaquie (Ulrich *et al.*, 1980 ; Paces, 1985). De fortes pertes en cations basiques associées au

drainage de nitrates et de sulfates ont alors été constatées (Tab. 1). Des résultats similaires ont été obtenus dans les Vosges au Donon, à Aubure, dans les Ardennes (Nys et Ranger, 1985 ; Bonneau, 1989 ; Bonneau *et al.*, 1991a ; Probst *et al.*, 1990, 1992, 1995 ; Dambrine *et al.*, 1995a et b). Elles ont été reliées à des baisses des taux de saturation des sols et des pertes, notamment en calcium et magnésium, estimées entre 1 et 2 % par an (Bonneau *et al.*, 1991a, in Landmann, 1993). De tels bilans, compte tenu de l'imprécision de certains paramètres (dépôt sec, valeurs d'altération) et de leur calcul sur un nombre d'années limité, sont à considérer comme des ordres de grandeur. Néanmoins, ils témoignent nettement, dans les cas cités, d'une acidification en cours, même si la vitesse et le degré d'acidification calculés peuvent être discutés.

**Tableau 1** - Bilan des flux de cations déposés, immobilisés et drainés pour trois sites en France dans les Vosges (Donon et Aubure) et en Allemagne (Solling) (Dambrine *et al.*, 1995a)

	Donon (Vosges)			Aubure (Vosges)			Solling (RFA)		
	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K
Dépôt	4,5	1	2,6	5,5	1,3	3,5	18,2	3,8	8,1
Immobilisation	4,1	0,4	1,6	4,1	0,4	1,6	5,6	1,1	6,2
Drainage	2	1,7	1,9	10,9	2,2	9,9	14,1	5,8	3,8
Bilan	-1,6	-1,1	-0,9	-9,5	-1,3	-8	-1,5	-3,1	-1,9

#### 134. Les émissions atmosphériques et les conséquences biologiques de l'acidification

Les conséquences biologiques de l'acidification ont d'abord été observées sur la croissance des plantes. Ainsi, le dépérissement forestier a été attribué en partie à la pollution atmosphérique acide (Bonneau, 1991a ; Landmann, 1991). D'autres causes ont pu aussi être identifiées : le déficit hydrique pour le sapin (Becker, 1989, 1991 ; Becker *et al.*, 1995) ou les choix de sylviculture conduisant à la substitution d'une essence feuillue par une essence résineuse dans des conditions déjà sensibles à l'acidification (Nys et Ranger, 1985 ; Nys, 1987) ou encore l'occupation agricole passée des surfaces forestières (Koerner, 1994 ; Koerner *et al.*, 1997). Toutefois, il est maintenant admis que les apports atmosphériques acides sont l'une des causes principales de l'acidification des sols et des carences nutritionnelles qui ont pu être associées au dépérissement. En particulier, le jaunissement de l'épicéa et du sapin dans les montagnes à substrat acide est en grande partie lié aux dépôts atmosphériques acides (Roberts *et al.*, 1989 ; Bonneau, 1989 ; Landmann, 1989, 1991, 1993, 1995). Ce jaunissement peut être suivi d'une défoliation, du fait d'un déficit de magnésium, attribué à l'appauvrissement en éléments minéraux du sol. Ce phénomène a été constaté dans plusieurs régions d'Europe pour l'épicéa (Fig. 5) (Landmann, 1993).

En regard de ces problèmes nutritionnels par rapport au magnésium, plusieurs travaux ont mis en évidence des augmentations de la production forestière au cours du siècle passé (Becker, 1991 ; Kauppi *et al.*, 1992). Ainsi, les pertes de production supposées liées à l'acidification ont donc pu être compensées par d'autres modifications des facteurs de l'environnement. Les changements climatiques, l'augmentation du taux de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ou encore les retombées azotées ont été avancés pour expliquer ces augmentations de productivité de la forêt. Toutefois, l'azote, en dehors de son rôle fertilisant, peut provoquer des déséquilibres nutritionnels ainsi qu'une diminution de la résistance des arbres à divers facteurs de l'environnement (froid, sécheresse, agents pathogènes) (Landmann, 1993).

Par ailleurs, le feuillage des résineux est un capteur de particules atmosphériques efficace toute l'année. Ainsi, l'acidité déposée sur le feuillage en période sèche ou de brouillard (dépôts secs et occultes) s'échange en partie contre des cations contenus dans le feuillage. C'est ce que l'on appelle la récréation. Par ailleurs, notamment dans les peuplements les plus jeunes, l'arbre absorbe par ses racines des quantités importantes de cations. Cette absorption induit une libération des protons dans le sol. Cette production interne d'acidité qui s'ajoute à un apport externe entraîne des pertes de cations basiques (BC), puis la mise en solution de l'aluminium dès que pH < 5,0. Le complexe adsorbant se désature, puis la part des ions H<sup>+</sup>

et  $Al^{3+}$  augmente au détriment de celle des cations basiques. Ceci semble néfaste à la croissance du système racinaire de la plupart des végétaux (Thornton *et al.*, 1986a et b, 1989 ; Kruger et Sucoff, 1989). De ce fait, le rapport BC/Al a été testé comme indicateur de toxicité vis-à-vis de la croissance racinaire de nombreuses essences forestières. Des dispositifs expérimentaux ont été menés en laboratoire et confrontés aux données de terrain (Sverdrup et Warfvinge, 1993). Ils montrent tous une relation entre le rapport BC/Al et la diminution de croissance racinaire des différentes espèces étudiées (sapin, épicéa, douglas, pin sylvestre, hêtre et chênes, notamment). Le rapport BC/Al critique se situe entre 0,66 et 1,00 pour ces différentes espèces (Fig. 5).

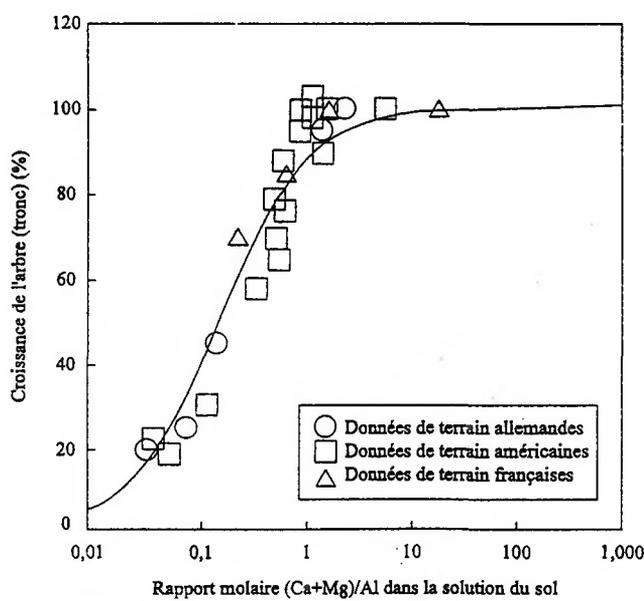
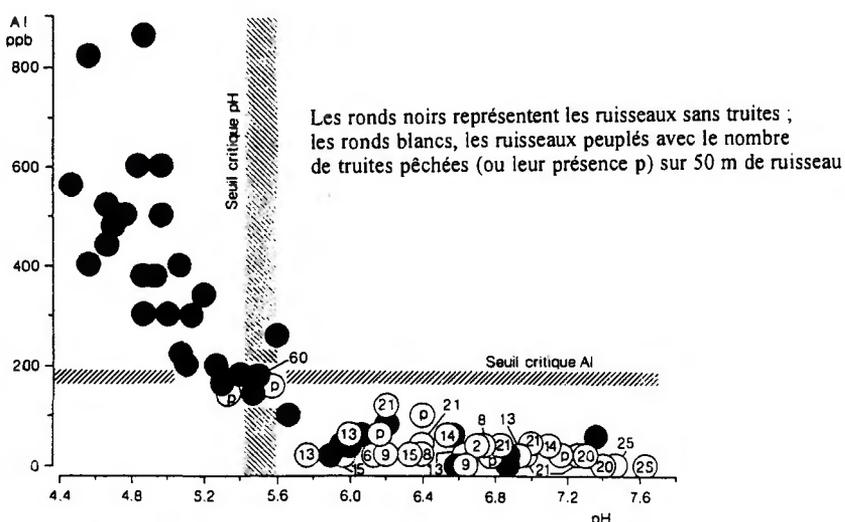


Figure 5. Relation entre le rapport molaire BC/Al et la croissance racinaire des arbres pour trois espèces : épicéa commun, sapin pectiné et épinette rouge (d'après Sverdrup et Warfvinge, 1993)

Toutefois, la principale objection faite à cette approche concerne l'absence de démonstration de pertes de croissance générale durables sur des peuplements forestiers en place. Ceci devrait conduire à de nouvelles recherches pour identifier des indicateurs biologiques suffisamment simples pour être pris en compte efficacement. Ainsi, actuellement, les indicateurs de ce type font encore défaut (Lokke *et al.*, 1996).

Enfin, les dégâts biologiques ne se limitent pas seulement aux sols et aux arbres. Ils ont aussi des conséquences sur l'acidification plus ou moins prononcée des eaux dont les populations aquatiques (poissons et macrofaune benthique) ont des limites de tolérance restreintes vis-à-vis du pH ou de la concentration en Al (Overrein *et al.*, 1980 ; Massabuau *et al.*, 1987 ; Probst *et al.*, 1990 ; Guerold, 1992 ; Massabuau *et al.*, 1987, 1995) (Fig. 6).

De la même façon, on peut aussi penser aux effets sur les amphibiens pour qui une partie du cycle de reproduction se déroule en milieu aquatique. Par ailleurs, l'acidification du milieu peut également conduire à des problèmes de reproduction chez les oiseaux : l'édification des coquilles d'oeufs nécessitent des ions Ca et Mg, celles-ci pouvant s'amincir et se fragiliser lorsque ces éléments se raréfient dans le milieu naturel (Hedin et Likens, 1997). Ainsi, par effet en cascade, ceci pourrait provoquer des dysfonctionnements de toute la chaîne alimentaire des milieux concernés.



**Figure 6.** Relation entre pH et aluminium total dissous dans les eaux de ruisseau des Vosges à 2 périodes de prélèvement (étiage et fontes des neiges, d'après Probst *et al.*, 1990)

Actuellement, les chercheurs s'interrogent sur ces constats d'effets néfastes, afin de savoir pour quelles raisons après plusieurs années de réduction des émissions atmosphériques, les problèmes d'acidification demeurent aussi importants. D'ores et déjà, plusieurs causes peuvent être avancées :

- les déséquilibres provoqués par le pic de pollution acide des années 70 conduisent à un nouvel équilibre des écosystèmes, ce qui peut prendre plusieurs années, peut-être plusieurs dizaines d'années,
- la récupération du pouvoir tampon des écosystèmes, qui n'est sans doute pas linéaire vis-à-vis de la désaturation / resaturation, est susceptible de prendre un certain temps,
- certains auteurs estiment que la réduction des émissions polluantes a eu pour effet non seulement la réduction des apports atmosphériques acides, mais en même temps la réduction des apports de cations basiques issus de poussières associées jugées particulièrement néfastes pour la santé humaine (Hedin *et al.*, 1994 ; Probst *et al.*, 1995 ; Likens *et al.*, 1996 ; Hedin et Likens, 1997).

Or, en milieu forestier, les apports atmosphériques de ce type semblent être la principale source de cations, en particulier pour les forêts résineuses sur substrat acide (Dambrine *et al.*, 1995b ; Hedin et Likens, 1997 ; Probst *et al.*, 1999). Hedin et Likens (1997) estiment que cette raréfaction des cations basiques dans l'atmosphère a réduit les effets liés à la réduction des polluants acides. Ces auteurs ont pu calculer à partir des données d'analyses des pluies sur près de 30 ans que les effets positifs de ces réductions ont été réduits de plus de moitié en Suède et jusqu'à 100 % dans l'Est de l'Amérique du Nord. Ainsi, les écosystèmes forestiers les plus sensibles souffriraient actuellement à la fois des effets passés de la pollution atmosphérique acide et d'un déficit de cations basiques lié aux mesures de réduction des émissions qui ont suivi.

Ces résultats pourraient alors expliquer au moins en partie l'apparition des problèmes de carences magnésiennes observées en Europe ces dernières années, par exemple dans les régions de l'Ouest de la France (Landmann, 1996), mais aussi le fait que les écosystèmes du Sud de la France soient mieux protégés en raison de dépôts périodiques plus ou moins importants de poussières sahariennes.

Actuellement, on ne sait jusqu'à quel degré les écosystèmes forestiers seront capables de supporter ces réductions de sources de cations basiques dans les sols et l'atmosphère. En réalité, la question est de savoir si on assistera à une dégradation accentuée des écosystèmes forestiers du fait de l'acidification des sols (Ulrich, 1980), ou si les sols cesseront de s'appauvrir lorsqu'une hypothétique limite d'appauvrissement sera atteinte (Landmann, 1993).

Deux mesures de restauration restent possibles :

- à court terme, le chaulage pour les écosystèmes les plus sensibles qui présentent des signes manifestes de dégradation, avec le risque toutefois de modifications de la flore, de la microflore et de la faune,
- à plus long terme, la réduction des émissions de polluants acides à un niveau tel qu'ils puissent être compensés par les constituants basiques naturels de l'atmosphère.

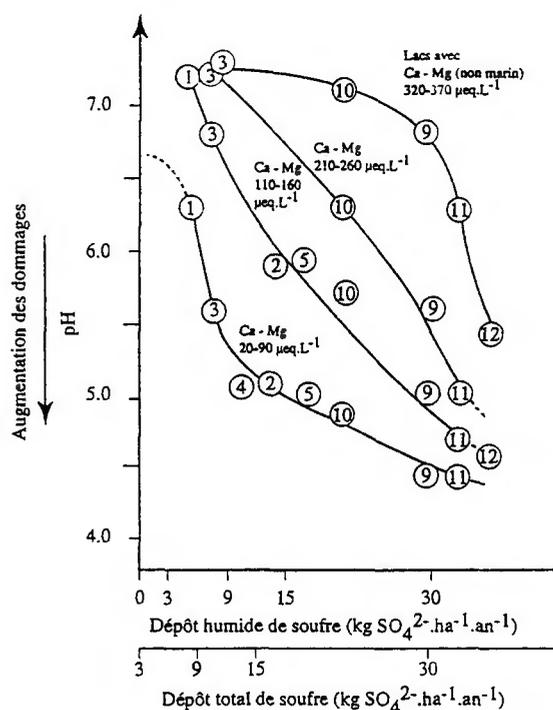
La première solution est très coûteuse, reste ponctuelle et éphémère. Elle a notamment été mise en oeuvre en Suède depuis plusieurs années et se justifie surtout en ce qui concerne l'importance économique que représentent la pêche et la forêt associées au tourisme. La seconde implique des décisions politiques qui demandent des efforts économiques encore très importants pour la réduction des émissions dans la plupart des pays.

#### 14. MODELISATION DE L'ACIDIFICATION

Plusieurs modèles basés sur les processus de l'acidification sont disponibles depuis le début des années 80 (Reuss et Johnson, 1986). Leurs principaux objectifs sont d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de l'acidification et d'autre part, de modéliser les conséquences à terme de l'acidification selon les niveaux de dépôt atmosphérique enregistrés.

##### 14.1. Les modèles empiriques

Depuis plus de 20 ans, plusieurs auteurs ont établi des relations empiriques entre l'acidité des eaux de surface et l'importance des dépôts atmosphériques. Ainsi, un inventaire des lacs suédois a mis en évidence les relations entre les teneurs en sulfate d'origine anthropique et le pH de ces lacs (Almer, 1978) (Fig. 7).



**Figure 7.** Relation dans les eaux des lacs de quelques régions suédoises entre le pH à différentes concentrations de Ca+Mg, les dépôts humides de soufre mesurés et les dépôts totaux de soufre calculés (d'après Dickson, 1986)

Ces relations peuvent être extrapolées à des lacs aux conditions environnementales similaires et permettent de prévoir l'effet des modifications du dépôt atmosphérique, sous réserve que les processus soient réversibles et que les conditions de réversibilité et d'équilibre avec l'atmosphère soient respectées, ce qui ne peut être établi *a priori*. D'autres auteurs (Henriksen, 1979 ; Dickson, 1986) ont établi des

modèles de ce type pour les eaux de surface. Dickson (1986) en particulier a proposé d'utiliser la somme des cations basiques pour définir la sensibilité des eaux de surface directement à partir des valeurs du dépôt de sulfate. De ce fait, des courbes représentatives de différentes classes d'alcalinité peuvent être produites.

## 142. Les modèles de type stationnaire

### 1421. Principes des modèles

Ce sont des modèles de type mécaniste qui sont basés sur l'analyse des processus de neutralisation de l'acidité dans les sols à l'aide des équations du bilan de masse à l'équilibre. PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1988) est le modèle de ce type le plus élaboré. Il est basé sur l'équation de bilan de masse suivante :

$$\text{Dépôt atmosphérique} + \text{Altération} + \Delta_{\text{éch.}} = \text{Drainage} + \text{Prélèvements par la biomasse} \quad (9)$$

avec  $\Delta_{\text{éch.}}$  : variation du taux de saturation,  
et en supposant que :

- le système s'équilibre à l'issue d'une durée non définie,
- le dépôt atmosphérique, l'altération, le taux de saturation, le drainage et les prélèvements par la biomasse s'équilibrent, ce qui implique que  $\Delta_{\text{éch.}} = 0$

A partir des compositions minéralogiques des horizons de sols et de la roche, du dépôt atmosphérique, de la pluviométrie et du drainage annuel, PROFILE permet de reconstituer les quantités de cations issues de l'altération des minéraux (par horizon, par élément ou par réaction chimique), les prélèvements par la biomasse et la composition des eaux du sol et du ruisseau correspondant (Fig. 8).

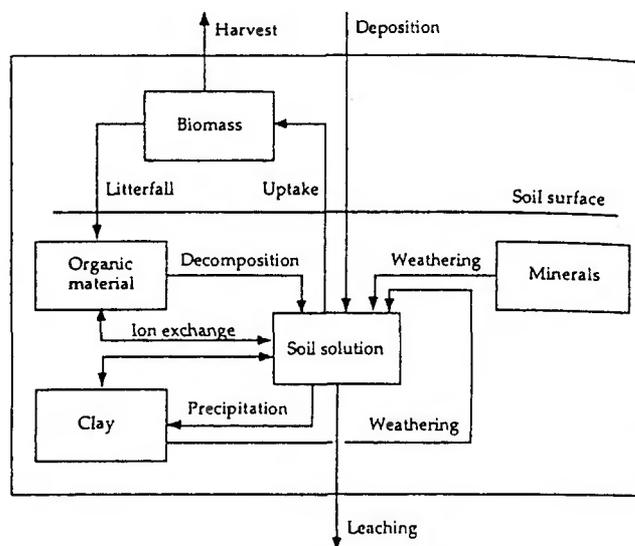


Figure 8. Présentation schématique des principes de modélisation adoptés pour PROFILE (d'après Sverdrup et Warfvinge, 1995)

Ce modèle, lorsque les paramètres nécessaires sont disponibles, permet de rendre compte de l'état de l'acidité d'un sol en un lieu donné et de ses capacités de neutralisation. Les principes des calculs réalisés sont les suivants :

- la quantité de cations basiques issus de l'altération est calculée dans le modèle d'après la composition minéralogique du sol et des surfaces de contact eau/solide évaluées sur la base de la texture,

- connaissant ensuite le dépôt atmosphérique, le flux d'eau drainé et les prélèvements par la biomasse,
1. la concentration moyenne de la solution du sol en cations basiques est reconstituée,
  2. on suppose  $S_{\text{déposé}} = S_{\text{drainé}}$ , ce qui permet de calculer une concentration en  $\text{SO}_4$  de la solution de sol,
  3. on suppose  $N_{\text{déposé}} = N_{\text{drainé}} + N_{\text{prélevé par la biomasse}}$  et que seul  $\text{NO}_3$  est drainé,
  4. Cl et Na sont considérés comme invariant à travers l'écosystème,
  5.  $\text{HCO}_3^-$  est calculé en fonction de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  dans le sol qui est une donnée d'entrée et du pH,
  6. Al est calculé en supposant que sa concentration dans les solutions de sol est en équilibre avec la gibbsite, soit  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$  avec  $K_{\text{gibbsite}} = \text{Al}^{3+}/(\text{H}^+)^3$ , dont le pK est ajusté aux conditions mesurées ; cette relation générale est utilisée par défaut, bien que la gibbsite ne soit pas présente dans les conditions étudiées, car il est suffisamment simple de la calibrer ; par ailleurs, il n'est pas possible d'identifier systématiquement la phase minérale contrôlant la solubilité de l'aluminium,
  7. la concentration en  $\text{H}^+$  de la solution de sol est calculée itérativement à partir de l'équation d'électroneutralité, soit  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ ,
  8. le taux de saturation du sol est alors calculé en utilisant une loi d'échange d'ions (Gapon) basée sur l'équilibre existant entre les cations fixés sur le complexe absorbant et les cations présents dans la solution de sol.

Ce modèle a été testé et calibré à partir de données issues de nombreux écosystèmes de différents pays (Sverdrup et Warfvinge, 1993) (Fig. 9).

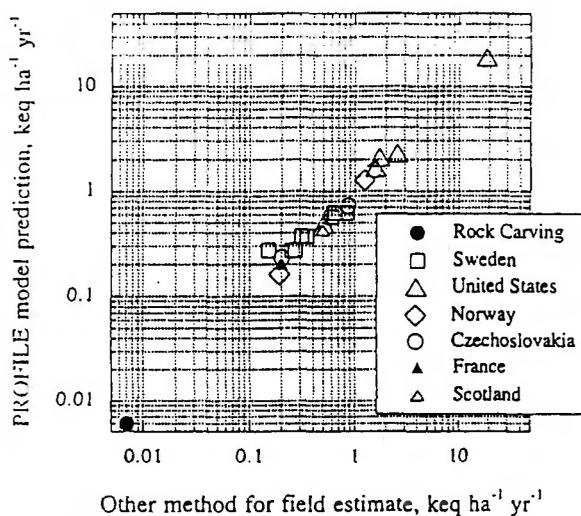


Figure 9. Comparaison des valeurs d'altération calculées avec PROFILE et d'autres méthodes d'estimations ; l'erreur est de  $\pm 10\%$  pour des valeurs comprises entre 0,007 et 20 keq/ha.an (d'après Sverdrup et Warfvinge, 1993)

Sous réserve de disposer à l'entrée de données validées sur la minéralogie des sols et des roches et sur le dépôt atmosphérique, il permet d'obtenir par simulation des valeurs chiffrées sur de nombreux paramètres intéressant le sol, les solutions de sol, la biomasse forestière et les eaux de surface. Il constitue toujours aujourd'hui le seul modèle de référence permettant d'atteindre ces objectifs. Il est constamment mis à jour et amélioré depuis sa création il y a 10 ans (Sverdrup et Warfvinge, 1988).

Toutefois, il présente plusieurs limites d'utilisation :

- il est nécessaire de disposer de données d'entrée fiables sur plusieurs paramètres, en particulier la minéralogie des sols et des roches et les mesures de dépôt atmosphérique,

- la minéralogie d'entrée doit parfois être modifiée par rapport aux minéraux standards que le modèle peut présenter,
- la modélisation des valeurs d'altération est en partie basée sur un modèle d'évaluation des surfaces de contact eau/minéral établi à partir de la texture des sols, ce qui semble les sous-estimer (Hodson *et al.*, 1998),
- la constante d'équilibre qui permet le calcul de la concentration en aluminium dans la solution et la loi de Gapon restent sujettes à caution car elles devraient en toute rigueur être adaptées à chaque cas.

Malgré cela, les résultats obtenus à l'aide de ce modèle ont été comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes (Sverdrup et Warfvinge, 1993) et sont apparus très proches. Ce modèle paraît en définitive très robuste et reste convivial à utiliser.

#### 1422. Estimation de l'altération par modélisation

Le modèle PROFILE que nous avons présenté permet d'évaluer des flux de cations basiques issus de l'altération des minéraux en milieux silicatés, car c'est le paramètre clé pour la neutralisation de l'acidité incidente. Les recherches concernant l'altération météorique en milieu tempéré ont été particulièrement développées à deux époques :

- à partir des années 50 et jusqu'à la fin des années 70, dans l'objectif de décrire les phénomènes d'altération observés dans le milieu naturel,
- plus récemment dans les années 80-90, en particulier en vue d'effectuer des bilans d'éléments minéraux.

En France, des données complètes de minéralogie et de filiation de minéraux concernant des profils d'altération pour les sols, les altérites et les roches ont été établies. Pour la problématique qui nous intéresse, ces données concernent quelques travaux relativement disséminés géographiquement menés pour l'essentiel au cours des années 60-70 (Tardy, 1969 ; Lelong et Souchier, 1970 ; Brêthes, 1973 ; Dejou, 1966, 1967 ; ...). Un bilan complet de ces connaissances a été réalisé dans un ouvrage de référence par Dejou *et al.* en 1977.

Par la suite, dans les années 80-90, des études détaillées portant sur l'altération en vue d'effectuer des bilans d'éléments minéraux ont été développées (Sverdrup et Warfvinge, 1988, 1992 ; Lockwood, 1990 ; Mast *et al.*, 1990 ; Olsson et Melkerud, 1990 ; Bonneau *et al.*, 1991a et b ; Aoudjit, 1993 ; El Gh'mari, 1995 ; Kolka *et al.*, 1996 ; Tarvaïnen *et al.*, 1996 ; Johansson et Tarvaïnen, 1996 ; Fichter, 1997 ; Ezzaïm, 1997 ; ...). Toutefois, en France, ces données restent localisées. Elles doivent être complétées à l'échelle des grandes régions sensibles à l'acidification.

Dans ce but, l'un des moyens les plus efficaces d'estimer l'altération sur de nombreux sites consiste à reconstituer la minéralogie à partir des analyses chimiques totales en utilisant un calcul normatif. Ce calcul consiste à déterminer la composition minéralogique quantitative d'un échantillon à partir d'une analyse chimique totale par élément, d'après les formules des minéraux habituellement présents selon les données de la littérature ou après séparation et analyse des constituants effectivement présents. Ensuite, l'estimation de l'altération est réalisée à partir d'un modèle de calcul, PROFILE étant très souvent utilisé.

Plusieurs modèles de normes sont aujourd'hui disponibles : CIPW (Cross *et al.*, 1902, in Barker, 1983), CIPW modifiée, (Barth, 1959, 1960), UPPSALA (Melkerud *et al.*, 1992), NORMA (Raïsanen *et al.*, 1995 ; Tarvaïnen *et al.*, 1996). Les trois premières normes permettent de reconstituer des pourcentages de minéraux de façon globale. Ces données sont directement utilisables dans PROFILE. La quatrième calcule pour chaque minéral une fraction facilement solubilisable, mais fait appel en plus des éléments majeurs habituellement analysés au Zircon et au Baryum. L'idée d'une altération différentielle est donc introduite dans ces calculs alors que cela n'était auparavant possible qu'en laboratoire (par exemple Lelong et Souchier, 1970).

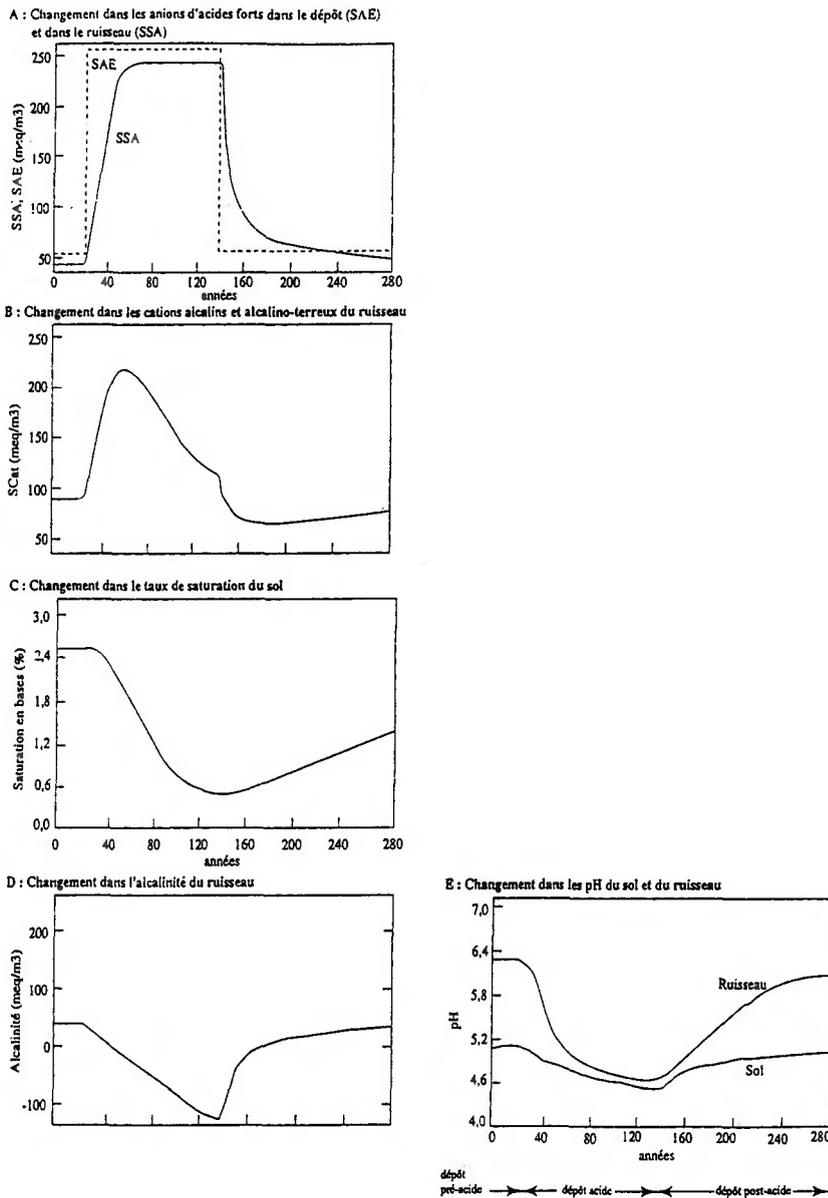
Toutefois, les modèles permettant de quantifier à l'aval l'altération ne sont pas encore adaptés pour la prise en compte de cette amélioration. D'autres modèles, par exemple KINDIS (Madé *et al.*, 1990) ou WATEQ, permettent d'en tenir compte. En revanche, ces modèles sont dépourvus de données d'entrée concernant les paramètres environnementaux du milieu naturel. Enfin, il faut aussi estimer la part des minéraux traces (calcite, apatite, épidote dans PROFILE), car ils peuvent être responsables dans certains cas d'une libération non négligeable de cations basiques (Mast *et al.*, 1990).

**143. Les modèles de type dynamique**

Ce type de modèle complète le type précédent. Elaborés non pour décrire l'état d'un système à un instant t, mais pour simuler l'évolution du taux de saturation des sols et de la composition chimique des eaux de surface drainant des bassins versants acides sous l'effet des variations du dépôt atmosphérique au cours du temps. Ils constituent donc un outil de prédiction des effets des réductions (ou des augmentations) du dépôt atmosphérique acide et des durées nécessaires à une réversibilité des effets de l'acidification. Ainsi, dans l'équation générale de base :

$$\text{Dépôt atmosphérique} + \text{Altération} + \Delta_{\text{éch}} = \text{Drainage} + \text{Prélèvements par la biomasse} \quad (10)$$

$\Delta_{\text{éch}}$ . (variation du taux de saturation) évolue au cours du temps en fonction du changement de nature du dépôt atmosphérique.



**Figure 10.** Exemples de prédictions du modèle MAGIC pour les évolutions de la somme des anions, des cations, de l'alcalinité et du pH dans les eaux de ruisseau, du taux de saturation et du pH dans le sol (d'après Cosby *et al.*, 1985)

Par exemple, dans le modèle dynamique MAGIC (Model of Acidification of Groundwater in Catchments, Cosby *et al.*, 1985), on considère que l'acidité apportée est en premier lieu neutralisée par l'adsorption de soufre dans les sols qui est décrite suivant une isotherme de Langmuir et est supposée réversible. La loi de Gaines-Thomas est alors utilisée à la place de la loi de Gapon. Celle-ci utilise des coefficients de sélectivité calibrés sur les valeurs mesurées en solution à l'exutoire par rapport à un taux de saturation moyen estimé pour l'ensemble du bassin. Ce sont les principales différences avec PROFILE, la suite des calculs décrite au §1421 restant similaire. MAGIC est l'un des premiers modèles dynamiques et il est resté parmi les plus utilisés en matière de processus d'acidification (avec SMART, le complément de PROFILE, qui est un autre modèle de type dynamique).

Les données d'entrée concernent le dépôt atmosphérique, les teneurs totales en éléments majeurs dans les eaux de surface du bassin versant, les fractions échangeables et les coefficients de sélectivité. Le modèle résout les équations d'équilibre à partir de ces données sur un premier pas de temps, soit une année. Ceci permet d'obtenir de nouvelles valeurs de teneurs totales dans les eaux avec de nouvelles conditions d'équilibre et de nouvelles valeurs de concentrations pour le pas de temps suivant, qui peut comporter de nouvelles valeurs de dépôt.

Les valeurs des prélèvements par la biomasse sont supposées constantes. L'altération peut être définie comme constante ou bien évaluée par ajustements successifs à partir des données initiales (mesurées ou supposées) et des données actuelles mesurées du taux de saturation des sols.

Outre les limites mentionnées précédemment pour PROFILE, son principal inconvénient réside d'abord dans son principe de base : il demande de longues séries de données analytiques complètes vis-à-vis du dépôt atmosphérique d'une part, et des eaux de surface d'autre part. En effet, l'établissement des valeurs des constantes utilisées nécessite des calibrations préalables car très peu sont directement mesurées. La valeur des prédictions dépend donc de la longueur et de la qualité des séries de mesures dont on dispose. Par ailleurs, à l'entrée du modèle, il faut aussi des valeurs de dépôt supposées avant pollution atmosphérique. C'est néanmoins un outil performant pour prédire la vitesse et le degré de réversibilité des effets de l'acidification dans un milieu donné (Fig. 10 page précédente).

C'est surtout dans ce sens que ces modèles ont été utilisés pour définir les stratégies de réduction des émissions atmosphériques vis-à-vis de l'acidification.

## 15. LES CHARGES CRITIQUES : SYNTHÈSE DES ACQUIS, ORIENTATIONS ACTUELLES

### 151. Contexte de la mise en œuvre du concept des charges critiques

La charge critique est définie comme " la valeur d'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets significatifs indésirables portant sur des éléments sensibles de l'environnement n'apparaissent pas en l'état actuel de nos connaissances" ("the highest deposition of a compound that will not cause chemical changes leading to long-term harmful effects on ecosystem structure and function", Nilsson, 1986). Les effets indésirables peuvent apparaître à court ou long terme. Ils se traduisent par des changements des caractères chimiques des sols et des eaux qui peuvent affecter directement ou indirectement des organismes vivants.

En France comme dans d'autres pays européens, les travaux sur les charges critiques sont apparus comme une nécessité après les recherches sur les effets des polluants atmosphériques acides étudiés sur les écosystèmes forestiers. En Europe, les charges critiques d'acidité ont été définies, calculées et cartographiées depuis 1989 de façon évolutive au fur et à mesure de l'état des connaissances (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1995, 1997). L'objet de cette cartographie est de donner des bases techniques et scientifiques pour réduire raisonnablement les émissions de polluants atmosphériques en accord avec des niveaux critiques définis pour chaque pays.

Le concept de charge critique a d'abord été appliqué dans les pays d'Europe du Nord. Depuis 1989, la Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe (UN/ECE) a adopté ce concept de charge critique pour les protocoles de réduction des émissions, en particulier pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

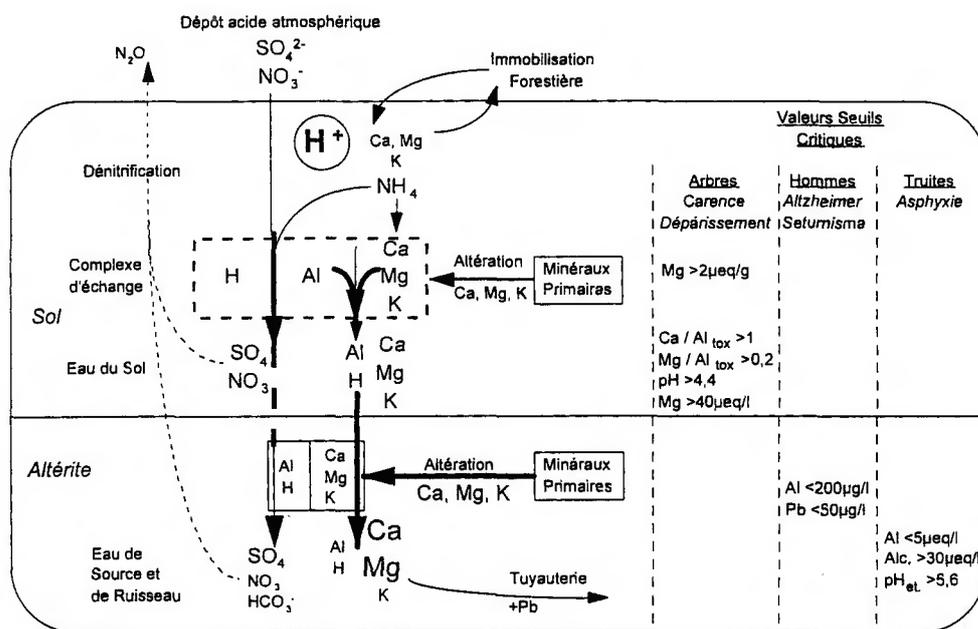
**152. Données nécessaires et principes des méthodes**

Les méthodes qui ont été utilisées pour ce travail sont détaillées dans le chapitre 5. Pour la description du concept et des méthodes, on peut se reporter aussi au "Manual on methodologies for mapping critical loads and levels, and geographical areas where they are exceeded" (UN/ECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, 1996).

**1521. Charge critique d'acidité pour les sols**

L'établissement de cette charge critique correspond à la volonté de limiter l'acidification des sols. Le calcul de cette charge critique vise à conserver le taux de saturation du sol dans un état d'équilibre pour limiter l'acidification des sols d'une part, et à un niveau tel que l'alimentation minérale des arbres puisse être préservée d'autre part. Le calcul suppose que les conditions observées dans les sols sont en équilibre avec les conditions de dépôt atmosphérique. Il suppose donc que le bilan entrées-sorties des cations alcalins et alcalino-terreux, du soufre et de l'azote est équilibré. Le résultat du calcul, pour un sol donné, correspond à la charge de polluants qui limitera les concentrations en Al, H<sup>+</sup> ou l'alcalinité ou les rapports Al/Ca (ou Al/BC, BC = Ca+Mg+K) à des valeurs inférieures aux seuils à partir desquels des effets néfastes risquent d'apparaître sur les écosystèmes (tableau 2, selon des valeurs adaptées pour la France).

**Tableau 2 - Mécanisme schématique de l'acidification des sols et des eaux et valeurs seuils critiques pour différents récepteurs (d'après Dambrine et al., 1996)**



Pour les écosystèmes du Sud de la France, il faut aussi tenir compte du soufre qui s'accumule dans les sols (cas des sols des bassins versants du Mont Lozère, par exemple). Il en va de même pour l'ensemble des écosystèmes "chauds" dont les sols sont riches en oxydes, ce qui leur confère une forte capacité de fixation des anions, en particulier les sulfates. Les hypothèses de départ limitent donc l'application du schéma ci-dessus aux écosystèmes froids ou tempérés (t°C moyenne annuelle < 12°C) et humides. En conséquence, les charges critiques calculées sur ces principes pour des écosystèmes méridionaux seront sous-estimées. Ceci signifie que des charges critiques peuvent être calculées pour ces écosystèmes, mais qu'il y aurait lieu d'adapter le modèle en introduisant un terme correctif pour tenir compte de cette accumulation de soufre.

La charge critique se calcule à l'équilibre, lorsque les sols ont atteint un degré d'acidité à ne pas dépasser. En pratique, cela revient à considérer que le taux de saturation du sol ne doit pas s'abaisser en dessous d'une valeur moyenne située entre 10 et 20 %, valeur pour laquelle l'anion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ne joue plus qu'un rôle mineur dans les eaux de drainage et peut donc être négligé.

On considère à l'équilibre :

d'une part,

$$\text{Cat}_{\text{dep}}^* + \text{Cat}_{\text{w}} = \text{Cat}_{\text{u}} + \text{Cat}_{\text{le}}^* \text{ le taux de saturation étant supposé stable.} \quad (11)$$

avec :  $\text{Cat}_{\text{dep}}^*$  : flux de cations basiques déposé par l'atmosphère ;  $\text{Cat}_{\text{w}}$  : flux de cations basiques libéré par altération ;  $\text{Cat}_{\text{u}}$  : somme des cations basiques prélevés par la biomasse ;  $\text{Cat}_{\text{le}}^*$  : flux de cations basiques drainé en profondeur,

C'est à dire :

Dépôt + Altération = Immobilisation dans la biomasse + Drainage profond

et d'autre part,

$$\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{dep}} = \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{le}} \text{ puisque le stock de S du sol reste par définition constant} \quad (12)$$

$$\text{et} \quad \text{N}_{\text{dep}} = \text{N}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{i}} + \text{N}_{\text{le}} \quad (13)$$

avec :  $\text{N}_{\text{dep}}$  : flux d'azote déposé par l'atmosphère ;  $\text{N}_{\text{i}}$  : quantité d'azote immobilisée dans les sols ;  $\text{N}_{\text{u}}$  : quantité d'azote prélevé par la biomasse ;  $\text{N}_{\text{le}}$  : flux d'azote drainé en profondeur,

A la suite du congrès de Skokloster (Nilsson, 1988), la charge critique en protons a été définie comme la charge la plus élevée n'entraînant pas de drainage d'alcalinité négative, c'est-à-dire d'aluminium et de protons hors de portée des racines. Dans les eaux de drainage de sols acides, on peut écrire, en concentration comme en flux :

$$[\text{H}^+]_{\text{le}} + [\text{Cat}^+]_{\text{le}} + [\text{Al}^{3+}]_{\text{le}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{le}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{le}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{le}}, \text{ (le pour lixivie)} \quad (14)$$

avec  $\text{H}^+_{\text{le}}$  et  $\text{Al}^{3+}_{\text{le}}$  négligeables et  $\text{HCO}_3^- > 0$ , l'équation (14) devient :

$$\text{Cat}^+_{\text{le}} > \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{le}} + \text{NO}_3^-_{\text{le}} \quad (15)$$

et, en remplaçant  $\text{NO}_3^-_{\text{le}}$  par (13),

$$\text{Cat}^+_{\text{le}} > \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{le}} + \text{N}_{\text{dep}} - \text{N}_{\text{u}} - \text{N}_{\text{i}} \quad (16)$$

En remplaçant (11) et (14) dans (16) et en notant S le flux de  $\text{SO}_4$  :

$$\text{S} + \text{N} < \text{Cat}_{\text{dep}}^* + \text{Cat}_{\text{w}} - \text{Cat}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{i}} \quad (17)$$

$$\text{Charge critique (S et N)} = \text{Cat}_{\text{dep}}^* + \text{Cat}_{\text{w}} - \text{Cat}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{i}} \quad (18)$$

Or  $\text{Cat}_{\text{u}} \neq \text{N}_{\text{u}}$  pour de nombreuses espèces. Cette simplification, justifiée en terme de neutralisation de l'acidité, implique que tous les cations ont la même importance, ce qui n'est pas justifié en terme de nutrition forestière. Par ailleurs, dans le cas de sols bien drainés  $\text{N}_{\text{i}} \neq 0$ .

En simplifiant l'équation (18), on obtient :

$$\text{Charge critique (N et S)} = \text{Cat}_{\text{dep}}^* + \text{Cat}_{\text{w}} \quad (19)$$

La charge critique est égale à la somme des cations basiques déposés via l'atmosphère et libérés par altération des minéraux. En fait, elle correspond très logiquement à la capacité du sol à neutraliser les apports acides tout en conservant un taux de saturation constant.

En pratique, il suffit donc de connaître ces deux flux. En ce qui concerne les cations provenant du dépôt atmosphérique, ils restent difficiles à évaluer mais les travaux menés en particulier dans les Vosges montrent qu'il est possible à terme de les modéliser (Bonneau *et al.*, 1992). En ce qui concerne les cations issus de l'altération, les valeurs sont à l'heure actuelle encore très peu nombreuses et ponctuelles bien que raisonnablement encadrées.

Sous la pression de plusieurs scientifiques avançant qu'avec une telle définition les charges critiques acides et azotées sur certains milieux seraient nulles et donc peu vraisemblables, cette définition a été modifiée pour autoriser un certain drainage acceptable d'alcalinité négative, c'est-à-dire de protons ( $H^+_{acc}$ ) et d'aluminium ( $Al^{3+}_{acc}$ ) hors du profil de sol. Ceci permet de tenir compte de certaines conditions de milieux naturellement acides.

$$\text{Charge critique (N+S)} = \text{Cat}^*_{dep} + \text{Cat}_w + Q.([H^+] + [Al^{3+}]_{acc}) \quad (20)$$

avec  $Q.([H^+] + [Al^{3+}]_{acc})$  : acidité drainée acceptable ; Q étant le flux d'eau drainé à la base des sols.

En ce qui concerne l'acidité drainée acceptable, des valeurs seuils de concentration ou de rapports de concentration correspondant pour les sols et les eaux ont été retenues pour l'Europe à la fin des années 80 (Ulrich, 1983a et b ; Schulze *et al.*, 1987). Elles concernent :

- le rapport des cations basiques ou plus simplement du calcium sur l'aluminium (BC/Al ou Ca/Al),
- le pH des solutions drainant les sols.

Les valeurs du rapport BC/Al sont des moyennes annuelles. Elles ont été discutées et adoptées sur la base des données de la littérature et de l'expérience personnelle de nombreux chercheurs en Europe (Sverdrup et Warfvinge, 1993). Elles ont été adaptées pour la France (voir Tab. 2).

Issue des travaux expérimentaux sur les racines d'arbres développés à Göttingen (RFA), une valeur correspondant à un rapport BC/Al (eq/eq) < 0,66 dans les solutions de sols a été proposée (BC = Ca+Mg+K). Dans le calcul, c'est l'inverse de ce rapport qui est utilisé, soit Al/BC, puisqu'il s'agit de déterminer une valeur d'aluminium drainable admissible. On obtient ainsi une valeur limite de 1,5. Celle-ci concerne principalement l'épicéa (Matzner et Murach, 1995). En effet, l'ensemble de la littérature sur le sujet (Sverdrup et Warfvinge, 1993) montre que plusieurs espèces seraient moins sensibles à ce rapport (érable, douglas, mélèze, hêtre), tandis que d'autres y seraient pratiquement insensibles (pin sylvestre, chêne, bouleau). Cependant, d'une part des valeurs temporairement beaucoup plus fortes ont été observées dans des sols malgré des valeurs moyennes annuelles inférieures à ce seuil, et d'autre part les expériences sur lesquelles s'appuient ces valeurs ont été conduites pendant des temps généralement très courts et sur de très jeunes semis en condition de nutrition contrôlée. Si le critère du rapport Al/BC est utilisé, ceci donne pour les charges critiques l'équation suivante :

$$\text{Charge Critique (N+S)} = \text{Cat}^*_{dep} + \text{Cat}_w + Q.[H^+] + 1,5 (BC_{dep} + BC_w - BC_u) \quad (21)$$

avec  $BC_{dep} + BC_w - BC_u = [BC]_{le}.Q$

On peut aussi faire le même calcul avec Ca+Mg ou encore plus simplement avec Ca dans les cas où les teneurs de Mg ou K sont minimales. Il s'agit là d'une charge critique d'acidité potentielle exprimant l'apport d'azote et de soufre maximal acceptable. Si l'on veut raisonner en fonction du dépôt d'acidité réelle, ou "libre", il faut retirer à cette somme le dépôt atmosphérique de cations basiques.

$$\text{CC d'acidité réelle (H+dépôt)} = \text{Cat}_w + Q.([H^+] + 1,5(BC_{dep} + BC_w - BC_u)) \quad (22)$$

La charge critique en protons est donc égale à la somme des cations basiques libérés par altération additionnée d'un certain drainage de protons et d'aluminium considéré comme admissible. En France, dans le cas des écosystèmes montagnards sur roche pauvre à forte pluviométrie dans lesquels se manifestent fréquemment les dépérissements, le drainage de cations nutritifs est très favorisé par rapport au prélèvement par les arbres. Ceci a pour effet d'augmenter la charge critique. Pour tenir compte de la sensibilité particulière de ces écosystèmes, le critère Al/Ca a été modifié pour des valeurs de drainage supérieures à 500 mm, soit des pluviométries supérieures à 1200 mm environ. Un rapport Al/Ca admissible de 1,2 eq/eq a été utilisé dans ce cas.

La limite inférieure du pH des solutions drainant les sols a été fixée à 4,05. Cette valeur, si elle semble réaliste pour les podzols hollandais, apparaît très basse pour des sols montagnards vosgiens par exemple, pour lesquels elle serait associée à des teneurs extrêmement élevées d'aluminium en solution. Dans ce cas, il a été estimé que le pH minimal admissible des eaux de drainage à la base du sol était de 4,4 pour les sols forestiers français (Dambrine *et al.*, 1993).

La difficulté de l'établissement d'une valeur de charge critique, et *a fortiori* d'une extension cartographique, est donc celle de la liaison entre une valeur seuil de concentration dans le milieu et la

valeur de dépôt de polluant par unité de surface correspondante susceptible d'interagir avec la partie vivante des écosystèmes. Cette question des interactions entre les seuils définis pour les paramètres physico-chimiques du milieu et les organismes biologiques n'est toujours pas prise en compte dans la méthode, autant par absence d'indicateurs synthétiques simples que de recherches sur le sujet dans le milieu naturel.

Une méthode permettant de séparer artificiellement les charges critiques dues au dépôt d'azote et de soufre a été développée (Hettelingh *et al.*, 1992).

Cette démarche a été reconnue et a pu être appliquée cartographiquement à l'ensemble de l'Europe. Depuis, le RIVM, centre de coordination situé en Hollande, est chargé pour les différents pays européens, de l'intégration et de la cartographie des résultats. Pour cela, différentes cartes ont été digitalisées à l'échelle européenne suivant une grille d'un degré de longitude par un demi degré de latitude et une grille EMEP (150 km x 150 km dans un premier temps, actuellement 50 km x 50 km), à savoir :

- la carte de végétation en séparant les landes des forêts feuillues et résineuses ;
- la carte FAO des sols ; 6 classes de sols ont été déterminées, auxquelles ont été attribuées 6 valeurs d'altération basées sur la richesse présumée en minéraux altérables (0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 et 1,50 keq/ha/an). Ces valeurs ont été évaluées pour une profondeur d'un demi-mètre de sol ;
- la carte des dépôts atmosphériques issue d'interpolations spatiales à partir des analyses de précipitations et affectées d'un coefficient correctif de dépôt sec ;
- la carte de l'excès de précipitations par rapport à l'évapotranspiration réelle (coeff. Q).

Les premières évaluations des charges critiques de H<sup>+</sup> (acidité libre) ont été déterminées suivant cette méthode pour la France (Hettelingh *et al.*, 1991) avec les données contenues dans les bases européennes, celles-ci ne pouvant faire référence à des données françaises originales. De ce fait, elles sont apparues au premier abord relativement élevées et n'auraient impliqué une réduction du dépôt que sur une faible part du territoire français. Une de nos motivations a donc été de fournir des données mieux adaptées à la France.

### 1522. Charge critique d'acidité pour les eaux de surface

La démarche de l'élaboration de la charge critique pour les eaux de surface est équivalente à celle qui a été exposée pour les sols :

$$\text{Charge critique} = \text{Cat}_{\text{dep}}^* + \text{Cat}_{\text{w}} - \text{Cat}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{u}} + \text{N}_{\text{i}} - \text{Q} \cdot [\text{Alc}]_{\text{acc}} \quad (23)$$

avec Q = flux d'eau drainé et [Alc]<sub>acc</sub> la valeur d'alcalinité définie comme acceptable (selon Tab. 2).

En simplifiant l'équation ( $\text{N}_{\text{u}} = \text{Cat}_{\text{u}}$ ), la charge critique est définie par la somme des cations basiques déposés additionnée des cations basiques libérés par altération et de l'azote fixé dans le sol, moins une valeur d'alcalinité admissible.

Toutefois, on ne peut simplement comme dans le cas du sol négliger la fixation d'azote ( $\text{N}_{\text{i}}$ ) quel que soit le processus en cause (fixation, dénitrification ?) car l'expérience montre que le drainage d'azote dans les ruisseaux est généralement très inférieur à l'apport diminué de l'immobilisation. Ainsi, on ne peut considérer de la même manière l'azote qui est retenu et le soufre supposé traverser les écosystèmes "tempérés froids" sans être retenu. Le manque de données quantifiées et généralisables sur ce phénomène conduit à prendre en compte une valeur de  $\text{N}_{\text{i}}$ , variable en fonction des études de cas ponctuelles dans les écosystèmes concernés.

$$\text{CC (Acidité réelle)} = \text{N}_{\text{i}} + \text{Cat}_{\text{w}} - \text{Alc}_{\text{acc}} \quad (24)$$

Une méthode originale a été développée en Norvège (Henriksen *et al.*, 1988) et appliquée dans les pays d'Europe du Nord pour évaluer le flux de cations basiques libéré "naturellement" par altération. Elle repose sur l'hypothèse que la différence entre le flux de cations basiques drainé dans le ruisseau actuellement (t) par rapport à celui qui serait drainé en l'absence d'apports acides à l'origine (o) est directement proportionnelle à la différence entre le niveau actuel des apports de soufre par rapport à la teneur en cations basiques hors pollution. Ceci conduit à :

$$\text{Cat}_0 - \text{Cat}_1 = -F \cdot (\text{SO}_4^- - \text{SO}_4^0) \quad (25)$$

Le facteur F est variable en fonction de l'environnement géologique et climatique de la zone étudiée et doit être déterminé empiriquement à partir d'inventaires portant sur la composition de lacs et rivières de la région en question ou en utilisant des suivis chimiques à long terme. On peut alors déterminer grâce à cette équation le flux de cations drainé hors pollution, lequel est supposé égal au flux de cations provenant des processus d'altération diminué de l'immobilisation.

Cette méthode dite du Steady State Water Chemistry (SSWC, méthode de niveau 1), est toutefois délicate à appliquer car elle suppose connue la composition en cations des eaux de surface au temps 0 (hors pollution). Elle nécessite par ailleurs de nombreuses données d'analyses chimiques sur les ruisseaux, lesquelles n'existent pas toujours.

### 1523. Charge acide intégrée

Kuilenstierna et Chadwick (1989) du SEI (Stockholm Environment Institute) ont mis au point une méthode de cartographie de la sensibilité des écosystèmes aux dépôts acides intégrant avec une pondération empirique la nature des roches, celle des sols, le type de couverture végétale ainsi que le climat. La représentation des charges critiques associées diffère de la précédente par le fait qu'elle traduit clairement que les zones élevées avec des sols acides dérivés de roches pauvres en minéraux altérables et soumises à une forte pluviométrie sont très sensibles. Ceci semble logique mais n'apparaît pas clairement sur les cartes établies en utilisant le modèle précédent, pour lequel la charge critique augmente avec la pluviométrie (Hettelingh *et al.*, 1991). La méthode du SEI, dite de niveau 0, offre donc une bonne représentation de la répartition des zones sensibles. En revanche, les charges de protons admises paraissent basses si on les compare avec les charges critiques cartographiées par le RIVM et calculées selon les méthodes du bilan de masse, et traduisent surtout le choix de faibles taux d'altération potentiel des sols établis d'après des valeurs de la littérature (Norton, 1980 ; Kinniburgh et Edmunds, 1986 ; Lucas et Cowell, 1984, in Hettelingh *et al.*, 1991).

### 153. Résultats obtenus en Europe : analyse, ajustements effectués, limites

Le groupe de travail sur les charges critiques est issu des travaux de Nilsson présenté au Nordic Council of Ministers en 1986. Une première réunion d'experts a eu lieu en 1988 à Skokloster (Nilsson et Grennfelt, 1988), puis à Lokeberg en 1992, en ce qui concerne les charges critiques azotées (Grennfelt et Thörnelöf, 1992). Parallèlement, dès 1989, un programme "charges critiques" a été créé au sein du groupe de travail sur les effets de la convention de Genève. Tous les deux ans, le RIVM (*National Institute of Public Health and Environment*, en Hollande) chargé de la cartographie des charges critiques à l'échelle européenne, publie un rapport sur l'état des travaux en la matière (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1995 ; Posch *et al.*, 1997). Les résultats présentés ici sont issus de ces rapports de synthèse auxquels on peut se reporter pour de plus amples informations.

Les travaux du groupe de travail pour la cartographie des charges critiques acides et azotées en vue de la réduction des émissions atmosphériques ont débuté en 1990. Il s'agissait d'utiliser les valeurs de charges critiques comme critère d'approche pour définir les stratégies de réduction des émissions atmosphériques vis-à-vis des écosystèmes sensibles, tout en prenant en compte les coûts nationaux de ces réductions. Ainsi des objectifs de réduction progressifs ont été mis en place pour diminuer les effets et rester dans des coûts économiques acceptables en particulier en ce qui concerne les investissements industriels des différents pays.

Les méthodes appliquées ont d'abord été testées, puis les premières cartes pour l'ensemble de l'Europe ont été élaborées. Elles dérivent des étapes suivantes :

- ces 25 pays d'Europe où les données requises sur les sols sont disponibles sont invités à soumettre une cartographie des charges critiques pour l'acidité et le soufre issue de leurs propres données,
- progressivement, la plupart des pays ont proposé une cartographie nationale (13 en 1991, 15 en 1993, 16 en 1995, 20 en 1997), dont la France à partir de 1995 ; pour les autres pays, les cartes ont été élaborées en utilisant les données disponibles sur les sols forestiers en Europe,
- différentes méthodes de calcul des charges critiques ont été appliquées, mais la majorité des cartes nationales ont été produites d'emblée avec la méthode du SSMB présentée précédemment,

- dans une version simplifiée en vue de laisser la possibilité à la plupart des pays de réaliser ces calculs,
- toutes les données de charges critiques ont été agrégées à l'échelle de l'Europe sur une grille EMEP à la maille de 150 km x 150 km, selon une distribution cumulative des charges critiques pour chaque maille EMEP,
  - les cartes européennes présentent les valeurs du 5<sup>ème</sup> percentile et la médiane des valeurs de charges critiques pour H, S et N. Le 5<sup>ème</sup> percentile correspond à la limite supérieure de la classe de charge critique couvrant 5 % de la surface d'une maille EMEP. Ce système conduit ainsi à assurer une protection de 95 % des surfaces de chacune des mailles, ce qui a été jugé acceptable après comparaison avec le 1<sup>er</sup> percentile,
  - 5 classes de charges critiques sont définies : 0 - 200, 200 - 500, 500 - 1000, 1000 - 2000 eq/ha.an ; vis-à-vis de ces classes les pays d'Europe du Nord sont apparus comme les plus sensibles, suivis de ceux d'Europe centrale, la France et les pays du Sud de l'Europe étant plus marginalement affectés,
  - la carte européenne des charges critiques produite par cette méthode a été comparée avec la carte de sensibilité relative du SEI (Stockholm Environment Institute) utilisée antérieurement à 1990 pour la réduction des émissions atmosphériques de soufre ; il a été montré que si les valeurs des deux cartes étaient correctement ajustées pour la Scandinavie, elles différaient assez significativement pour une bonne partie de la France et des pays du Sud de l'Europe,
  - enfin, les dépôts atmosphériques actuels sont superposés aux charges critiques calculées afin de définir les secteurs géographiques où ceux-ci sont excédentaires (définition des "exceedances"). L'Europe centrale, du fait de son activité industrielle basée sur l'utilisation des centrales à charbon, est apparue comme la plus affectée par ces excès de pollution atmosphérique en regard des possibilités de neutralisation des écosystèmes. Elle est suivie des pays d'Europe du Nord, la France et les pays du Sud de l'Europe étant plus marginalement concernés.

Outre les charges critiques pour l'acidité, le soufre et l'azote acidifiant, les charges critiques pour l'azote eutrophisant ont été calculées à partir de 1992 (Downing *et al.*, 1993). Pour ces calculs, comme pour ceux concernant l'acidité, une mise à jour en fonction des dernières données acquises est donc réalisée tous les 2 ans. Le souci est bien ici de produire les cartes les mieux fondées sur la base de l'état actuel des connaissances. Les résultats et la validité des cartes sont donc améliorés en permanence.

A partir de 1995, en plus des effets sur les sols forestiers et les eaux de surface (lacs et ruisseaux), les effets directs des concentrations de polluants atmosphériques sur la végétation et la santé humaine ont été inclus dans les protocoles de réduction des émissions. Ainsi, le concept de charges critiques est alors étendu à d'autres polluants : ozone (Kirchner *et al.*, 1995), composés organiques volatiles, métaux lourds et polluants organiques persistants (de Vries et Bakker, 1995). On passe alors à l'idée de limites critiques multiples. En outre, les cartes préparatoires gagnent en précision et utilisent une grille EMEP au pas de 50 km.

Enfin, en 1997, apparaissent les premières cartes de charges critiques vis-à-vis de l'ozone et le fait que l'Organisation Mondiale de la Santé incorpore les résultats des calculs de charges critiques pour mettre à jour ses lignes guides à propos de la qualité de l'air (Hettelingh *et al.*, 1997). Enfin, ce sont surtout les caractéristiques et la variabilité des données fournies par les différents pays qui sont analysées (Hettelingh et Posch, 1997). Les principales incertitudes des calculs de charges critiques semblent reliées essentiellement à cette variabilité. Il est par ailleurs montré que le calcul des charges critiques est fortement corrélé à la libération nette des cations basiques par altération. Par ailleurs, l'influence du rapport Al/BC augmente d'autant plus que l'apport net de cations basiques est faible, ce qui est le cas dominant en Europe du Nord. Ce critère semble de moindre importance pour le reste de l'Europe, pour laquelle l'alcalinité drainable admissible peut être considérée comme nulle.

A cet égard, le cas de la France est particulier, puisque les zones de montagnes se rapprochent des conditions de l'Europe du Nord ; c'est moins le cas pour les autres surfaces de plaine. Les calculs ont donc été réalisés selon les deux options dans tous les cas, avec ou sans prise en compte du rapport Al/BC.

#### 154. Perspectives à court et moyen terme

Aujourd'hui, les orientations principales concernant les charges critiques sont principalement de trois ordres :

- l'acquisition de données nécessaires à des calculs précis par les pays contributeurs,
- l'examen des incertitudes sur les calculs et des différences constatées entre pays voisins par le RIVM,
- la mise en oeuvre de calculs de charges critiques notamment pour les métaux lourds à l'échelle de l'Europe.

Les valeurs de charges critiques ont pu être établies relativement précisément dès l'origine par les pays d'Europe du Nord (Suède, Finlande, Danemark, Pays-Bas surtout) où de très nombreuses données originales étaient disponibles pour les calculs. D'autres pays ont utilisé des atlas nationaux très documentés, essentiellement sur la base de classe de valeurs par points quadrats (dont Royaume Uni, Allemagne, Autriche). Enfin, dans d'autres pays, des données originales en moindre nombre, mais correctement calibrées, ont été utilisées et extrapolées (dont Suisse, Tchécoslovaquie, Espagne ou France).

Pour les autres pays contributeurs du programme charges critiques en Europe, l'effort porte actuellement sur l'acquisition des données permettant les calculs les plus précis possibles à l'aide des modèles existants, en particulier PROFILE (Kurz *et al.*, 1998a), et SMART (Kurz *et al.*, 1998b) ou MAGIC (Cosby *et al.*, 1985) pour les modèles dynamiques. En effet, actuellement, d'autres programmes européens permettent de combler progressivement les manques de données, notamment des programmes internationaux concertés (PIC) parallèles au programme "Charges critiques" menés dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution de l'Air à longue distance. Il s'agit entre autres du PIC "Forêts" concernant la surveillance de l'état de santé des forêts (réseau dit CEE, en France), du PIC "Surveillance intégrée des écosystèmes" (en partie assuré en France par le réseau RENECOFOR de la Commission Européenne, DG VI) et du PIC "Eaux de surface". C'est ainsi que notre travail a pu bénéficier des nombreuses données acquises dans le cadre de ces programmes auxquels nous avons également apporté notre contribution.

Les incertitudes portant sur les calculs de charges critiques d'acidité conduisent actuellement à évaluer les procédures de calcul réalisés pour certains écosystèmes en Europe qui conduiraient à exclure des stratégies pour la réduction des émissions 25 mailles de la grille EMEP. Il s'agit des écosystèmes parmi les plus sensibles dont, entre autres, les lacs du Sud de la Norvège. Henriksen (1998) montre que la distribution des charges critiques dans les 6 mailles EMEP concernant ce pays est légèrement surestimée. En réalité, les charges critiques sont encore plus basses que ce que montrent les cartes européennes et l'auteur conclut que, de ce fait, on ne peut justifier aucune exclusion d'un écosystème quel qu'il soit dans les secteurs expertisés.

Enfin, ces dernières années, une méthode de calcul des charges critiques vis-à-vis des éléments traces métalliques a été proposée (de Vries et Bakker, 1995). En effet, si de tels éléments peuvent être contenus dans l'atmosphère *via* le transport de polluants à longue ou à courte distance, on ne connaît pas leur charge critique dans le milieu naturel. On suppose néanmoins *a priori* que les écosystèmes terrestres et aquatiques ont une capacité tampon limitée vis-à-vis des pollutions en métaux lourds, bien que cette capacité n'ait pas encore été déterminée pour des métaux *a priori* toxiques comme le plomb, le cadmium ou le mercure par exemple. Une méthode similaire à celle des charges critiques d'acidité a donc tout d'abord été proposée. Toutefois, l'hypothèse d'un état stationnaire n'étant pas la plus adaptée à ces calculs, c'est vers la construction d'un modèle dynamique que la recherche s'oriente actuellement. En effet, il est ici nécessaire de prendre en compte des temps d'accumulation dans les sols de plusieurs dizaines d'années d'une part, et des phénomènes de complexation dans les solutions de sols d'autre part.

A l'heure actuelle, par défaut d'existence d'un tel modèle, la plupart des recherches privilégient une approche empirique basée sur la sensibilité des différents écosystèmes selon les facteurs environnementaux, et en particulier les paramètres physico-chimiques du sol qui influencent la mobilité des éléments traces métalliques. Cependant, une connaissance des processus importants relatifs au comportement géochimique dans les milieux naturels (sol, solutions, particules en suspension et sédiments des cours d'eau...) est encore nécessaire. De très nombreuses données de base restent à renseigner : rôle des types de matières organiques, des argiles, des oxydes métalliques, détermination de coefficients d'adsorption... par type de sol et par métal. Un travail de fond préalable important reste donc encore nécessaire pour l'établissement d'un modèle empirique. Une contribution est actuellement en cours en France sur le sujet (Février, 1999, thèse à paraître).

## CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les principes théoriques et les principaux résultats des recherches sur l'acidification en vue d'une utilisation appliquée dans le cadre des charges critiques ont été présentés. Nous avons tout d'abord évoqué les effets des retombées atmosphériques à courte et longue distance sur les écosystèmes, en particulier aquatiques et forestiers. La baisse de la qualité des eaux de surface corrélée à l'augmentation des dépôts atmosphériques a d'abord été constatée pour les lacs en Scandinavie. Ce constat a été relié à des sols très superficiels issus de substrats cristallins faiblement altérables et pauvres en cations basiques, des précipitations progressivement acidifiées par l'activité industrielle provenant du transport à longue distance de polluants issus de pays d'Europe plus au Sud et à l'Est. Les conséquences biologiques de l'acidification ont d'abord été observées sur la croissance des plantes. Ainsi, en France, le dépérissement forestier a été attribué en partie à la pollution atmosphérique acide (Bonneau, 1991 ; Landmann, 1991). D'autres causes ont pu aussi être identifiées : le déficit hydrique pour le sapin (Becker, 1989 ; Becker *et al.*, 1995) ou les choix de sylviculture conduisant à la substitution d'une essence feuillue par une essence résineuse dans des conditions déjà sensibles à l'acidification (Nys et Ranger, 1985 ; Nys, 1987) ou encore l'occupation agricole passée des surfaces forestières (Koerner, 1994 ; Koerner *et al.*, 1997). Il est maintenant admis que les apports atmosphériques acides sont l'une des causes principales de l'acidification des sols et des carences nutritionnelles qui ont pu être associées au dépérissement.

Ensuite, l'acidification des sols et des eaux de surface ainsi que les modélisations qui ont pu en être dérivées ont été étudiées. La neutralisation de l'acidification des sols est essentiellement assurée par le pouvoir tampon des sols et des roches, soit sa capacité à libérer des cations basiques. C'est ce qui permet l'altération des minéraux. Ainsi, dans les peuplements forestiers, la production interne d'acidité liée à la croissance forestière et les apports atmosphériques externes entraînent des pertes de cations basiques (BC), puis la mise en solution de l'aluminium dès que le pH est inférieur à 5,0. Le complexe adsorbant se désature, puis la part des ions  $H^+$  et  $Al^{3+}$  augmente au détriment de celle des cations basiques, ce qui semble néfaste à la croissance du système racinaire de la plupart des végétaux (Thornton *et al.*, 1986, 1989 ; Kruger et Sucoff, 1989). Pour cette raison, le rapport Al/BC a été utilisé comme indicateur de toxicité vis-à-vis de la croissance racinaire de nombreuses essences forestières.

A partir des compositions minéralogiques des horizons de sols et de la roche, du dépôt atmosphérique, de la pluviométrie et du drainage annuel, le modèle PROFILE permet de reconstituer les quantités de cations issues de l'altération des minéraux, les prélèvements par la biomasse et la composition des eaux du sol et du ruisseau correspondant. Ce modèle a été testé et calibré à partir de données issues de nombreux écosystèmes de différents pays (Sverdrup et Warfvinge, 1993). Il est très largement utilisé en Europe. Il suppose que le bilan entrées-sorties des cations alcalins et alcalino-terreux, du soufre et de l'azote est équilibré. Il vise à calculer, pour un sol donné, la charge de polluants qui limitera les concentrations en Al,  $H^+$  ou l'alcalinité ou les rapports Al/Ca (ou Al/BC, BC = Ca+Mg+K) à des valeurs inférieures aux seuils à partir desquels des effets néfastes risquent d'apparaître sur les écosystèmes.

Enfin, une revue des travaux portant sur la notion de charges critiques a été effectuée. Les méthodes de bilan des masses (Steady State Mass Balance, SSMB, pour les sols, Steady State Water Chemistry, SSWC, pour les eaux de surface) utilisées dans la suite de ce travail ont été plus particulièrement présentées. Pour effectuer les calculs à l'aide de ces méthodes, des valeurs d'altération et de drainage sont requises (plus accessoirement des mesures de dépôt atmosphérique et l'estimation des prélèvements par la biomasse). Ces calculs peuvent ensuite être cartographiés selon différentes méthodes dont la coordination est assurée en Europe par le RIVM.

## CHAPITRE 2

### LES FACTEURS DE L'ACIDIFICATION. LES ZONES SENSIBLES EN FRANCE

<i>Résumé</i>	34
<b>21. Approche proposée pour le diagnostic de l'acidification</b>	35
211. Principe général de la méthode	35
2111. Présentation générale	
2112. Les agents de l'acidification : le dépôt atmosphérique et la végétation	
2113. Le réacteur : les roches, leurs altérites et les sols	
2114. Les récepteurs et les indicateurs de l'acidification	
212. Méthode utilisée pour la stratification des zones actuelles sensibles en France	37
<b>22. Les eaux de surface, indicateur et intégrateur de l'état des écosystèmes : l'exemple des Vosges</b>	38
221. Matériels et méthodes	38
2211. Préalables	
2212. Données disponibles	
2213. Méthodes mises en oeuvre	
222. Etendue de l'acidité des eaux de surface et relations avec les facteurs de l'environnement	40
2221. Le pH des ruisseaux des Vosges	
2222. Alcalinité et pouvoir tampon des ruisseaux	
2223. Types de roches et pouvoir tampon des ruisseaux	
223. Hiérarchisation des facteurs de répartition des sensibilités à l'acidification	45
2231. Aperçu des secteurs sensibles du massif vosgien	
2232. Classement géologique et géochimique des roches. Conséquences pour les sols.	
2233. Relations entre les types de roches et le pouvoir tampon des eaux de surface	
2234. Influence des formations superficielles et de la végétation sur la sensibilité à l'acidification des eaux de surface	
2235. Rôle de la pluviométrie et des dépôts atmosphériques acides	
224. Sensibilités actuelles à la pollution atmosphérique acide des ensembles altérites-sols-roches dans les Vosges	53
225. Possibilités et limites de l'étude des ruisseaux vosgiens	56
<b>23. Extension à l'ensemble du territoire français</b>	57
231. Typologie des écosystèmes pour l'ensemble de la France	57
2311. Méthode	
2312. Résultats obtenus	
232. Validation de la typologie de sensibilité à l'acidification	62
2321. pH et taux de saturation des sols des placettes des réseaux CEE et RENECOFOR	
2322. Acidité des pluies, des pluviolessivats et des solutions de sols des placettes du sous-réseau CATAENAT	
<b>Conclusions</b>	65

## RESUME

Dans ce second chapitre, nous passons en revue les différents facteurs de l'acidification : le dépôt atmosphérique, le type de végétation, la nature du *continuum* sol-altérite-roche. Leurs importances respectives y sont discutées. Ainsi, notre approche est présentée selon quatre ensembles définis comme suit (Dambrine *et al.*, 1993 ; Party *et al.*, 1993) :

- les *agents* de l'acidification, à savoir le dépôt atmosphérique et les effets des cycles biogéochimiques (prélèvements d'éléments minéraux, retour au sol d'éléments acidifiants),
- le *réacteur* sur lequel agissent ces agents, c'est-à-dire le couple sol-altérite, produit de l'évolution de la roche en fonction de la végétation et du climat dans une station donnée,
- les *récepteurs* de l'écosystème, essentiellement les ruisseaux et la végétation (forêt ou prairie),
- les *indicateurs* de dysfonctionnement des écosystèmes, soit l'acidification des eaux de surface, soit l'état de santé des forêts (dépérissement forestier) ou bien encore le déséquilibre (voire la disparition) des populations animales des ruisseaux (poissons ou invertébrés).

Un schéma méthodologique a été mis au point avec les données acquises dans le massif des Vosges pour les sols forestiers et les eaux de surface sur les bassins versants ou les stations de référence disponibles. Pour les eaux de surface, qui servent ici de base à notre approche, parmi près de 800 bassins versants inventoriés, 19 % présentent une alcalinité inférieure à 30 meq.l<sup>-1</sup>. Les ruisseaux acides (7,5 %) se trouvent essentiellement sur les grès vosgiens (5 %) dans le Nord-Ouest du massif et sur les granites acides (2,5 %) dans la partie centrale.

Les ruisseaux sensibles à l'acidification ont ensuite été mis en relation avec les principaux facteurs de l'environnement. Par exemple, dans certains cas, nous avons pu montrer que certaines formations superficielles d'origine glaciaire peuvent avoir une influence, positive ou négative, sur le pouvoir tampon des ruisseaux. Différentes combinaisons de données environnementales ont été testées pour obtenir une typologie des situations sensibles à l'acidification. Des lois d'extrapolation ont été définies.

Ensuite, pour l'ensemble du territoire français, une hiérarchie des zones *a priori* sensibles à l'acidification a été dérivée des données cartographiques disponibles à petite échelle dans des atlas (1/5000 000), à savoir : les roches et les eaux de surface associées, les sols et les formations superficielles, la couverture végétale (forêts, prairies, en particulier).

Ceci avait aussi pour objectif de réduire le travail de calibration et de validation à des études de cas représentatifs des différents types d'écosystèmes français (stations, petits bassins versants et massifs montagneux). Les résultats existants dans la littérature, pour les eaux et pour les sols du territoire français, ont aussi été considérés. Ils ont fait l'objet d'une revue la plus exhaustive possible

## INTRODUCTION

Au regard des principes dégagés dans le premier chapitre à propos des mécanismes de l'acidification concernant les sols et les eaux de surface, l'objectif de ce second chapitre est de présenter l'approche que nous avons développée pour le diagnostic de la sensibilité à l'acidification des écosystèmes du territoire français.

Cette approche est présentée sur un exemple régional, celui des Vosges. Les eaux de surface prélevées sur de petits bassins versants occupent une position centrale dans ce diagnostic. Leur composition chimique reflète les mécanismes ayant lieu à l'échelle du bassin versant. Sur roches silicatées, ces eaux de surface peuvent être considérées comme un intégrateur de l'état d'acidification des écosystèmes. En particulier, des paramètres tels que le pH et l'alcalinité permettent de mettre en évidence les relations existant entre le pouvoir tampon des ruisseaux et les autres paramètres de l'environnement, à savoir la nature de la roche, le type de sol et le type de végétation. La teneur en cations basiques des roches est utilisée pour classer les roches d'un point de vue géochimique, mais aussi pour en déduire l'évolution pédogénétique des sols et établir une correspondance avec le pouvoir tampon des eaux de surface. Ceci permet alors de hiérarchiser les différents écosystèmes vis-à-vis de leur sensibilité à l'acidification et de définir les facteurs de l'environnement susceptibles d'influencer cette sensibilité.

Cette méthode, appliquée dans les Vosges, est ensuite étendue au territoire français en vue d'établir une première typologie qui puisse servir d'une part, à hiérarchiser les facteurs de l'environnement à prendre en compte dans l'étude de la sensibilité à l'acidification et, d'autre part, à réaliser des choix de bassins versants et de stations de référence pour une étude plus approfondie de régions sensibles où les données de base font encore défaut.

Ainsi, dans ce chapitre, nous évoquerons brièvement les principes de la méthode utilisée pour notre approche des milieux sensibles à l'acidification. Ensuite, nous présenterons une application de cette méthode dans les Vosges et les résultats qui y ont été obtenus. Enfin, en vue d'évaluer les types de milieux à prendre en compte sur le territoire français, nous présenterons une première typologie des écosystèmes français sensibles à l'acidification.

## 21. APPROCHE PROPOSEE POUR LE DIAGNOSTIC DE L'ACIDIFICATION

### 211. Principe général de la méthode

#### 2111. Présentation générale du schéma théorique de l'approche utilisée

Dans les écosystèmes naturels terrestres, les sources principales d'acidification correspondent au dépôt atmosphérique acide et à la croissance forestière. Ces 2 phénomènes apportent au sol une charge acide non négligeable. Les protons apportés au sol peuvent être neutralisés d'abord par le complexe argilo-humique du sol, ensuite par l'altérite issue de la roche et finalement par la roche elle-même. Plusieurs processus peuvent être mis en jeu :

- la libération de cations basiques et d'aluminium en solution soit par échange d'ions, soit par altération des minéraux primaires ou secondaires,
- l'insolubilisation d'anions, soit par immobilisation de soufre et d'azote dans le sol, soit par dénitrification.

La difficulté essentielle réside dans l'évaluation du taux d'altération des minéraux, celui-ci n'étant pas directement mesurable *in situ*.

Les précipitations atmosphériques sont un vecteur important de protons vers l'écosystème. Entre deux événements pluvieux, elles se chargent d'éléments en suspension dans l'air (dépôt humide) ou déposés sur la végétation sous forme de poussières (dépôts secs) et de précipitations occultes (brouillards) et constituent des dépôts acides. Leur importance dans les processus d'acidification de l'écosystème est donc à prendre en compte. La neutralisation de l'acidification par un écosystème dépend de la capacité de son pouvoir tampon, c'est-à-dire de la richesse en cations  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  du sol et de la roche. Pour

évaluer cette capacité, il est nécessaire de procéder à une analyse des interactions en jeu dans et entre les différents compartiments de l'écosystème, à savoir les roches et leurs altérites, les sols, la végétation (notamment sa structure en tant que capteur d'aérosols et son âge), les eaux de surface et les conditions climatiques du dépôt atmosphérique. L'acidification d'un écosystème est le résultat d'un processus à long terme.

Ainsi, nous analyserons le phénomène de l'acidification en distinguant (Fig. 11),

- les **agents**, à savoir le dépôt atmosphérique et les effets du cycle de la production végétale (prélèvements d'éléments minéraux, retour au sol d'éléments acidifiants),
- le **réacteur** sur lequel agissent ces agents, c'est à dire le couple sol/altérite, produit de l'évolution de la roche, en fonction de la végétation et du climat pour une station donnée,
- les **récepteurs** de l'écosystème, essentiellement les ruisseaux et la couverture végétale (forestière ou prairiale),
- les **indicateurs** de dysfonctionnement des écosystèmes, soit l'acidification des eaux de surface, l'état de santé des forêts (déperissement forestier) ou bien encore le déséquilibre des populations animales des ruisseaux (poissons ou invertébrés) lié à l'acidification des eaux.

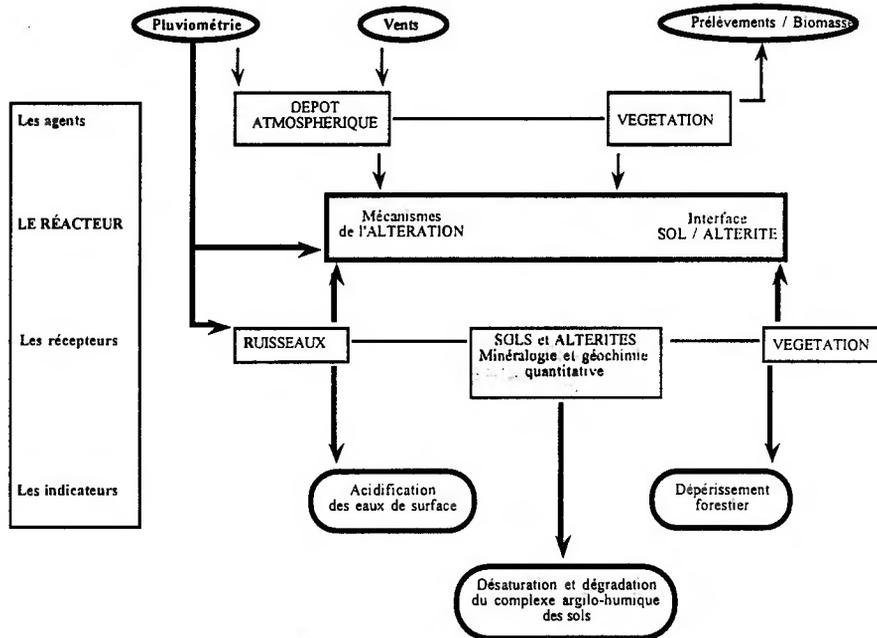


Figure 11. Agents, récepteurs et indicateurs de l'acidification des écosystèmes (Party *et al.*, 1993)

### 2112. Les agents de l'acidification : le dépôt atmosphérique et la végétation

Les mesures de dépôt atmosphérique réalisées en France pendant plusieurs années successives ont montré quelques enseignements importants (Probst *et al.*, 1990 ; Ulrich et Williot, 1993 ; Dambrine *et al.*, 1995b) :

- le dépôt total annuel varie principalement en relation avec la hauteur des précipitations annuelles,
- l'importance du dépôt humide par rapport au dépôt total (dépôt humide + dépôt sec) est en relation avec le type de peuplement forestier,
- un gradient de concentration croissant des pluies est observé avec l'altitude et l'orientation vis-à-vis des flux de polluants.

Le type de végétation a aussi un effet sur le dépôt d'éléments. Ainsi, le dépôt en provenance de l'atmosphère est plus élevé sous les conifères que sous les feuillus, et d'autant plus que les peuplements sont plus âgés. Enfin, la répartition géographique des dépôts présente, sur le territoire français, une variabilité spatiale qui répond aux grandes lois suivantes :

- les dépôts de polluants atmosphériques acides les plus élevés concernent essentiellement le Nord-Est de la France,
- les dépôts périodiques de poussières sahariennes dans le Sud de la France améliorent temporairement les capacités de neutralisation des écosystèmes qui les reçoivent,
- enfin, dans une région donnée la variabilité spatiale des dépôts peut être aussi importante qu'entre régions différentes.

### 2113. Le réacteur : les roches, leurs altérites et les sols

La composition chimique des eaux de surface et des solutions de sol dépend des caractéristiques physiques et chimiques du profil de sol traversé et des roches drainées. Comme nous l'avons vu, les processus prépondérants sont l'altération, responsable de la transformation des minéraux primaires des roches et des sols en minéraux argileux secondaires, et les échanges entre protons et cations divalents dans l'altérite. Lorsque les sols et la roche altérée ne parviennent plus à neutraliser l'acidité apportée par les eaux de pluie, l'alcalinité des eaux de drainage décroît ainsi que les réserves en cations basiques, entraînant en particulier des carences pour la végétation (Thornton *et al.*, 1986a et b, 1989 ; Sverdrup et Warfvinge, 1993).

Dans le but d'évaluer les charges critiques d'acidité, ce paramètre est important à prendre en compte ainsi que le drainage profond et la productivité forestière. C'est la raison pour laquelle il occupe une position centrale dans l'approche développée ici.

### 2114. Les récepteurs et les indicateurs de l'acidification

Les récepteurs les plus sensibles à l'acidification correspondent principalement aux eaux de surface et aux sols situés sous forêts, éventuellement sous prairies. Ces ensembles peuvent être utilisés comme indicateurs, en particulier sur les surfaces situées hors de toute pollution anthropique locale, pour suivre les effets sur :

- l'acidification des eaux de surface à l'amont du cycle de l'eau,
- la dégradation et la désaturation du complexe argilo-humique des sols forestiers,
- les manifestations du dépérissement forestier.

La forêt française est l'une des plus vastes d'Europe (environ 14,4 millions d'hectares), juste après celle des pays nordiques (Suède, Finlande, Norvège) et devant celles d'Allemagne et d'Espagne. Elle présente en outre l'une des plus grandes diversités bioclimatiques (zones méditerranéenne, atlantique, subatlantique, subcontinentale et montagnarde).

Les forêts de montagne ont été plus spécialement considérées car elles sont les plus proches des conditions "naturelles" et l'identification de petits bassins versants est assez aisée. Ceci permet d'isoler facilement des ruisseaux et des lacs en milieu *a priori* peu pollué et d'observer des sols où l'influence anthropique est uniquement d'origine atmosphérique. Ces forêts montagnardes concernent près de la moitié de la forêt française et sont soumises à des conditions de croissance spécifiques. En effet, elles se développent sous un climat plutôt froid et humide, sur des roches ou des formations superficielles acides et des sols désaturés, enrichis en aluminium ou hydromorphes, et comportent majoritairement des conifères (en moyenne 55 % dans les régions montagneuses, contre 35 % pour l'ensemble de la forêt française, Landmann et Bonneau, 1995). Les essences qui la composent sont principalement le sapin pectiné (*Abies alba* Mill.), l'épicéa (*Picea abies* Karst) et le hêtre (*Fagus sylvatica* L.). Ces forêts ont par ailleurs fait l'objet d'un suivi dans un objectif de surveillance de la santé des forêts depuis environ 15 ans.

Enfin, les forêts de montagne couvrent en France une partie des ensembles géologiques développés de façon importante dans toute l'Europe, d'une part, une partie du vieux socle hercynien tels le Massif Armoricain, le Massif Central, les Vosges et les Ardennes, d'autre part une partie des massifs plus récents comme les Alpes, le Jura et les Pyrénées.

## 212. Méthode utilisée pour la stratification des zones actuelles sensibles en France

Dans l'objectif d'établir les charges critiques d'acidité pour le territoire français, plusieurs étapes ont été mises en oeuvre :

- une prospection préalable a été réalisée dans les Vosges, région sensible à l'acidification déjà bien étudiée et pour laquelle un grand nombre de paramètres environnementaux sont bien renseignés, en vue de mesurer l'étendue de l'acidité dans ce massif et de mettre en évidence les relations existant entre les paramètres environnementaux en cause,
- une typologie d'écosystèmes sensibles a été établie à partir des données collectées dans les Vosges sur les grès, les gneiss, les granites et d'autres matériaux, par exemple d'origine volcanique,
- une hiérarchie de sensibilité à l'acidification des différentes régions françaises a été élaborée selon les principaux substrats géologiques, en prenant en compte les autres paramètres environnementaux significatifs (types de formation superficielle ou de végétation par exemple),
- des lois de distribution des paramètres importants nécessaires à une spatialisation régionale et une extrapolation à la France entière ont été définies.

Ces étapes successives permettent de prendre en compte la plupart des écosystèmes français sensibles à l'acidification et leurs spécificités. Une analyse combinée des couvertures morphologique, géologique, pédologique et éventuellement phytoécologique permet d'identifier et de disposer d'un classement des grands cas types. Cette dernière étape permettra par la suite de choisir, à l'intérieur de ces ensembles des bassins versants types pour une analyse plus détaillée.

## 22. LES EAUX DE SURFACE, ELEMENT INDICATEUR ET INTEGRATEUR DE L'ETAT DES ECOSYSTEMES : L'EXEMPLE DES VOSGES

### 221. Matériels et méthodes

#### 2211. Préalables

L'étude de l'acidification des eaux de surface a d'abord été retenue pour différentes raisons :

- deux paramètres permettent de caractériser le pouvoir tampon des eaux de surface, le pH et l'alcalinité. Leur mesure est relativement simple et rapide,
- des prospections peuvent être réalisées en quelques jours sur plusieurs centaines de points, limitant ainsi les variations de conditions environnementales lors du prélèvement,
- la qualité chimique des eaux de surface prélevées à l'exutoire d'un bassin versant correspond à la résultante du fonctionnement de l'ensemble de l'écosystème qu'elles drainent ; ainsi, les relations existant entre les caractéristiques des eaux de surface et la morphologie du bassin, les matériaux géologiques, les formations superficielles, les sols ou la végétation qui le composent peuvent être mises en évidence.

Dans le massif des Vosges, de nombreuses données sont disponibles tant sur la composition chimique des eaux de surface que sur les autres paramètres environnementaux. Par ailleurs, son exposition à des dépôts atmosphériques acides, sa diversité géologique et la présence de matériaux sensibles à l'acidification en faisait une région d'étude pilote pour comprendre et extrapoler les effets des précipitations atmosphériques acides sur différents types d'écosystèmes. Dans cet objectif, nous avons procédé à :

1. une stratification du milieu pour définir les relations entre les principaux compartiments des écosystèmes (végétation, sol, roche-mère, eaux de surface) pour l'ensemble du massif vosgien,
2. une étude des évolutions de la qualité chimique des eaux de surface dans le massif vosgien, en renouvelant au printemps et à l'automne 1992 une campagne de prélèvements d'eaux de surface sur un réseau de quelques bassins versants déjà étudiés en 1988-1989 (Probst *et al.*, 1990a, b) en vue de mettre en évidence l'évolution de l'acidification de ces eaux,
3. une extension des mesures à l'ensemble du massif de façon à avoir une représentativité aussi exhaustive que possible des eaux de ruisseaux de très nombreux bassins versants des Vosges non susceptibles d'être atteints par une pollution autre qu'atmosphérique, à l'aide d'observations et de mesures du pH et de l'alcalinité,
4. une combinaison des différentes données en vue de définir une typologie des grands types

d'écosystèmes qui permette ensuite un choix de bassins versants types pour caractériser de façon plus détaillée les relations entre paramètres environnementaux qui influent sur l'évolution de l'acidification.

### 2212. Données disponibles

Les données nécessaires à l'approche de la sensibilité à l'acidification des écosystèmes des Vosges sont bien renseignées pour les roches, les eaux de surface et la végétation. En revanche, elles restent plus partielles pour les sols et le dépôt atmosphérique.

Concernant la géologie, nous avons utilisé les cartes à 1/50 000 (BRGM) et les études menées sur la géochimie des roches et des altérations en milieu silicaté (Perriaux, 1961 ; Von Eller, 1962, 1964 à 1969 ; Hameurt, 1967 ; Stussi, 1967 ; Gagny, 1968 ; de la Roche, 1964, 1968, de la Roche et Leterrier, 1973 ; Saavedra *et al.*, 1973 ; Coulon *et al.*, 1975 ; Fluck, 1980, 1983 ; Fluck *et al.*, 1987, 1991 ; Mansuy, 1992 ; ...). Par ailleurs, la banque de données informatisée concernant la chimie et la minéralogie des roches des Vosges du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG/CNRS) de Nancy a été consultée. On y recense plus de 1500 analyses de roches pour l'ensemble du massif. Pour la géochimie des eaux de surface, de nombreux travaux sont disponibles (Tardy, 1969 ; Bourrié, 1978 ; Fritz *et al.*, 1982 ; Probst *et al.*, 1989, 1990, 1995). Ils décrivent les mécanismes fondamentaux du fonctionnement des interfaces eau-roche-altérite en milieu silicaté.

La carte de la végétation de la France à 1/200 000 (Timbal, 1978, 1985 ; Rameau *et al.*, 1991) et les synthèses phytécologiques disponibles (Timbal, 1978 ; Dion, 1985) ont servi de support à l'identification de la nature des peuplements forestiers. Pour l'Alsace, une carte phyto-écologique à 1/100 000 (Gounot *et al.*, 1979) a aussi été consultée. Pour les régimes forestiers, les données de l'Inventaire Forestier National ont pu être exploitées par petite région forestière en ce qui concerne les modes de traitement, de l'âge des peuplements ainsi que les valeurs d'accroissement et de production. Par ailleurs, l'Office National des Forêts gère les parcelles forestières qui lui sont confiées sous Système d'Information Géographique (SIG). Enfin, pour l'état de santé des forêts, le programme DEFORPA (Bonneau, 1985) a permis d'établir une cartographie pondérée du dépérissement forestier sur l'ensemble des Vosges (Landmann et Malka, 1989).

Pour les sols, nous avons consulté les travaux concernant la pédogenèse ou l'altération des sols (Gac, 1968 ; Tardy, 1969 ; Souchier, 1971 ; Lelong et Souchier, 1970 ; Souchier et Lelong, 1970), les résultats disponibles sur les cycles biogéochimiques et les bilans d'éléments minéraux (Bonneau, 1987 ; Bonneau *et al.*, 1991a ; Ranger *et al.*, 1992, 1994, 1995 ; Dambrine *et al.*, 1992 ; Mohamed, 1992) ainsi que la carte des sols à 1/100 000 de St Dié (Bonneau *et al.*, 1979).

Pour ce qui est du climat, plusieurs sources de données ont été utilisées (Shamsi, 1968 ; Cachan, 1974, REKLIP, 1995). L'évaluation des *dépôts atmosphériques* repose sur les mesures systématiques réalisées entre 1989 et 1992 pour 11 postes du réseau DEMENT (Dépôts d'Eléments Minéraux sur les Ecosystèmes Naturels Terrestres) mis en place dans le cadre du programme DEFORPA (Aschan *et al.*, 1991 ; Ghannouchi, 1993 ; Dambrine *et al.*, 1993, 1995).

### 2213. Méthodes mises en œuvre

La démarche mise en œuvre a pour objectif d'une part, d'obtenir des résultats sur la géochimie des eaux de surface pour la plupart des types de bassins versants selon les écosystèmes en présence, et d'autre part, de réaliser une typologie des bassins versants pour choisir des cas spatialement représentatifs de l'ensemble du massif en vue d'une modélisation. Le travail d'identification des écosystèmes vosgiens s'est déroulé en trois étapes :

1. recenser de la façon la plus exhaustive possible les bassins versants des Vosges *a priori* indemnes de pollution autre qu'atmosphérique,
2. prélever des échantillons d'eaux de surface à l'exutoire des bassins versants parmi les plus sensibles à l'acidification après mesure du pH *in situ*, puis doser l'alcalinité en laboratoire,
3. procéder à l'analyse géochimique complète d'échantillons d'eau de ruisseaux d'une sélection de bassins versants basée sur une prospection antérieure de 1988-1989 (Probst *et al.*, 1990), et complétée de nouveaux cas d'études.

#### 1. Recensement des bassins versants

Compte tenu de la surface du massif Vosgien (environ 6 000 km<sup>2</sup>), nous avons identifié les bassins

versants à l'aide des cartes topographiques IGN à 1/25 000 (série bleue). Ce matériel nous a paru suffisamment précis pour tenir compte de l'occupation des sols (forêt, espaces non forestiers à landes ou pelouses, habitations, industries et réseau routier). Les cartes de végétation de la région nous ont ensuite permis de connaître plus précisément la nature de l'occupation du sol sur les bassins versants retenus. Les bassins versants ont été retenus selon deux critères déjà appliqués lors de la campagne d'étude de 1988-89 (Probst *et al.*, 1990) :

- l'absence de pollution locale de tout type autre qu'atmosphérique,
- la présence d'un ruisseau dans le bassin qui ne soit pas à sec en période d'étiage (soit fin août à fin septembre dans les Vosges).

La période d'étiage correspond à des eaux ayant séjourné longuement au contact des sols et des roches dans lesquelles elles transitent. Elles expriment alors pleinement la valeur de pouvoir tampon des écosystèmes en présence, l'influence directe des eaux météoriques acides étant la plus faible à cette époque de l'année. Chaque bassin a été répertorié selon sa surface (5 classes de 20 à 2 000 ha). Ceux dont les ruisseaux étaient supposés être secs à l'étiage ont été exclus. L'ensemble des bassins versants se répartit à peu près uniformément sur l'ensemble du massif (Fig. 12).

### *2. Les prélèvements réalisés sur le terrain*

Les prélèvements réalisés ont été organisés selon 2 échantillonnages successifs.

*Le premier échantillonnage* a été réalisé sur 793 bassins versants. Cette prospection systématique était destinée à couvrir l'ensemble du massif vosgien à un instant donné pour juger de l'extension de l'acidité des eaux de surface. Le pH a été mesuré à l'exutoire de 613 bassins. Puis, dans les cas où cette valeur était comprise entre 5,4 et 6,8 (plage des ruisseaux à risque d'acidification mise en évidence lors de l'étude menée en 1988/1989 par Probst *et al.*, 1990), un échantillon d'eau du ruisseau a été prélevé afin de mesurer le pH et l'alcalinité au laboratoire. Ces mesures ont porté sur 155 ruisseaux. Cette prospection a été réalisée à l'automne 1992 en période d'étiage.

*Le second échantillonnage*, complémentaire du premier, a été réalisé sur un nombre limité de bassins versants (59 au total). Il était destiné à couvrir l'essentiel de la gamme des principaux types de roches et de végétation des Vosges. Une série d'analyses détaillées et complètes a été réalisée au printemps 1992 sur des eaux prélevées en période de hautes eaux à la fonte des neiges (moins de 3 jours après le début de la fonte, 2 fois, mi-mars et début avril) et à l'étiage d'automne de la même année sur les mêmes ruisseaux qu'en 1988-1989. Le principal objectif était de mesurer les évolutions chimiques ayant eu lieu au cours des 4 dernières années depuis la prospection de 1988-1989. Ce travail plus détaillé sur la qualité chimique des eaux de ruisseaux sera développé au chapitre 3.

### *3. Les méthodes d'analyses géochimiques au laboratoire*

Toutes les analyses chimiques ont été effectuées au laboratoire de chimie des eaux du Centre de Géochimie de la Surface (CGS/CNRS) à Strasbourg. Les échantillons sont stockés au froid (5°C) avant l'analyse, réalisée au plus tard dans les 2 mois qui suivent. Seules les analyses de pH et d'alcalinité ont été faites pour le premier échantillonnage. Le pH est mesuré à l'aide d'un pHmètre de type Orion et Mettler et l'alcalinité dosée par titrimétrie (ménotitrateur automatique Mettler) ou par la méthode de Gran pour les eaux acides.

## **222. Etendue de l'acidité des eaux de surface, relations avec les facteurs de l'environnement**

### *2221. Le pH des ruisseaux des Vosges (inventaire systématique 92)*

Les résultats des mesures de pH réalisées sur les ruisseaux à l'exutoire des bassins versants montrent l'extension de l'acidification dans les Vosges. 613 bassins ont effectivement été mesurés, 180 n'ayant pu être échantillonnés pour diverses raisons (débit du ruisseau quasi nul, points de mesures inaccessibles sur le terrain...). Les résultats obtenus (Fig. 12) montrent que 17 à 25 % de la surface du massif semblent affecté par une acidification des cours d'eau. En effet, pour les eaux de surface, ce sont 175 bassins versants (28 % des bassins mesurés) qui présentent un pH inférieur ou égal à 6,8. Parmi ceux-là, 155

ruisseaux ont pu être prélevés pour la mesure de l'alcalinité que l'on peut classer selon les valeurs de pH de la façon suivante (Probst *et al.*, 1990) :

- 33 sont acides (pH < 5,6), voire très acides (pH < 5,0), soit environ 21 %,
- 18 sont plutôt alcalins ( $\geq 6,8$ ), soit 12.%,
- 104 sont peu tamponnés (pH compris entre 5,6 et 6,8), soit 67 %.

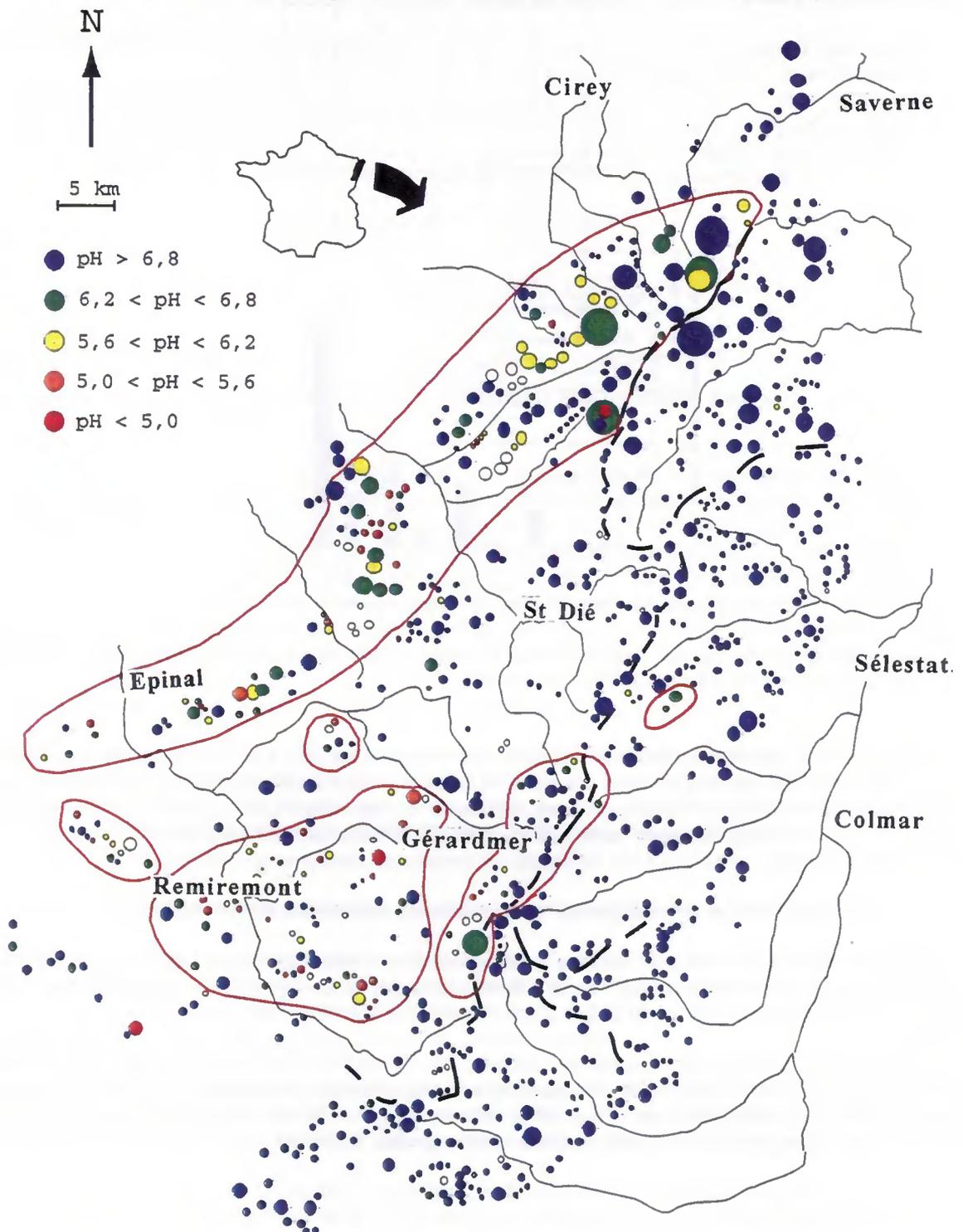


Figure 12. Répartition du pH des eaux de ruisseaux à l'été dans le massif des Vosges en 1992 (Party *et al.*, 1997)

De cet inventaire systématique, et sur la base de la mesure du pH, il ressort que les Vosges présentent près de 8 % de bassins versants comportant des eaux de surface acidifiées et 19 % dont les eaux de surface présentent un faible pouvoir tampon. Ces résultats, sur l'ensemble du massif vosgien, permettent de dresser une répartition spatiale de l'acidité. Les bassins versants aux pH les plus bas se situent essentiellement dans les Vosges du Nord-Ouest sur grès et dans le centre du massif sur des granites acides, confirmant ainsi les études antérieures sur ces deux secteurs (Probst *et al.*, 1990).

Ainsi, de façon générale, on peut dresser un rapide aperçu de la situation (Fig. 12 et 13) :

- pour les Vosges gréseuses, sur environ 100 bassins inventoriés, 16 sont acides (pH < 5,6) ou présentent un faible pouvoir tampon (pH 5,6 à 6,2), soit 15 %,
- pour le versant lorrain du socle (crêtes comprises), pour environ 400 bassins inventoriés, 96 sont acides (pH < 5,6) ou présentent un faible pouvoir tampon (pH 5,6 à 6,2), soit 24 %,
- pour le versant Alsacien du socle, pour environ 300 bassins inventoriés, 2 seulement sont acides (pH < 5,6) et 4 présentent un faible pouvoir tampon (pH 5,6 à 6,2), soit moins de 1 %.

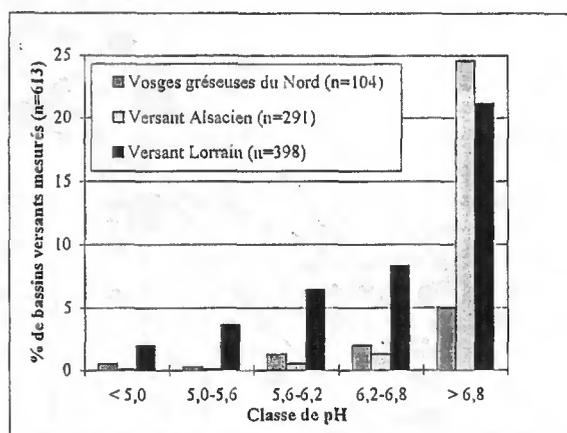


Figure 13. Décompte des bassins versants du massif vosgien inventoriés par secteur géographique selon le pH des eaux de surface mesuré sur le terrain (Party *et al.*, 1993)

Toutefois, classer les bassins versants d'après la seule mesure du pH ne suffit pas ; il est aussi important de savoir quantifier le pouvoir tampon des eaux de surface vis-à-vis des risques d'acidification. En effet, la perte d'alcalinité d'un ruisseau peut être significative sans que le pH ait chuté pour autant. Pour évaluer ce pouvoir tampon, nous avons donc réalisé une mesure d'alcalinité de l'eau sur les 155 échantillons prélevés.

#### 2222. Alcalinité et pouvoir tampon des ruisseaux (inventaire systématique 92)

Le pouvoir tampon des eaux de surface peut être défini schématiquement par l'association de deux paramètres : le pH et l'alcalinité. Sur les 155 échantillons prélevés, 150 ont fait l'objet d'une mesure de pH sur le terrain et au laboratoire ainsi que d'une mesure d'alcalinité au laboratoire (Fig. 14).

Ces paramètres mesurés sur les eaux de ruisseaux de l'ensemble des Vosges permettent d'évaluer le pouvoir tampon du massif. En effet, ils dépendent essentiellement du potentiel d'altération des roches en présence de CO<sub>2</sub> atmosphérique. La relation obtenue entre le pH et l'alcalinité pour l'ensemble des ruisseaux des Vosges montre une courbe en S avec trois grands domaines (Fig. 14) :

- les ruisseaux bien tamponnés, à pH > 6,8 et alcalinité > 100 µeq/l,
- les ruisseaux peu à très peu tamponnés, à pH de 5,6 à 6,8 et alcalinité de 0 à 100 µeq/l,
- les ruisseaux acides, à pH < 5,6 et alcalinité négative.

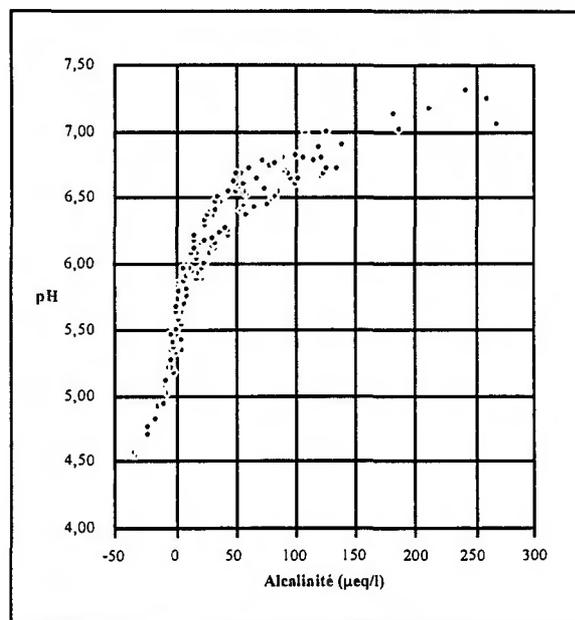


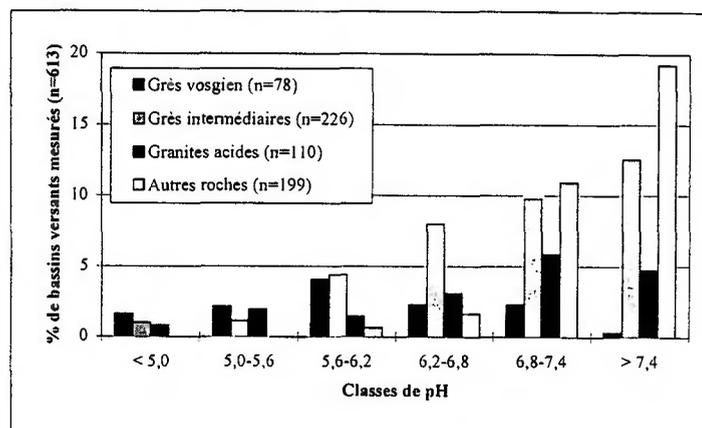
Figure 14. Relation entre le pH et l'alcalinité de 150 ruisseaux dans les Vosges (Party *et al.*, 1993)

Cette courbe représente la titration "grandeur nature", en milieu naturel que l'on peut reproduire en laboratoire, d'acides faibles (alcalinité) par des acides forts. On constate une relation très étroite entre les deux paramètres jusqu'à un pH de 5,6 où à une valeur de pH donnée correspond une valeur donnée d'alcalinité à  $\pm 5 \mu\text{eq/l}$  près. Cette relation est encore assez étroite jusqu'à un pH de 6,2 où une valeur de pH donnée correspond une valeur d'alcalinité avec une précision de  $\pm 10 \mu\text{eq/l}$ . La dispersion est ensuite plus importante au delà d'un pH de 6,2. Le pH apparaît donc comme un paramètre moins fiable que l'alcalinité. D'ailleurs, selon le pouvoir tampon du milieu on peut déjà observer une perte d'alcalinité sans que le pH soit pour autant modifié.

### 2223. Types de roches et pouvoir tampon des ruisseaux

Le pH des ruisseaux a d'abord été mis en relation avec les caractéristiques lithologiques des bassins versants drainés pour définir une typologie de bassins versants à risques potentiels vis-à-vis de l'acidification. En effet, compte tenu des relations observées entre le pH et les pertes d'alcalinité des cours d'eau (Fig. 15) mises en évidence par ailleurs sur 38 ruisseaux des Vosges (Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Party *et al.*, 1993)), on peut distinguer quatre ensembles de situations qui sont, dans l'ordre :

1. les bassins versants ne comportant que le grès vosgien ou le conglomérat qui lui est associé,
2. les bassins versants comportant des types de grès plus riches en minéraux altérables (grès intermédiaires, couches de St Dié et de Senones, grès à Voltzia), associés ou non au grès vosgien,
3. les bassins versants comportant uniquement des granites acides,
4. les bassins versants comportant les autres granites (plus basiques), les gneiss au sens large et les roches associées au volcanisme des Vosges cristallines du Sud et du Nord (basaltes, ignimbrites, latites, spilites, kératophyres, brèches, tufs, rhyolites, arénites, grauwackes, schistes, ...).

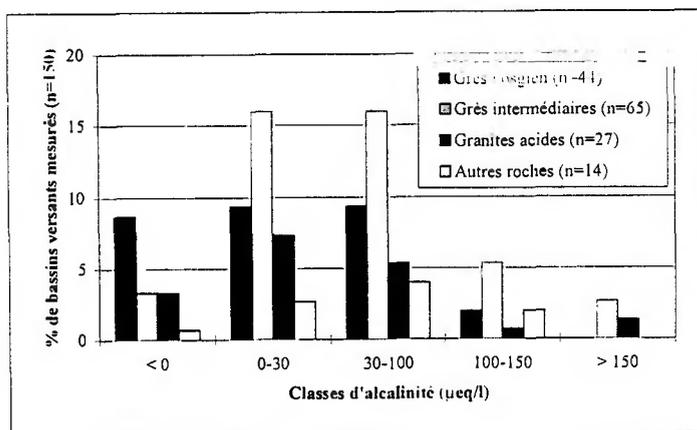


**Figure 15.** Décompte des bassins versants du massif vosgien inventoriés par famille de roches selon le pH des eaux de surface mesuré sur le terrain (Party *et al.*, 1993)

Ces résultats montrent aussi que, sur la base du pH comme de l'alcalinité, les bassins versants à risque potentiel d'acidification concernent pour la majorité d'entre eux deux ensembles (Fig. 16) :

- les bassins versants comportant des grès vosgiens pour 63 % d'entre eux, ou d'autres grès pour 10 à 11 %, soit les trois quarts des bassins à faible pouvoir tampon,
- les bassins versants comportant des granites acides pour 22 à 23 % d'entre eux, soit un quart des bassins à faible pouvoir tampon.

Ces secteurs correspondent à ceux précédemment identifiés pour les ruisseaux acides susceptibles d'avoir perdu leurs populations de truites (Probst *et al.*, 1995) et pour le dépérissement des forêts (Bonneau, 1991b).



**Figure 16.** Décompte des 150 bassins versants inventoriés (pH < 6,8) du massif vosgien par famille de roches selon leur alcalinité (Party *et al.*, 1993)

Cette répartition peut être détaillée à l'intérieur de chaque grande famille de roches. Ceci permet de rendre compte des proportions relatives de bassins versants à faible pouvoir tampon selon les types géologiques en présence.

Pour les *grès*, sur un total de 304 bassins versants près de 30 % présentent un pH < 6,2 :

- 36 ruisseaux sont acides (pH < 5,6), soit environ 12 %, la plupart sur grès vosgien,
- 52 ruisseaux sont faiblement tamponnés (pH 5,6 à 6,2), soit environ 17 %.

Par comparaison, sur la base de la mesure de l'alcalinité effectuée sur les 150 ruisseaux à pH < 6,8 échantillonnés, 109 bassins ont été prélevés sur des grès parmi lesquels 56 (soit 1 sur 2 environ) ont une alcalinité < 30 µeq/l :

- 18 ruisseaux ont une alcalinité négative et sont acides, soit 16 % des bassins sur grès,
- 38 sont faiblement tamponnés (Alc de 0 à 30 µeq/l), soit environ 34 % des bassins sur grès.

La plupart des ruisseaux peu tamponnés à acides drainent des grès vosgiens qui occupent au moins 70% de la surface du bassin versant. De nombreux ruisseaux ne sont pas pour autant acides dans les mêmes conditions. La présence majoritaire du grès vosgien au sein des bassins versants semble être une condition nécessaire mais non suffisante pour définir un bassin à risque d'acidification. En fait, il a été montré que la position topographique d'un matériau géologique plus riche en minéraux altérables jouait un rôle prépondérant (Thomas *et al.*, 1996a et b, 1999 ; Thomas, 1998).

Les risques les plus importants sont localisés dans les bassins composés uniquement de grès vosgien (grès siliceux dont la teneur en cations basiques est très faible). En effet, 60 % de ces bassins versants présentent des ruisseaux dont le pH est inférieur à 6,2 ou l'alcalinité inférieure à 30 µeq/l. Lorsque des grès intermédiaires ou d'autres grès plus riches en minéraux altérables (grès micacés) sont présents, cette proportion n'avoisine plus que 30 % pour les bassins versants dont les ruisseaux ont un pH inférieur à 6,2, et environ 50 % pour les bassins versants dont les ruisseaux ont une alcalinité inférieure à 30 µeq/l. Ceci montre bien que la présence de ces grès, plus favorables à neutraliser l'acidité incidente, n'est pas suffisante pour éviter complètement l'acidification des eaux de ruisseaux.

Pour les *granites*, ce sont surtout des granites acides qui présentent le plus de ruisseaux à pH faible. Les rares exceptions concernent des granites plus riches en minéraux altérables situés en position de crête, ce qui permet difficilement une réalimentation en cations basiques par l'amont. Sur 110 bassins répertoriés, 26 présentent des cours d'eau acides peu tamponnés, soit environ 25 % du total. Parmi eux :

- 17 ruisseaux sont nettement acides (pH < 5,6), soit environ 15 % des 110 bassins sur granite,
- 9 présentent un faible pouvoir tampon (pH 5,6 à 6,2), soit environ 8 % des 110 bassins sur granite.

Dans la plupart des cas, ces bassins couvrent des granites acides sur la totalité de leur surface. Ici aussi cela semble une condition nécessaire mais non suffisante, car il existe plus de 40 % de bassins versants de ce type dont les ruisseaux ont un pH inférieur à 6,2. A titre comparatif, la mesure de l'alcalinité effectuée sur les 150 ruisseaux à pH < 6,8 échantillonnés montre que 27 d'entre eux drainent les granites acides parmi lesquels 16 ont une alcalinité < 30 µeq/l, soit environ 60 %.

## 223. Hiérarchisation des facteurs de répartition des sensibilités à l'acidification

### 2231. Aperçu des secteurs sensibles du massif vosgien

La figure 17 permet de localiser les bassins versants potentiellement sensibles à l'acidification :

- dans le Nord-Ouest des Vosges,
- sur le versant lorrain dans les Vosges centrales, entre les villes de Gérardmer, de Remiremont et d'Epinal, et sur les crêtes.

Dans les Vosges du Nord, les secteurs sensibles correspondent aux terrains gréseux les plus acides, caractère souvent renforcé par une végétation à base de pin sylvestre et de callune. Ces secteurs gréseux présentent cependant certains faciès plus riches en cations basiques. Enfin, les eaux qui traversent les grès sont susceptibles de circuler dans des terrains légèrement plus basiques (filons de calcite en particulier).

Sur le versant lorrain des Vosges du socle, au Nord-Ouest du massif, on retrouve des terrains gréseux

analogues aux précédents, dans la région de St Dié en particulier ou vers Epinal. Cependant, les bassins aux risques d'acidification les plus prononcés se situent sur les terrains granitiques recouverts pour l'essentiel par des formations glaciaires, vers Remiremont, Gérardmer et La Bresse, dans des zones forestières à épicéa pur (*Picea abies*, Karst).

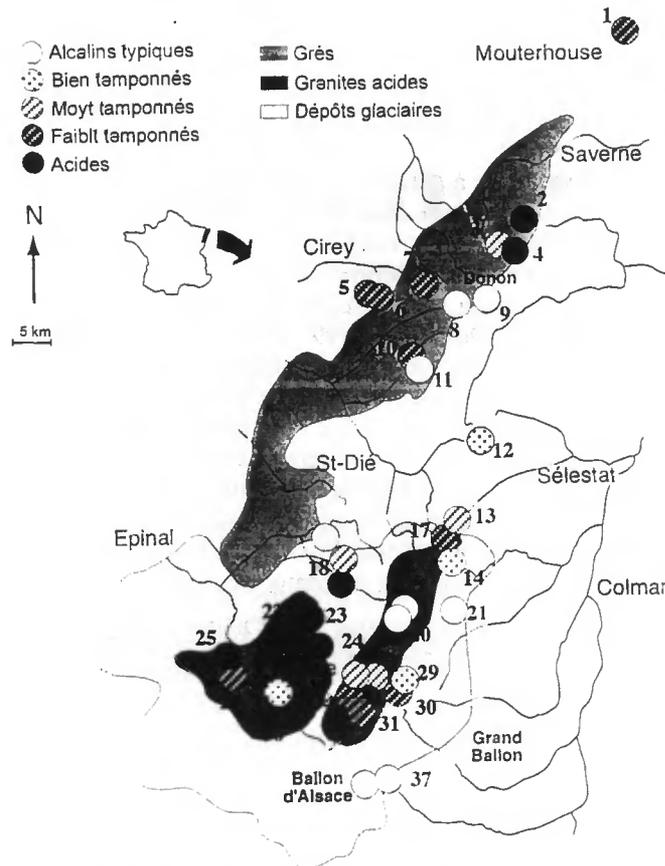


Figure 17. Distribution de l'alcalinité des eaux de ruisseaux à l'étiage dans le massif des Vosges en 1988 et 1992 (Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997)

Sur le versant alsacien des Vosges du socle, les vents ont parfois amené des saupoudrages de loëss jusqu'à l'amont des vallées alsaciennes. Ces loëss sont souvent enfouis sous des colluvions granitiques qui représentent parfois des placages importants. Les réserves calcimagnésiennes des sols de tels versants sont alors modifiées. Les terrains géologiques en place ne permettent pas de détecter cette présence de loëss et, en raison de la difficulté de représentation cartographique de ces apports, celle-ci a le plus souvent été omise sur les cartes géologiques de la région. Ces loëss n'en demeurent pas moins un élément important à considérer en termes de neutralisation de l'acidification. De plus, l'épaisseur des formations superficielles d'origine glaciaire, qui augmente les temps de résidence des eaux dans les bassins versants et permet ainsi une meilleure neutralisation des apports atmosphériques acides (Probst *et al.*, 1992, 1995), doit également être prise en compte.

Les relations spatiales entre les trois ensembles de paramètres que sont les eaux de surface, le type de végétation et le type de roche restent maintenant à préciser pour établir une cartographie des sensibilités actuelles à l'acidification de l'ensemble des substrats géologiques du massif des Vosges. Pour cela, quatre étapes utilisant plusieurs combinaisons géographiques ont été nécessaires :

1. une analyse et un classement géologique et géochimique des roches, permettant aussi d'établir des relations avec les tendances pédogénétiques,
2. la correspondance entre la géochimie des eaux de surface (pH et alcalinité) et la géochimie des roches,
3. la prise en compte de l'effet positif ou négatif des formations superficielles (glaciaire, loëss), de la géomorphologie (position de crêtes) et la détermination de l'influence de la végétation,

4. le rôle des facteurs du climat (pluviométrie annuelle essentiellement) et des apports atmosphériques acides.

### 2232. Classement géologique et géochimique des roches. Conséquences pour les sols

#### 1. Hiérarchie simplifiée des géosystèmes

En vue d'établir une hiérarchie des principales familles de substrats géologiques du massif vosgien vis-à-vis de l'acidification, les roches ont été classées en fonction de leur richesse en cations basiques et en minéraux altérables, définissant ainsi leur pouvoir de neutralisation. Ensuite, afin de permettre une interprétation des résultats en terme d'évolution pédogénétique, en particulier en regard de la richesse en cations basiques pouvant assurer un pouvoir tampon, les roches ont été classées d'après les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{CaO} + \text{MgO})$ . Le fer permet de prendre en compte les minéraux ferro-magnésiens associés faiblement altérables. Pour l'établissement des différentes classes, trois seuils ont été fixés pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 1,3 ; 2,2 et 4,3 % et trois autres pour la somme  $\text{CaO} + \text{MgO}$  : 2,0 ; 5,0 et 10,0 % (Souchier, 1971).

La géologie des Vosges présente un grand nombre de types de roches cristallines dans un espace géographique limité (6000 km<sup>2</sup> environ). Ceci a l'avantage de pouvoir comparer des com binaisons très différentes dans des conditions d'environnement proches. Pour regrouper les roches selon leurs caractères chimiques et minéralogiques, deux conditions sont nécessaires :

- réaliser une carte géochimique des roches pour l'ensemble du massif des Vosges sur la base des nombreux travaux géologiques antérieurs (Perriaux, 1961 ; Von Eller, 1962, 1964 à 1969 ; Hameurt, 1967 ; Stussi, 1967 ; Gagny, 1968 ; de la Roche *et al.*, 1968, 1973 ; Coulon *et al.*, 1975 ; Fluck, 1980, 1983 ; Fluck *et al.*, 1987 et 1991),
- rendre compte de la variabilité des substrats géologiques ; celle ci peut par exemple se traduire sur un même bassin versant par plusieurs faciès géochimiques d'une même roche, un dégradé de composition chimique et minéralogique à l'intérieur d'un même faciès ou encore la présence de filons basiques dans des roches acides.

L'examen détaillé des cartes géologiques du BRGM à 1/50 000 et des analyses géochimiques du CRPG/CNRS de Nancy nous ont permis d'établir une échelle d'altérabilité des roches de type acide / base conduisant à une hiérarchie simplifiée des principales familles géologiques du massif vosgien. Pour cela, les analyses répertoriées ont d'abord été classées par secteur géographique (Vosges du Nord, Vosges moyennes, Vosges du Sud), puis par type géologique (granites, granitoïdes, gneiss et migmatites...). Cette première étape conduit à la définition de cinq classes de sensibilité des substrats vosgiens à l'acidification, sur la base de la composition chimique des roches en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  (Tab. 3).

Tableau 3 - Classement des roches selon leur composition chimique en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$

Classe	Roches	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}+\text{MgO}$
1	Grès vosgien+conglomérat (70 à 90 % de la surface du BV)	< 1,3 %	< 2 %
	Granites du Brézouard et du Valtin		
2	Granites du Bramont, du Ventron	1,3 à 2,2 %	< 2 %
	Granites du Kagenfels, de Dambach et du Bilstein		
3	Granite fondamental (Remiremont, Epinal...)	2,2 à 4,3 %	2 à 5 %
	Granites du Lac Vert, de la Furch et de l'Altenberg		
	Grès vosgien (30 à 70 % de la surface du BV)		
	Granites hybrides de Kaysersberg		
4	Granites des crêtes	≥ à 4,3 %	≥ à 5 %
	Granites du Tholy, de Thannenkirch et de Châtenois		
5	Gneiss, schistes et grauwackes	>> 4,3 %	>> 5 %
	Grès intermédiaires (70 à 90 % de la surface du BV)		
	Granodiorites, diorites, brèches		
	Granites des Vosges du Nord, Pluton des Ballons		

Le classement obtenu oppose d'une part, des roches très acides et d'autre part, des roches plus riches en cations basiques et en minéraux altérables. Les roches les plus acides sont pour l'essentiel dans le Nord-Ouest des Vosges, les grès, dans les Vosges centrales, les granites acides du Brézouard, du Valtin et à

moindre titre du Bramont, du Ventron ou le granite fondamental. Les roches les moins acides correspondent aux grès intermédiaires dans le Nord-Ouest des Vosges, aux gneiss et aux schistes dans les Vosges centrales, aux matériaux d'origine volcanique et au granite des Ballons dans le Sud et le Nord-Est du massif.

## 2. Classement géochimique des roches et tendances pédogénétiques

Les données pédologiques cartographiées sur l'ensemble du massif vosgien étant partielles, les classes définies précédemment sont déterminantes pour la prédiction de l'évolution pédogénétique des sols développés sur les arènes des roches en place. Les évolutions pédologiques peuvent être classées d'après les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}+\text{MgO}$  selon les seuils mentionnés ci-dessus. La principale évolution pédogénétique probable peut alors être déterminée par bassin versant. Elle est établie selon les principes suivants définis par Souchier en 1971 (Fig. 18) :

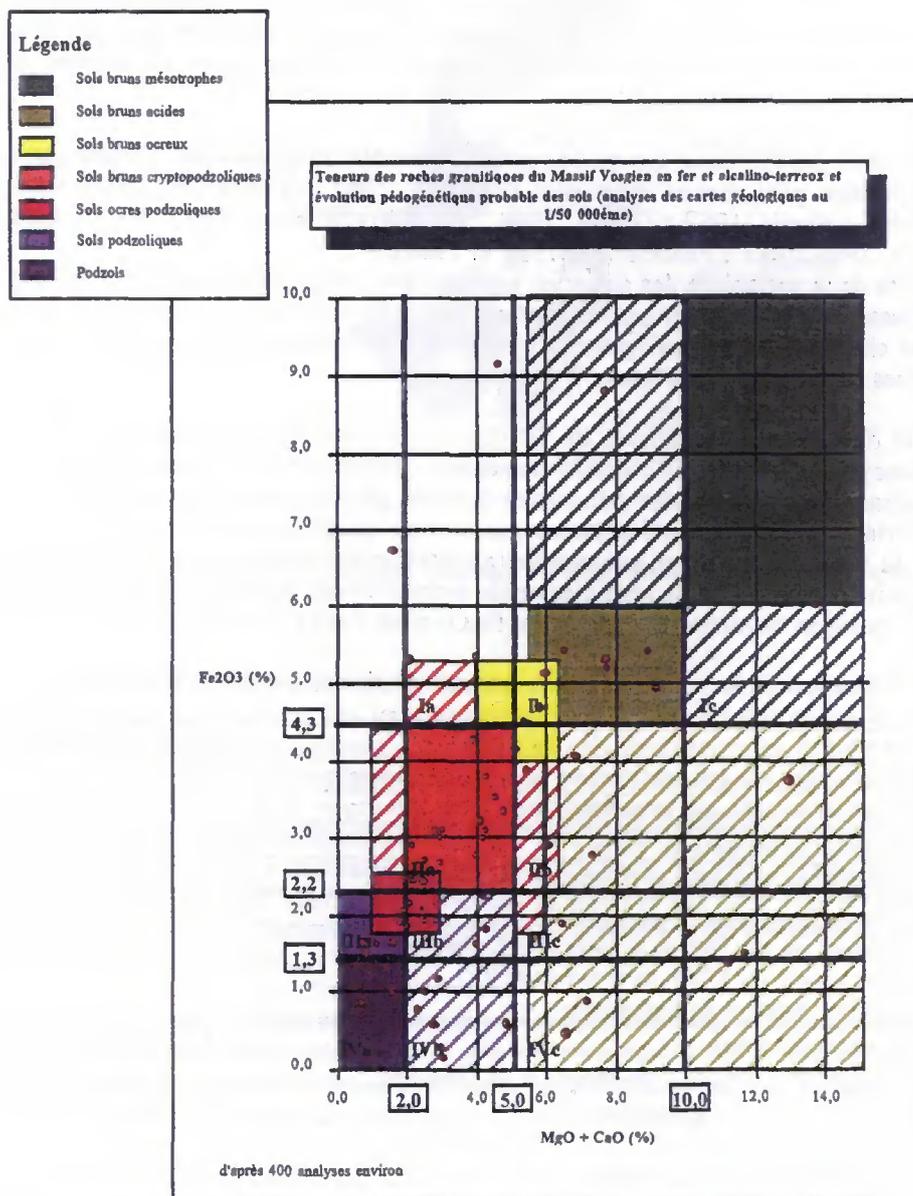


Figure 18. Teneurs des roches cristallines des Vosges en fer et en alcalino-terreux et évolutions pédogénétiques correspondantes (Party *et al.*, 1993)

- $Fe_2O_3 < 1,3 \%$  et  $CaO+MgO < 2,0 \%$  -> podzols,
- $Fe_2O_3$  de 1,3 à 2,2 % et  $CaO+MgO$  de 2,0 à 5,0 % -> sols podzoliques et bruns ocreux, ces 2 ensembles caractérisant entre autres la présence d'aluminium libre,
- $Fe_2O_3$  de 2,2 à 4,3 % et  $CaO+MgO$  de 5,0 à 10,0 % -> sols bruns acides,
- $Fe_2O_3 > 4,3 \%$  et  $CaO+MgO > 10,0 \%$  -> sols bruns mésotrophes.

Comme dans le cas des roches, il s'agit ici d'indiquer les grandes tendances. Cette approche est globale et ne tient pas compte des hétérogénéités possibles sur chaque bassin versant. Elle s'applique aux arènes de roches cristallines en place et exclut de fait trois ensembles :

- les sols colluviaux et alluviaux,
- les sols ayant reçu des apports de limons éoliens lœssiques,
- les formations dérivées de matériaux fluvio- ou périglaciaires.

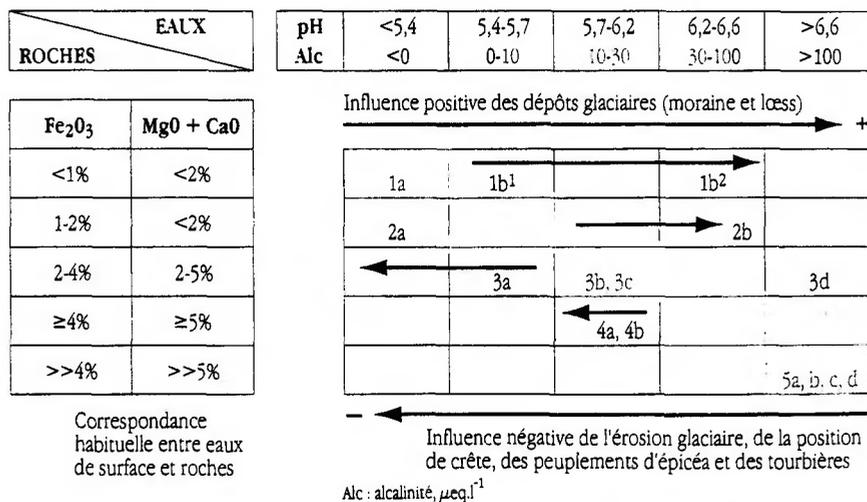
Les sols colluviaux et alluviaux résultent d'un apport de différents matériaux. Les sols saupoudrés de lœss bénéficient d'un "chaulage naturel". Enfin, certaines formations, apparues sous des actions glaciaires ou périglaciaires, ont pu être transportées sous de fortes contraintes. Elles présentent dans certains cas des niveaux imperméables qui leur confèrent une résistivité électrique et un fonctionnement hydrique particulier (Mansuy, 1992). Ainsi, de telles formations évoluent généralement vers des sols hydromorphes à indurations ferriques à faible profondeur (moins de 1m), les "crassins". Ces sols hydromorphes limitent la circulation de l'eau dans les arènes sous-jacentes, conduisant à une circulation latérale des eaux ainsi qu'à l'appauvrissement continu du sol en cations basiques. Dans d'autres cas, au contraire, des formations superficielles épaisses et perméables peuvent constituer d'importantes réserves de neutralisation (Feger et Brahmer, 1986 ; Feger, 1992, 1994 ; Probst *et al.*, 1995).

Ces trois ensembles de formations représentent des surfaces importantes dans les Vosges. Cependant, pour les prendre en compte efficacement en termes de sensibilité des milieux, une cartographie de détail est indispensable. Or de telles cartographies sont encore rares et localisées à l'échelle du massif.

### 2233. Relations entre les types de roches et le pouvoir tampon des eaux de surface

Une seconde étape permet d'établir des correspondances entre la géochimie des roches d'une part, le pH et l'alcalinité des eaux de ruisseaux qui drainent les bassins versants correspondants d'autre part. Les données utilisées sont issues de la prospection sur l'ensemble des Vosges à l'automne 1992 (période d'étiage), soit au total 150 bassins versants (Party *et al.*, 1993).

**Tableau 4** - Sensibilité des substrats des Vosges selon la classification géochimique ( $Fe_2O_3/CaO+MgO$ ) des roches et la chimie des eaux de surface (Party *et al.*, 1995)



1 à 5 : Classification des roches du massif Vosgien

1a: Grès et conglomérat (sur 70 à 90 % des surfaces) - b: Granites acides (Valtin<sup>1</sup>, Brézouard<sup>2</sup>)

2a: Granite à biotite et actinote (Bramont, Ventron) - b: Granites acides (Dambach, Bilstein, Kagenfels)

3a: Granite syntectonique (biotite et muscovite) - b: Granites acides hypercalcalins (Lac Vert, Furch, Altenberg) - c: Grès (sur 30 à 70 % des surfaces) et grès argileux - d: Migmatites

4a: Granite à amphibole et muscovite - b: Granites subcalcalins et potassiques (Thannenkirch, Châtenois)

5a: Gneiss, schistes, grauwackes - b: Grès argileux - c: Granodiorites, diorites - d: Granites à amphibole (Ballons)

Le tableau 4 montre que la chimie des eaux de surface ne correspond pas exactement au schéma de classement géochimique des roches. Ces différences montrent que dans les bassins versants les eaux de surface ne sont pas seulement le reflet du contact eau-roche en raison de la présence d'autres facteurs de l'environnement qui modifient ce signal d'altération. Les formations superficielles et la végétation ont alors été considérées pour pondérer le classement obtenu. Ainsi, a été mise en évidence l'influence, positive ou négative, des formations superficielles d'origine glaciaire sur le pouvoir tampon des eaux de ruisseau ou la présence de conifères (particulièrement le pin sylvestre, l'épicéa et les tourbières à sphaignes associées) (Probst *et al.*, 1995).

#### 2234. Influence des formations superficielles et de la végétation sur la sensibilité à l'acidification des eaux de surface

Les facteurs de l'environnement que sont les types de formation superficielle et de végétation peuvent avoir des effets aggravants vis-à-vis de l'acidification des sols ou des eaux, ou au contraire empêcher cette dernière dans les cas suivants (Fig. 19) :

\* *augmentation de la sensibilité à l'acidification pour les sols et les eaux pour,*

- les formations périglaciaires de type tourbière ou "crassin" (matériau compacté entre sol et roche) essentiellement présentes sur le versant lorrain,
- les positions de crêtes notamment caractérisées par des formations végétales de type landes ou pessière, et associées à l'augmentation de la pluviométrie avec l'altitude et de ce fait à celle des apports atmosphériques acides (Dambrine *et al.*, 1993, 1995),
- la présence de pinèdes à pin sylvestre car elle concerne presque exclusivement le grès vosgien qui est déjà un matériau géologique sensible,

\* *augmentation de la sensibilité à l'acidification pour les eaux à cause de,*

- la présence de pessières hors des positions de crêtes déjà mentionnées ci-dessus (vers les villes de Remiremont et du Val d'Ajol),

\* *diminution de la sensibilité à l'acidification pour les eaux sur,*

- les formations glaciaires de type moraine et les apports de particules lœssiques essentiellement présents sur le versant alsacien.

La composition de la végétation est relativement homogène sur l'ensemble des bassins versants vosgiens. Dans 90 % des cas, il s'agit de peuplements forestiers composites de sapin (*Abies alba* Mill.), hêtre (*Fagus sylvatica* L.) et épicéa (*Picea abies* Karst) en différentes proportions, plus rarement de peuplements de pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.) ou d'épicéa pur. Il est certain que ces deux dernières espèces et leurs cortèges floristiques sont susceptibles de renforcer l'acidification du milieu.

Plus généralement, on observe une opposition pelouses et forêts mixtes à hêtre et sapin vis-à-vis des forêts de conifères (Probst *et al.*, 1995). En effet, les peuplements de conifères, selon l'étagement altitudinal et leur âge, n'ont pas les mêmes conditions de croissance. En général, leur potentiel baisse avec l'altitude. Les roches les plus pauvres en cations basiques étant réparties dans tout le massif, les jeunes peuplements de résineux particulièrement productifs qui s'y trouvent épuisent très rapidement un support de croissance limité, notamment en calcium et magnésium, et produisent beaucoup de protons. Cela peut alors conduire à une libération massive de l'aluminium constitutif des minéraux en place qui sera évacué dans les eaux de drainage (Bonneau *et al.*, 1991a). C'est ce processus qui peut donner aux eaux de certains ruisseaux vosgiens des teneurs élevées en aluminium dissous (Probst *et al.*, 1990).

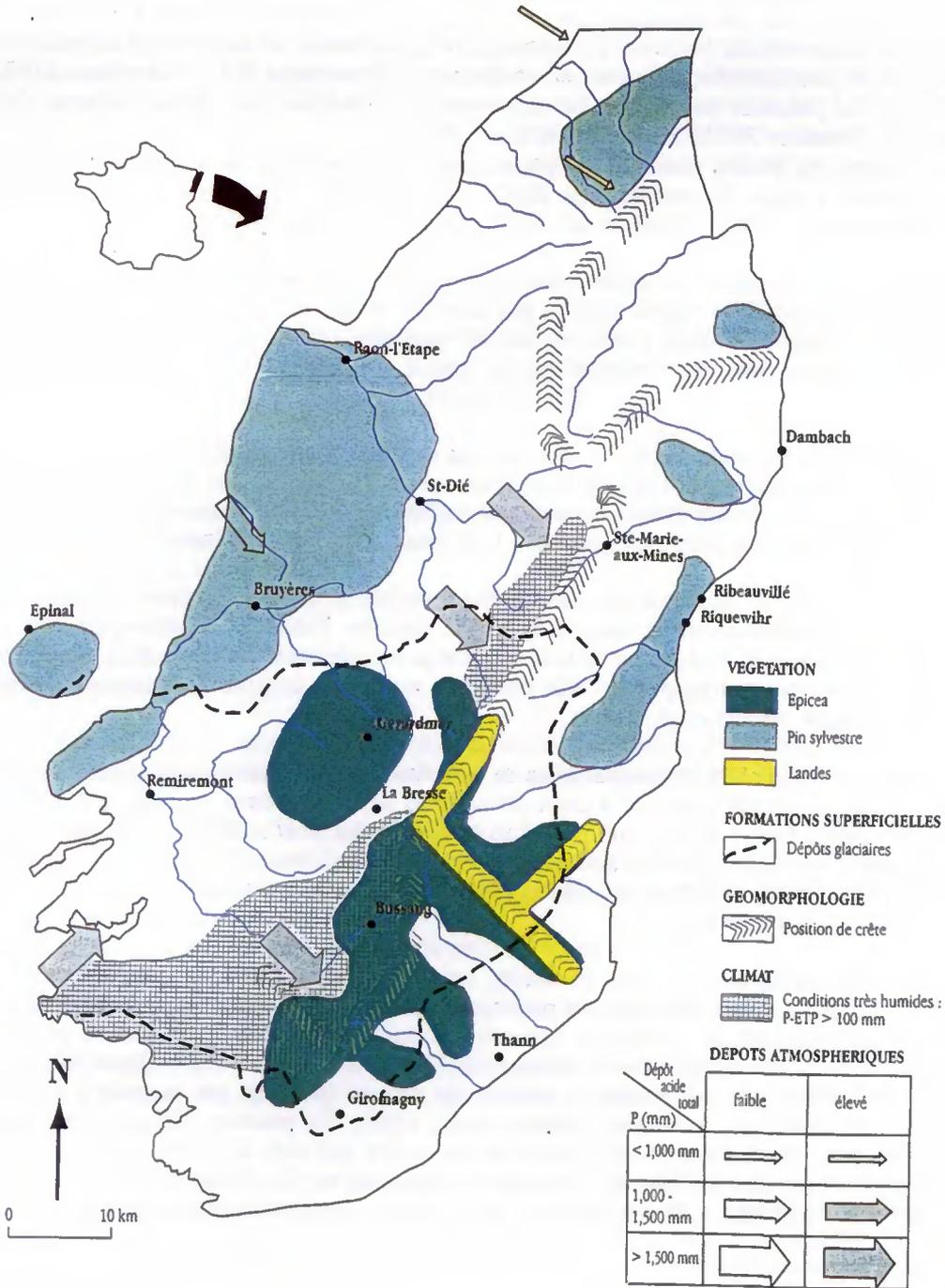


Figure 19. Caractéristiques de différents facteurs de l'environnement : types de végétation, formations superficielles, climat, et apports atmosphériques susceptibles d'influencer la sensibilité à l'acidification des écosystèmes forestiers vosgiens (Party *et al.*, 1997)

2235. Rôle de la pluviométrie et des dépôts atmosphériques acides

Lors des études sur le dépérissement forestier menées dans le cadre du programme DEFORPA, il est apparu nécessaire de mieux connaître la variation des apports atmosphériques sur le massif des Vosges.

Ainsi, des études stationnelles (Donon) et de bassins versants (Aubure) ont permis de réaliser des mesures ponctuelles de dépôts atmosphériques. Ensuite, en 1989, 11 stations forestières ont été équipées de couples de collecteurs de précipitations hors et sous couvert (réseau DEMENT : Dépôts d'Éléments Minéraux sur les Ecosystèmes Naturels Terrestres). Enfin, un réseau de même type a été installé à partir de 1990 sur tout le territoire français avec 40 stations supplémentaires (13 sur le réseau MERA installé en 1990, 27 sur les placettes constituant le sous-réseau CATAENAT du réseau national d'observation des écosystèmes forestiers RENECOFOR installé en 1992).

Dans les Vosges, les études stationnelles ou sur bassins versants et le réseau DEMENT ont permis d'obtenir plusieurs années de mesures du dépôt atmosphérique. Elles ont conduit aux conclusions suivantes (Aschan *et al.*, 1991 ; Probst *et al.*, 1992 ; Dambrine *et al.*, 1995b) :

- les apports atmosphériques acides varient beaucoup tant en quantité qu'en qualité au sein du massif, du fait de l'hétérogénéité de la pluviométrie et des influences locales et des transports de polluants à longue distance ; cette variabilité peut doubler sur quelques kilomètres de distance. Ainsi, on trouve dans les précipitations du massif vosgien la gamme de tous les pH relevés en Europe,
- la position des versants vis-à-vis des sources de pollution atmosphérique est importante : on distingue l'influence de pollutions régionales - vers St Dié ou dans la vallée de la Bruche vers Strasbourg - de celle des grands courants de pollution issus principalement du Nord-Est touchant surtout les Vosges du Nord ; en revanche, l'influence des pollutions locales reste faible,
- les apports d'azote apparaissent liés à des apports à longue distance puisque des pointes apparaissent simultanément dans des villes comme Paris ou Strasbourg. Par ailleurs, la corrélation entre les teneurs en SO<sub>2</sub> à Aubure et les concentrations en SO<sub>4</sub> dans la pluie laisse aussi supposer que le transport du SO<sub>2</sub> s'effectue sur de très longues distances au moins en façade Est des Vosges (Probst *et al.*, 1995),
- globalement les apports atmosphériques de polluants restent relativement modérés dans le massif des Vosges, si on les compare à ceux de certains pays européens voisins : 10 à 30 kg.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour le soufre, 5 à 25 kg.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour l'azote (Dambrine *et al.*, 1995b ; c'est moins de la moitié des apports que reçoivent les Ardennes : 70 kg.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour le soufre et 50 kg.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour l'azote (Nys, 1987, Ulrich *et al.*, 1995, 1998), mais comparables aux apports mesurés en Forêt Noire (Feger *et al.*, 1986).

En terme de bilan de fertilité des sols forestiers, les apports atmosphériques ne sont pas négligeables pour les sols vosgiens, souvent peu épais et pauvres en éléments minéraux. En effet, les apports d'azote sont suffisants pour assurer la croissance des arbres, mais insuffisants vis-à-vis du potassium et du magnésium et souvent déficitaires pour le calcium (Probst *et al.*, 1992, 1995 ; Dambrine *et al.*, 1995). Ces apports atmosphériques sont acides et pauvres en cations basiques par rapport à d'autres régions françaises (Mont Lozère, par exemple) (Probst *et al.*, 1995). Ils peuvent difficilement compenser la désaturation des sols liée à l'apport de protons et de soufre qui sont excédentaires. Ceci a été retenu comme l'une des causes de carences en magnésium observées sur les forêts de résineux (Landmann et Bonneau, 1995). Ainsi, à partir de ces données, trois régions ont été distinguées dans les Vosges (Fig. 19) :

- celles où la pluviométrie est relativement faible (moins de 1000 mm) et les dépôts atmosphériques acides élevés, soit le Nord du massif (La Petite Pierre, Gemaingoutte, Welschbruch) ; toutefois, en hiver ou au printemps, certains épisodes peuvent amener par vent de Nord-Est des apports de polluants non négligeables en altitude du fait d'inversions de température propres à la plaine d'Alsace (Probst *et al.*, 1990),
- celle à forte pluviométrie (plus de 1500 mm) et à dépôts atmosphériques acides élevés, soit le Sud-Ouest du massif (Val d'Ajol, Plain du Canon) et les crêtes (Le Donon, le col du Bonhomme),
- celle à pluviométrie intermédiaire (1000 à 1500 mm) et à faibles apports atmosphériques acides, soient le Nord-Ouest (Housseras, Ban sur Meurthe) et le Sud-Est du massif (Sewen).

#### 224. Sensibilités actuelles à la pollution atmosphérique acide des ensembles altérites-sols-roches dans les Vosges

La figure 20 présente les sensibilités à l'acidification des sols du massif vosgien selon une répartition effectuée sur la base des substrats géologiques. Elle correspond à la synthèse cartographique de l'analyse des facteurs de l'environnement présentés dans les paragraphes précédents. Le fond géologique à 1/500000 utilisé (Fluck, 1983, 1987 ; Fluck *et al.*, 1991) a été simplifié et ne comporte plus que 15 ensembles géologiques différents, au lieu des 22 d'origine. Les principales modifications ont porté sur les ensembles suivants :

- individualisation des grès vosgiens dans le NW du massif,
- distinction entre granites du Bramont et du Ventron et granites fondamentaux,
- regroupement des granites du Valtin et du Brézouard d'une part, du Bilstein et de Dambach, d'autre part, essentiellement dans un objectif de mise en évidence de la sensibilité à l'acidification des eaux de surface,
- regroupement des schistes et grauwackes des Vosges du Sud.

Les autres unités ont été conservées. On y retrouve :

- les granites à mégacristsaux du Tholy, de Thannenkirch et de Châtenois,
- les grès Permien ou intermédiaires,
- les granites hybrides de Kaysersberg,
- les granites des Crêtes, les gneiss,
- le granite du Kagenfels,
- les granites, granodiorites et diorites des Vosges du Nord,
- le pluton des Ballons.

La cartographie des sensibilités actuelles à l'acidification de l'ensemble des substrats du massif des Vosges est donc le résultat de combinaisons géographiques empiriques successives entre :

- la carte géologique de synthèse du massif vosgien,
- le classement de sensibilité des substrats géologiques selon la géochimie des eaux de surface,
- les facteurs de pondération que constituent les formations superficielles, la végétation, la pluviométrie et les dépôts atmosphériques,
- la quantification de la sensibilité en termes de protons en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ .

Cette carte confirme bien la présence de deux zones sensibles dans le massif :

- la zone à grès vosgiens des Vosges du Nord, d'Epinal au col de Saverne,
- la zone où dominent les granites acides des Vosges moyennes, des crêtes au bassin de Remiremont.

Actuellement, le versant lorrain paraît le plus affecté par les problèmes d'acidification des eaux de surface et des sols, mais le versant Alsacien est potentiellement sensible dans 2 secteurs : la vallée de la Fecht dans le département du Haut-Rhin, et à un degré moindre la vallée de la Bruche dans le Bas-Rhin. Cette différence entre versant lorrain et alsacien semble liée partiellement à l'influence des formations superficielles.

A ce titre, les exemples du granite du Brézouard, acide, siliceux et pauvre en bases, et du granite des Crêtes, plus riche en bases car plus riche en minéraux altérables, sont significatifs : la présence de moraines dans le cas du premier (côté Alsacien) ou de "crassin" dans le cas du second (côté lorrain) peut atténuer (Brézouard) ou renforcer (crêtes) la sensibilité des bassins versants aux charges d'acidité. Plus généralement, il en est de même des granites des classes 2, 3 et 4 (Tab. 4).

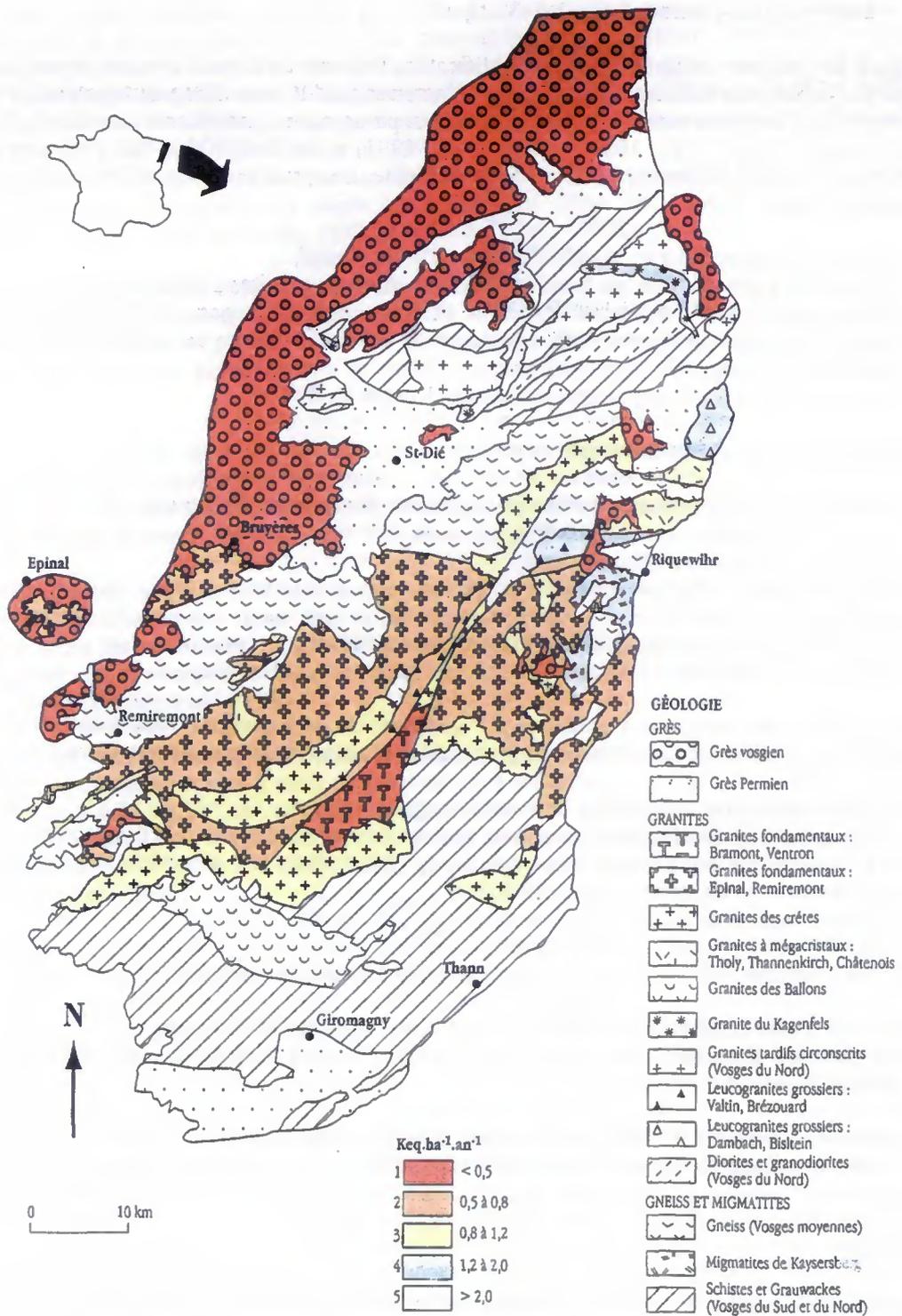


Figure 20. Sensibilités à l'acidification des sols forestiers dans le massif des Vosges

Pour valider cette cartographie, 895 analyses géochimiques de roches portant sur les granitoïdes des Vosges ont été utilisées (Stussi, 1995). A partir des corrélations observées entre les teneurs en Si et en Ca+Mg+Fe (Fig. 21), les analyses ont été regroupées en six ensembles présentant des variations internes de faible amplitude. Sur une échelle allant de 1 à 6, le groupe 1 représente des teneurs élevées en Ca+Mg+Fe et faibles en Si, le groupe 6 présentant des teneurs faibles en Ca+Mg+Fe et élevées en Si.

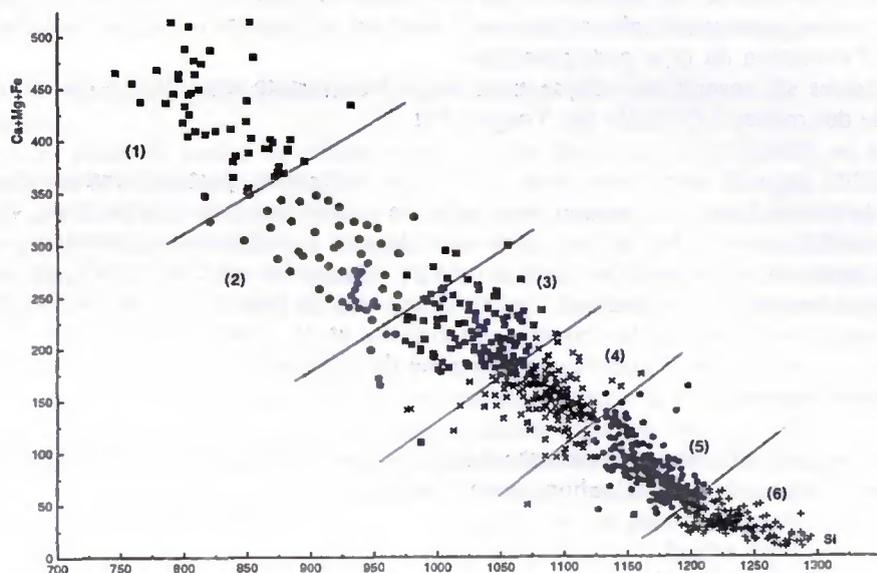


Figure 21. Corrélations Si / Ca+Mg+Fe pour 895 analyses géochimiques des granitoïdes des Vosges (d'après Stussi, 1995)

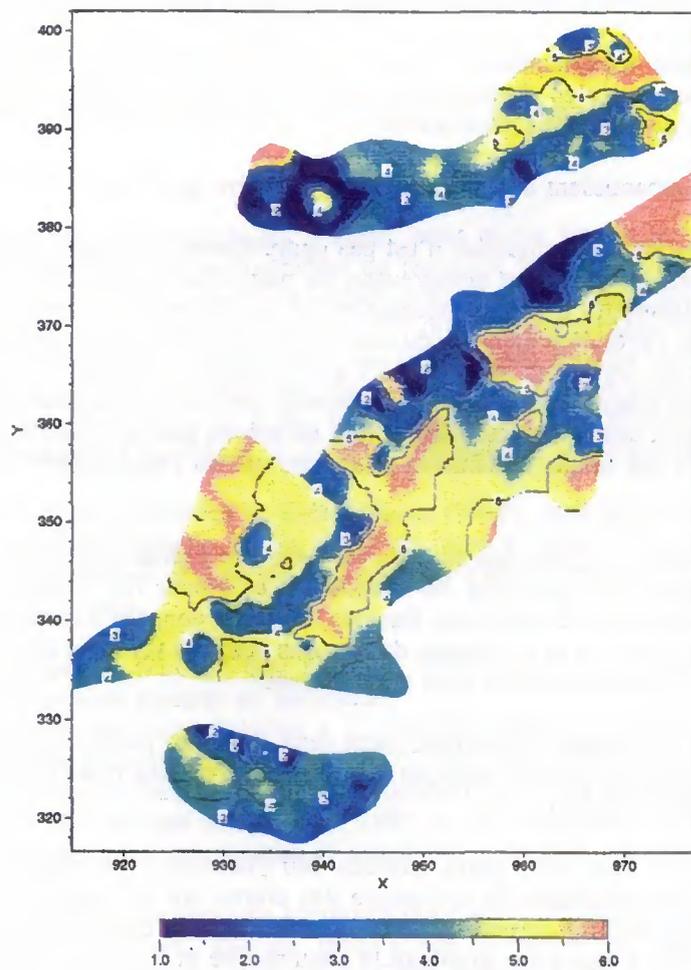


Figure 22. Interpolation spatiale de 895 analyses géochimiques des granitoïdes des Vosges (d'après Stussi, 1995)

Les compositions moyennes de ces six ensembles sont utilisées pour établir une échelle de sensibilité croissante à l'acidification analogue à celle du tableau 3 basé sur le classement  $Fe_2O_3 / CaO+MgO$  visant à prendre en compte l'évolution du type pédogénétique.

La cartographie de ces six ensembles indique ainsi les probabilités de sensibilité à l'acidification sur la base de la géochimie des roches à l'échelle des Vosges (Fig. 22) :

- cette sensibilité apparaît importante dans les Vosges moyennes, particulièrement dans la moitié Sud ; dans la moitié Nord, l'extension ponctuelle de roches basiques (durbachites, vaugnérîtes et granitoïdes enrichis en Ca, Mg et Fe) limite spatialement l'acidification potentielle,
- les Vosges septentrionales sont des aires à teneurs contrastées en Ca+Mg+Fe, et des structures géologiques en bandes étroites peuvent limiter les sensibilités spécifiques de chacune des unités,
- dans les Vosges méridionales, les massifs des Ballons et de Coravillers sont des aires à teneurs assez fortes en Ca+Mg+Fe et constituent une zone de plus faible sensibilité à l'acidification que les Vosges septentrionales.

Ainsi, même si de légères différences apparaissent aux marges des unités de sensibilité définies par les deux cartes obtenues, la hiérarchie des situations reste identique.

### 225. Possibilités et limites de l'étude des ruisseaux vosgiens

L'étude de l'état d'acidification des ruisseaux du massif des Vosges a permis d'élaborer un schéma théorique :

- d'une part, la variété des substrats silicatés qui compose ce massif a permis d'étudier des cas dans des conditions d'environnement diversifiées, dans une région où les dépôts atmosphériques sont relativement importants,
- d'autre part, l'importante documentation existante a permis d'établir des relations entre facteurs de l'environnement susceptibles d'être extrapolées à la France entière pour des matériaux géologiques et des sols de géochimie comparable.

Toutefois, certaines limites apparaissent à la suite de cette première approche :

1. la qualité chimique des eaux de ruisseaux n'est pas complètement connue. C'est une phase plus lourde qui demande des analyses plus nombreuses, en particulier sur les éléments majeurs. Une sélection de cas représentatifs est donc nécessaire au préalable. Par ailleurs, l'étude réalisée n'inclut pas d'aperçu de l'évolution au cours du temps de la chimie des eaux de ruisseaux,
2. une échelle hiérarchique des zones sensibles à l'acidification a été établie pour les Vosges ; toutefois, elle reste sans quantification précise à l'échelle des bassins versants, en particulier vis-à-vis des taux d'altération des sols et des roches. Elle ne précise pas non plus les conséquences de l'acidification vis-à-vis des bilans d'éléments minéraux sur les peuplements forestiers dans les bassins versants.

Les points concernant la chimie complète des eaux de ruisseau et l'altération des sols et des substrats géologiques seront abordés respectivement dans les chapitres 3 et 4 pour les Vosges, en comparaison avec d'autres régions *a priori* sensibles du territoire français. D'autres données concernant en particulier les taux d'altération obtenus sur stations et à l'échelle des bassins versants vis-à-vis des bilans d'éléments minéraux dans les peuplements forestiers seront alors aussi utilisées.

3. les zones sensibles à l'acidification identifiées dans cette première partie du travail ne montrent en première approche que de faibles relations avec les observations relatives au dépérissement forestier (programme DEFORPA).

Ces observations ont concerné dans les Vosges quelque 200 placettes forestières dans lesquelles le jaunissement du feuillage et des anomalies de croissance des arbres ont été régulièrement notés. Dès 1988, une première cartographie en trois classes de dommages sur la base de ces observations a pu être réalisée (Landmann *et al.*, 1989). Elle a pour avantage la simultanéité et le choix des époques pour les observations par des agents locaux permanents de l'ONF, mais pour inconvénient la difficulté d'assurer l'homogénéité des observations du fait d'un grand nombre d'observateurs répartis sur le massif.

Cette carte globale du dépérissement ne concerne que les Vosges du socle à l'exclusion des grès. Néanmoins, les grandes tendances suivantes à l'échelle du massif peuvent être dégagées :

- ce sont les sommets qui présentent systématiquement les signes les plus importants de dépérissement,
- sur le versant alsacien, seules les crêtes présentent des dommages significatifs en particulier entre le Brézouard et le col de la Schlucht,
- sur le versant lorrain, trois ensembles de forêts dépérissantes se dégagent nettement dont deux importants dans le département des Vosges : les vallées de la Plaine et du Rabodeau en direction du Donon dans le Nord Ouest du massif (1), les bassins de Gérardmer et de Remiremont (2) et le secteur de La Bresse en direction des crêtes (3) sur le versant lorrain comme sur le versant alsacien.

Cette répartition spatiale du dépérissement mise en correspondance avec celle de l'acidité des eaux de surface des bassins versants ne montre pas de relations claires entre les deux ensembles. Ainsi, de même qu'une relation simple entre l'ensemble des dommages forestiers et la distribution de la pollution atmosphérique ne peut être définie du fait de la diversité des causes du dépérissement forestier (Landmann, 1993), une correspondance entre les dommages et les secteurs de sensibilité potentielle à l'acidification ne peut sans doute pas non plus être établie. Pour cela, il faudra définir les zones sensibles à l'acidification où le niveau des dépôts atmosphériques dépasse les capacités de pouvoir tampon des écosystèmes. Cela nécessite toutefois une modélisation spatiale relativement précise du dépôt atmosphérique qui n'est pas actuellement disponible.

## 23. EXTENSION A L'ECHELLE DU TERRITOIRE FRANÇAIS

### 231. Typologie des écosystèmes pour l'ensemble de la France

#### 2311. Méthode

Sur la base des résultats obtenus dans les Vosges, nous avons étendu la hiérarchie de sensibilité à l'acidification établie, aux situations comparables du territoire français. Les données chimiques sur les eaux de ruisseaux en amont du cycle de l'eau étant rares dans la plupart des régions françaises, nous avons en premier lieu utilisé les cartes existantes à 1/1 000 000 concernant les formations géologiques, les sols ou la végétation forestière. Compte tenu de l'expérience acquise dans les Vosges, nous avons supposé que la composition chimique des eaux de surface était principalement liée aux caractéristiques physiques et chimiques des sols traversés et des formations géologiques drainées, et que les lois dégagées dans les Vosges pouvaient s'appliquer à d'autres formations géologiques françaises sensibles à l'acidification.

Pour cela, comme l'ont fait Chadwick et Kuilenstierna (1989), nous avons procédé par croisement de tableaux de synthèse issus des légendes de ces cartes, de façon à hiérarchiser, puis localiser les secteurs à risques vis-à-vis de l'acidification et à définir des priorités d'étude à mener sur le territoire français. Les cartes suivantes ont été utilisées :

- la carte géologique à 1/1 000 000 (BRGM, 1996) pour localiser les substrats géologiques sensibles, les matériaux silicatés en particulier,
- la carte des formations superficielles à 1/1 000 000 (Basse de Ménorval et Théobald, 1974) associée à la carte géomorphologique à 1/1 000 000 (Joly, 1989) pour identifier les formations superficielles anciennes (sables et limons d'altération, moraines glaciaires, tourbières),
- les cartes à 1/1 000 000 des sols (INRA, 1995) et de la végétation (Houzard, 1986 ; Ozenda, 1987) pour examiner les convergences de sensibilité avec les formations géologiques.

Il s'agit donc ici de présenter une esquisse sommaire des risques régionaux potentiels d'acidification ( $H^+$ ,  $SO_2$ ) sur le territoire français (faibles, moyens, forts) et non de réaliser une cartographie détaillée à l'aide d'un Système d'Information Géographique (SIG). Cette analyse porte essentiellement sur les milieux forestiers d'une part, et sur les secteurs de prairie permanente qui peuvent leur être associés d'autre part.

### 2312. Résultats obtenus

Les roches ont été classées selon leurs compositions minéralogiques et leurs résistances à l'altération. Ainsi, en fonction de ces deux critères et de la richesse en cations basiques, les roches ont été regroupées en six groupes pour l'ensemble de la France :

1. les quartzites et les grès,
2. les granites acides, à très faibles teneurs en calcium et magnésium,
3. les granites, les gneiss, les micaschistes et les grès argileux, à teneur en calcium et magnésium légèrement plus importante que les précédents,
4. les granites, les gneiss, à teneur relativement forte en calcium et en magnésium,
5. les roches volcaniques basiques : les granites subalcalins, les diorites, les gabbros ou les basaltes,
6. les schistes calcaires, les marnes et les calcaires.

Les quatre premiers ensembles ont été plus particulièrement pris en compte vis-à-vis des risques potentiels d'acidification (Fig. 23). Les formations superficielles qui en sont dérivées (autochtones ou allochtones) ont été considérées. Elles sont plutôt sableuses sur les granites, les gneiss, les micaschistes et les grès, et plutôt limoneuses sur les schistes (Fig. 24).

Pour les sols, essentiellement trois domaines de sensibilité à l'acidification (Pedro et Scherer, 1974) ont été définis (Fig. 25), par opposition à des domaines saturés en cations basiques (Fig. 26), :

1. les sols à acidité élevée riches en aluminium,
2. les sols désaturés à faible acidité,
3. les sols neutres ou saturés en cations basiques.

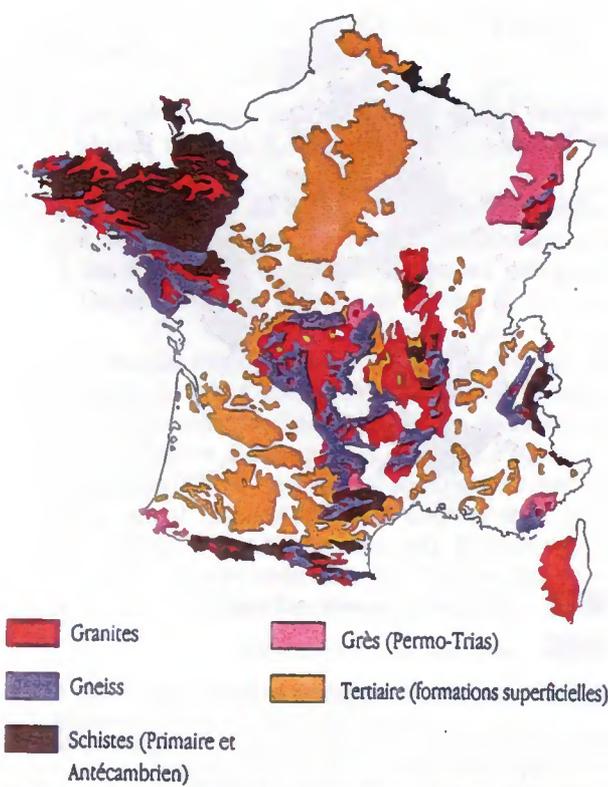
Dans le premier ensemble, on trouve préférentiellement les sols bruns acides, les sols podzoliques et les podzols sur des reliefs qui sont plutôt bien drainés sur des formations superficielles en place (Fig. 27). Dans le second ensemble, on trouve les sols bruns lessivés et lessivés plus ou moins hydromorphes sur des formations superficielles de plaine allochtones, alluvions anciennes ou dépôts éoliens (Fig. 28).

Enfin, les grands ensembles de végétation potentielle correspondant aux secteurs sensibles à l'acidification ont été distingués (Fig. 29) :

1. les chênaies-hêtraies et chênaies charmaies avec plantations résineuses des plaines du Nord-Ouest et du Sud-Ouest de la France,
2. les chênaies à bouleaux avec plantations résineuses de pin maritime de Sologne et des Landes,
3. les hêtraies-sapinières et les plantations résineuses (épicéa et douglas, essentiellement) des montagnes humides (Alpes, Jura, Massif Central, Vosges, Ardennes, Pyrénées notamment),
4. les hêtraies-sapinières avec pin sylvestre des montagnes humides (essentiellement Massif Central, Vosges) et des plateaux du Nord-Est,
5. les mélèzeins, les pinèdes de montagnes sèches et les pinèdes méditerranéennes,
6. les surfaces de prairies où la proportion STH/SAU (Surface Toujours en Herbe / Surface Agricole Utile) est supérieure à 85 %, c'est-à-dire une proportion de prairies permanentes presque toujours supérieure à 70 %.

La combinaison de ces facteurs permet de présenter, en regard des secteurs d'émissions atmosphériques importantes, les régions françaises à risques potentiels d'acidification (Fig. 30), pour lesquelles la probabilité de trouver des sols et des arènes à faible potentiel d'altération est élevée. Les régions non citées présentent en principe peu d'intérêt en termes de sensibilité aux apports atmosphériques acides. Elles comprennent, sauf cas particulier, la totalité des reliefs calcaires (environ 40 % du territoire français) et les terres agricoles à usage intensif, régulièrement entretenues et plus ou moins chaulées.

Au total, c'est environ 30 à 40 % des régions françaises qu'il faut prendre en compte (forêts, landes et prairies naturelles permanentes). Nous les avons classées en trois groupes simples : les montagnes (anciennes ou plus jeunes), les plateaux et les collines, les plaines associées aux grands fleuves (Tab. 5).

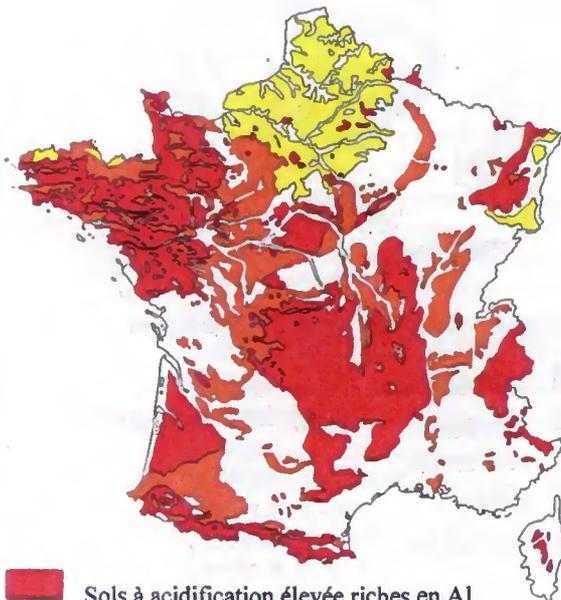


**Figure 23.** Matériaux géologiques sensibles à l'acidité (d'après carte BRGM, 1996)

**Figure 24.** (ci-contre) Formations superficielles quaternaires et autres altérites sensibles à l'acidification (d'après carte INRA, 1989-1995)

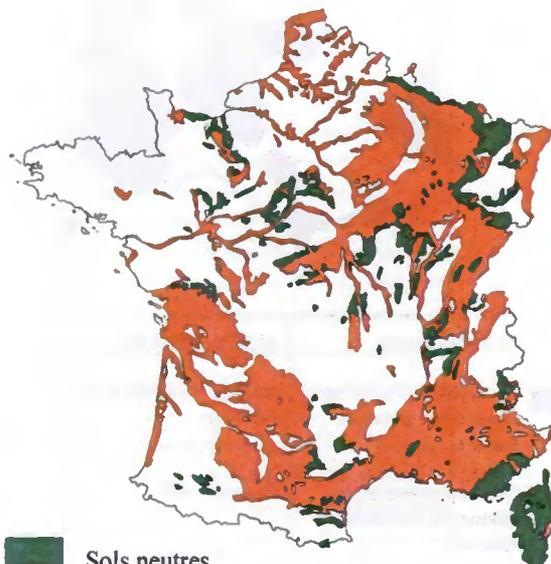


- Sables granitiques
- Sables schisteux et gneissiques
- Sables gréseux
- Sables purs épais
- Sables et sables limoneux sur substrat imperméable
- Argiles à silex et sables
- Sables limoneux des vieux dépôts alluviaux
- Sables limoneux de gneiss, grès et schistes
- Limons schisteux
- Dépôts fluvio-glaciaires
- Formations schisteuses et altérites volcaniques



- Sols à acidification élevée riches en Al
- Sols désaturés à faible acidification
- Sols désaturés à faible acidification sur loess

**Figure 25.** Surfaces pédogéochimiques sensibles à l'acidification (d'après Pedro et Sherer, 1974)



- Sols neutres
- Sols saturés

**Figure 26.** Surfaces pédogéochimiques neutres ou saturées (d'après Pedro et Sherer, 1974)

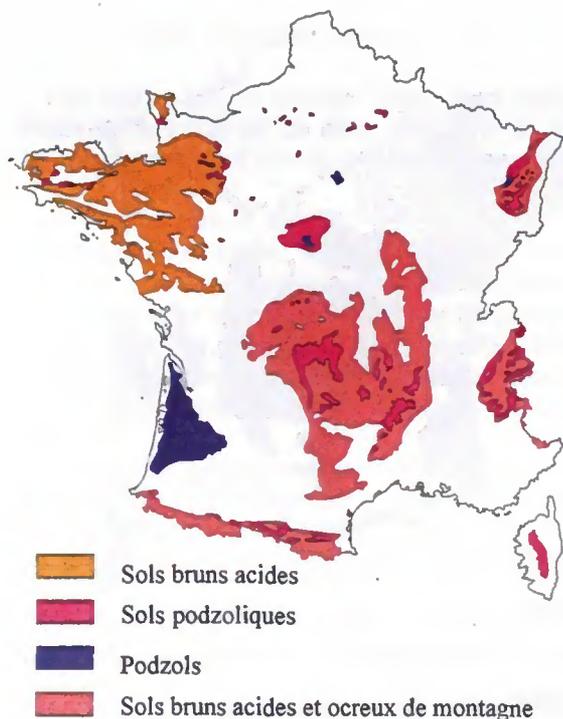


Figure 27. Sols acides drainants (d'après carte INRA, 1967 et 1989-1995)

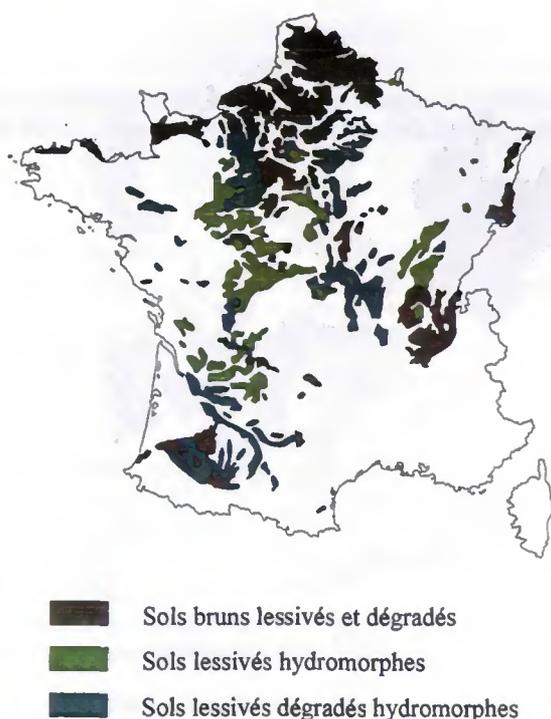
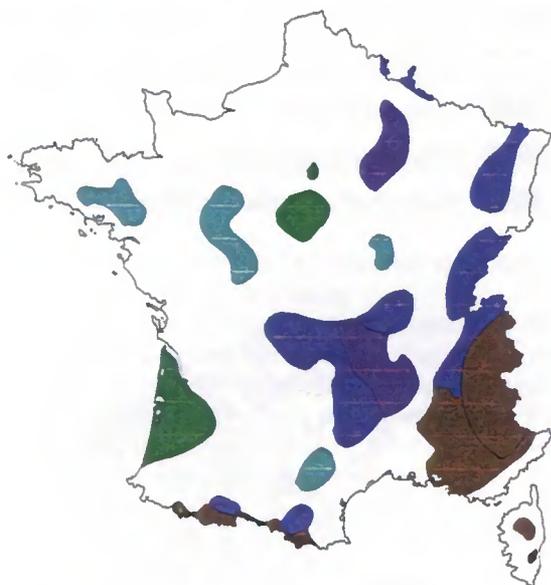
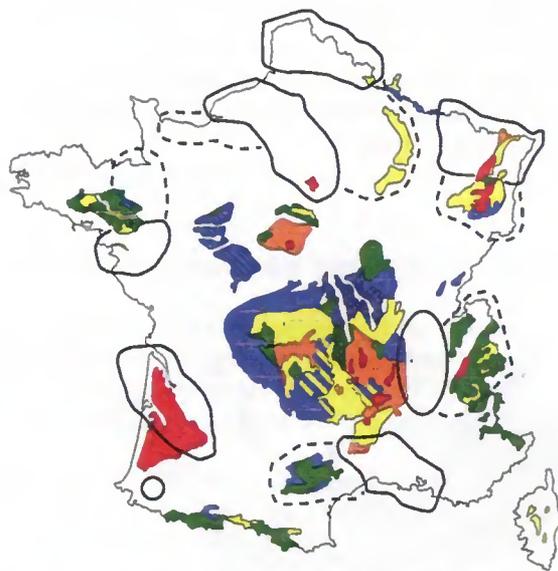


Figure 28. Sols acides hydromorphes (d'après carte INRA, 1967 et 1989-1995)



Forêts résineuses	Régions françaises
Chênaies-hêtraies et chênaies-charmaies avec plantations résineuses	Plaines du Nord-Ouest et du Sud-Ouest
Chênaies à bouleaux et pin maritime avec plantations résineuses	Sologne et Landes
Hêtraies-sapinières et plantations résineuses	Montagnes humides
Hêtraies-sapinières avec pin sylvestre	Montagnes humides acides et plateaux du Nord-Est
Mélèze, pins de montagne et pins méditerranéens	Montagnes sèches



Sensibilités actuelles	Sols hydromorphes
très élevées	lessivés
élevées	lessivés dégradés
moyennes	
faibles	
très faibles	

Figure 30. Répartition des sensibilités actuelles des régions françaises au dépôt atmosphérique acide vis-à-vis des émissions atmosphériques

Figure 29. (ci-contre) Végétation forestière des zones sensibles en France (d'après SCEES, 1982)

Dans ces ensembles, le classement régional par rapport à la sensibilité à l'acidification supposée faible, moyenne ou forte est le suivant :

1. massifs anciens de l'Est de la France (Vosges, Ardennes),  
Massif Central (Limousin, Forez, Morvan, Margeride en premier lieu, puis Cévennes à un moindre titre),
2. Alpes (massif de Belledonne en premier lieu, puis massifs de Chamonix, du Pelvoux et de la Vanoise à un moindre titre), Pyrénées granitiques (pics),
3. les formations fluviatiles anciennes des grands fleuves (vallée de la Seine en particulier dans le Sud-Ouest de l'Ile de France, les vallées de la Loire, du Rhône et la plaine du Bassin Aquitain).

Les autres régions sont soit moins concernées car les surfaces forestières sont faibles (Bretagne, Normandie), soit d'une sensibilité moindre, comme le Sud de la France, où certains sols présentent une capacité importante d'adsorption des sulfates. Ceci constitue un puits de protons non négligeable pour ces écosystèmes (Lelong *et al.*, 1990 ; Probst *et al.*, 1995). D'autre part, ces sols font l'objet de dépôts atmosphériques de poussières sahariennes variables selon les années ; ces dépôts peuvent en effet être suffisamment importants pour neutraliser l'acidité des précipitations sur les bassins versants (Loye-Pilot, 1989). Par ailleurs, les sols hydromorphes de landes humides sur limons anciens d'apport ou d'altération, représentés dans de nombreuses régions françaises, sont mal connus du point de vue de leurs possibilités de neutralisation.

**Tableau 5** - Classement des régions françaises potentiellement sensibles à l'acidification (Party *et al.*, 1994) ; voir également figure 30 page précédente.

Sensibilité régionale	faible	moyenne	forte
<b>Montagnes</b>			
Vosges			*
Ardennes			*
Massif Central			
- Limousin		*	(* local)
- Forez, Morvan	*		
- Montagne noire, Margeride, Cévennes	*	(*)	
Pyrénées	*		(* pics)
Alpes			
- Belledonne		*	(*)
- Chamonix	*	(*)	
- Pelvoux, Vanoise	*	(*)	
<b>Plateaux, collines</b>			
Nord (plaines)	*		(*)
Bretagne			
- Landes de Lanvaux	(*)	*	
- Montagne Noire, Monts d'Arrée	*		
Haute Normandie	*	(*)	
Vendée			
- Régions de Cholet et La Roche sur Yon	*		
<b>Plaines</b>			
Aquitaine			
- Landes	(*)	*	
- Garonne et affluents		*	
Vallée de la Loire			
- Sologne, Orléanais...		*	
Vallée de la Seine			
- Sud-Ouest de l'Ile de France...		*	(*)
Vallée du Rhône			
- Dépôts glaciaires	(*)	*	
- Bresse, Dombes...		*	

## 232. Validation de la typologie de sensibilité à l'acidification

### 2321. Examen du pH et des taux de saturation des sols des placettes des réseaux CEE et RENECOFOR

Pour vérifier et calibrer le diagnostic de sensibilité à l'acidification réalisé dans les paragraphes précédents, les données des programmes européens de suivi des écosystèmes forestiers ont été examinées pour l'ensemble de la France. Nous avons en particulier utilisé le pH et le taux de saturation (S/T) des sols (couche 0-10 cm) des réseaux CEE et RENECOFOR. L'examen de ces données a permis de constater les points suivants :

- 242 des 642 placettes présentent un pH inférieur à 5,5 et un taux de saturation inférieur à 50 % et peuvent être concernées par les risques d'acidification, soit environ 38 %,
- ces placettes sont situées majoritairement dans les régions sensibles à l'acidification déterminées précédemment (Fig. 31).

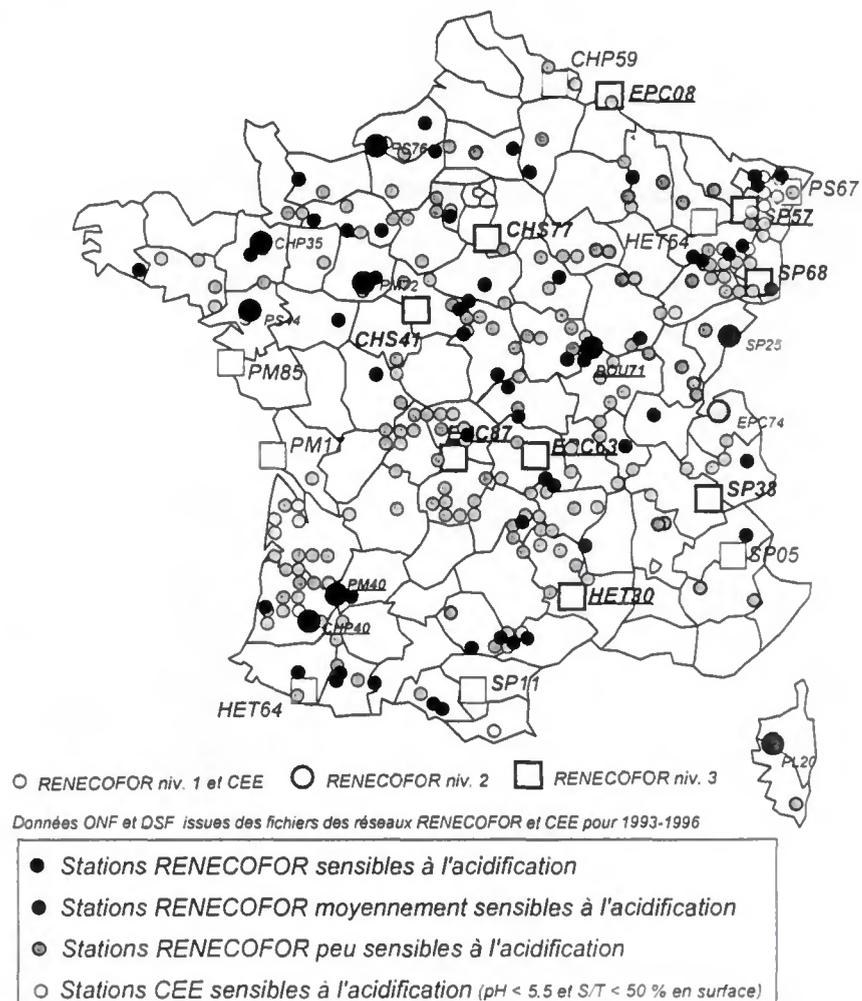
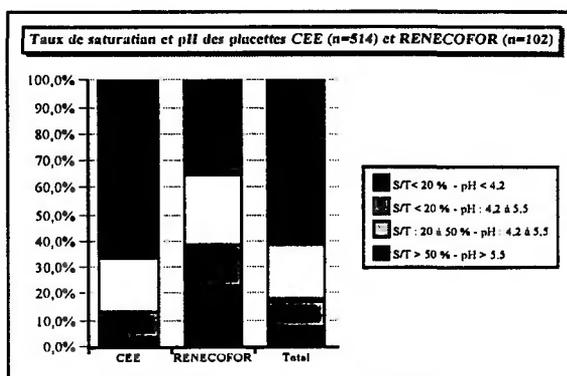


Figure 31. Distribution des pH et des taux de saturation des sols des réseaux CEE et RENECOFOR (d'après les données de Badeau *et al.*, 1999 et de Brêthes et Ulrich, 1998)

Pour ces 242 placettes supposées *a priori* sensibles à l'acidification, la répartition est la suivante (Fig. 32) :

- 8 % des placettes présentent des sols très acides (S/T < 20 % et pH < 4,2),
- 10 % d'entre elles présentent des sols déjà bien acidifiés (S/T < 20 % et pH de 4,2 à 5,5),
- 20 % des placettes présentent des sols d'acidité moindre (S/T de 20 à 50 % et pH de 4,2 à 5,5).



**Figure 32.** Proportions relatives des placettes des réseaux CEE et RENECOFOR d'après le pH et taux de saturation des sols (d'après les données de Badeau *et al.*, 1999, à paraître, et de Brêthes et Ulrich, 1998)

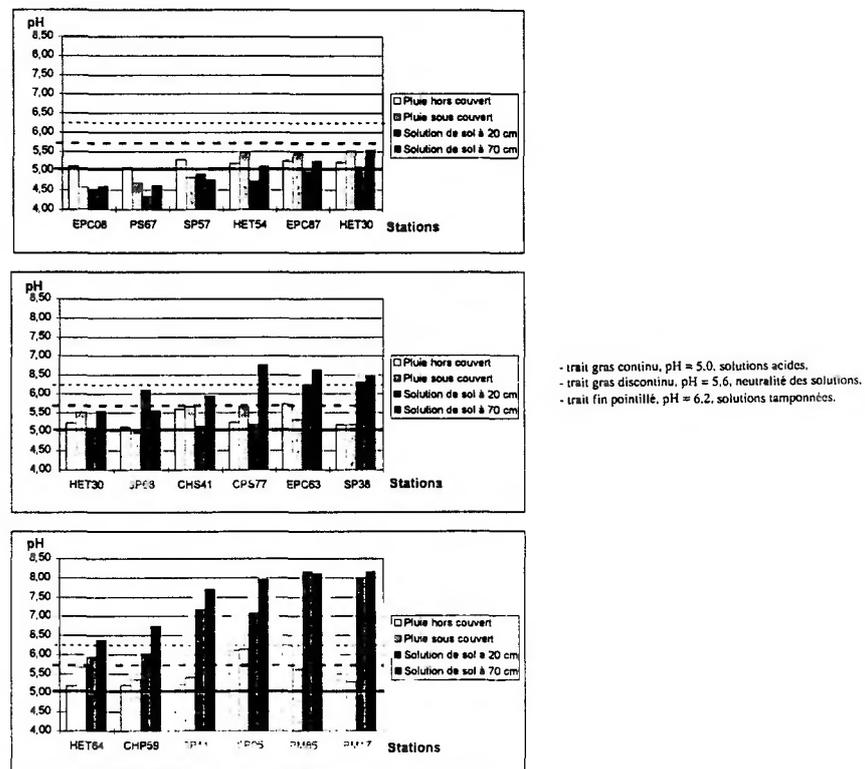
Dans le réseau RENECOFOR, 67 des 102 placettes que compte ce réseau sont acides, soit les deux tiers. Le réseau CEE, systématique à un maillage de 16 km sur l'ensemble du territoire français, compte quant à lui 175 placettes acides sur 540, soit environ un tiers.

La proportion plus ou moins importante des sites acides dans les deux réseaux est liée à leurs objectifs respectifs : étudier et assurer le suivi des dépôts atmosphériques dans les écosystèmes forestiers du territoire français pour le réseau RENECOFOR, assurer un suivi statistique de la santé des forêts pour le réseau CEE (Badeau et Ulrich, 1998). En fait, les données de ces deux réseaux se complètent. Elles sont particulièrement adaptées à notre approche pour l'étude de l'acidification et dans l'objectif de l'évaluation des charges critiques.

### 2322. Acidité des pluies, des pluviollessivats et des solutions de sols par type d'écosystèmes selon les résultats du sous-réseau CATAENAT

Parallèlement aux résultats précédents vis-à-vis du pH et du taux de saturation des sols, nous avons examiné les pH moyens des précipitations hors couvert, des pluviollessivats (précipitations sous le couvert forestier) et des solutions de sols à 20 et 70 cm de profondeur pour les 17 stations de niveau 3 du sous-réseau CATAENAT. Les résultats obtenus (Ulrich *et al.*, 1998) ont permis de distinguer trois groupes de stations (Fig. 33) :

- des stations pour lesquelles le pH des solutions de sol est inférieur à 5,0 et inférieur au pH des précipitations hors couvert et des pluviollessivats (EPC08, PS67, SP57), ou des stations pour lesquelles le pH des solutions de sol est inférieur à 5,5 et est sensiblement équivalent au pH des précipitations hors couvert et des pluviollessivats (HET54, EPC87, HET30),
- des stations pour lesquelles le pH des solutions de sol est compris entre 5,5 et 6,5 et est supérieur au pH des précipitations hors couvert et des pluviollessivats (SP68, CHS41, CPS77, EPC63, SP38),
- des stations pour lesquelles le pH des solutions de sol est compris entre 6,5 et 8,0 et est très largement supérieur au pH des précipitations hors couvert et des pluviollessivats (HET64, CHP59, SP11, SP05, PM85, PM17).



Données ONF issues des fichiers analytiques du réseau RENECOFOR pour les années 1993-1996

Figure 33. Comparaison entre les pH des solutions de sol, des pluies et des pluviollessivats pour les stations de niveau 3 du réseau RENECOFOR (d'après les données de Ulrich *et al.*, 1998)

A partir de l'analyse de ces données et si l'on examine la carte de sensibilité à l'acidification du territoire français (Party *et al.*, 1997), il apparaît que les précipitations hors couvert les plus acides correspondent aux sites définis comme les plus sensibles à l'acidification du territoire français (Fig. 34). Ceci est particulièrement vérifié pour quatre sites du premier groupe dans le Nord-Est de la France, pour les Ardennes (EPC08), les Vosges gréseuses (SP57) et en plaine, de part et d'autre des Vosges gréseuses sur des alluvions qui en sont issues, côté Lorrain (HET 54, terrasses d'alluvions anciennes de la Meurthe) et côté alsacien (PS67, sables Pliocène de Haguenau).

Cette constatation doit cependant être nuancée pour les cas du deuxième groupe où il faut distinguer :

1. les cas où les sites reçoivent des précipitations acides, mais présentent un pouvoir tampon plus important dès la surface ; il s'agit des placettes SP68 dans les Vosges du Sud, EPC63 en Auvergne et SP38 dans les Alpes,
2. les cas où les sites assez sensibles à l'acidification en surface reçoivent des précipitations faiblement acides et où le milieu présente un pouvoir tampon relativement plus important en profondeur,

- en montagne, EPC87 et HET30 sont des sites *a priori* assez sensibles du Massif Central, mais caractérisés par des solutions de sol moins acidifiées en profondeur qu'en surface en raison d'un pouvoir tampon du sol et de la roche encore efficace,

- en plaine, CHS41 et CPS77 correspondent à deux stations du Bassin Parisien *a priori* assez sensibles à l'acidification en surface, mais pour lesquelles le pouvoir tampon est aussi plus important en profondeur.

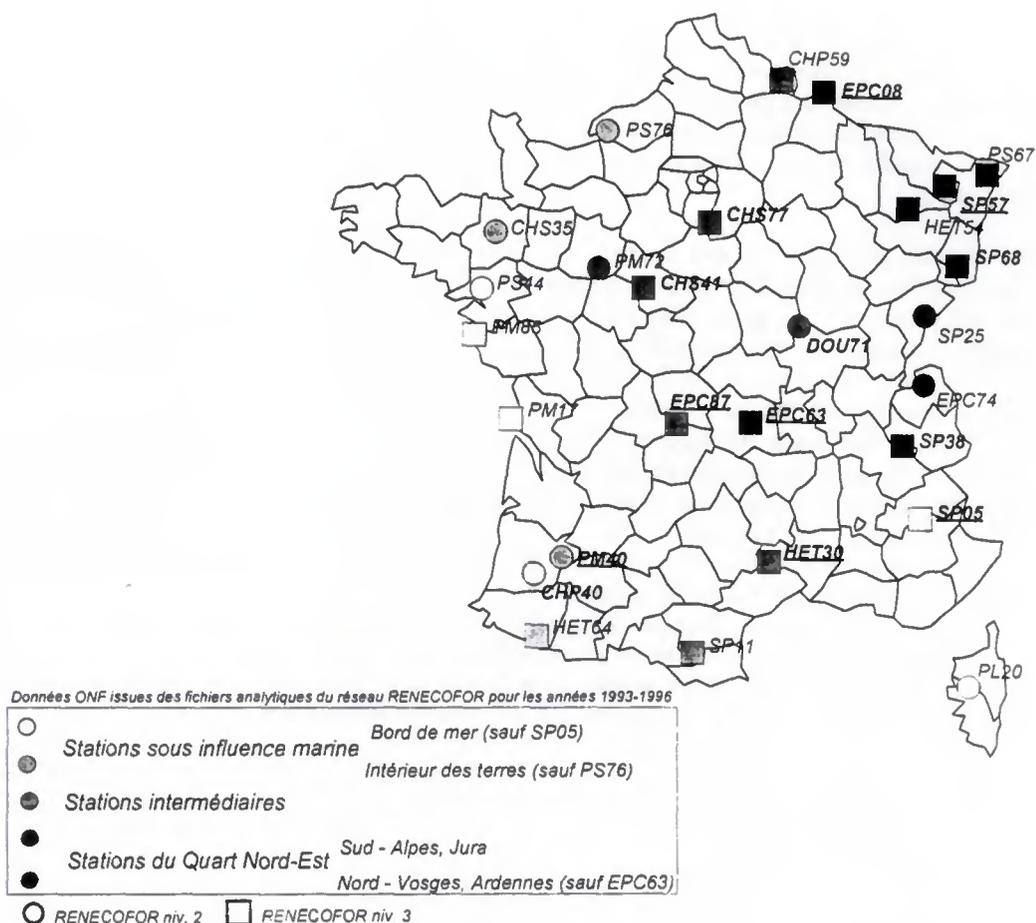


Figure 34. Distribution géographique de la composition chimique des précipitations hors couvert pour les stations de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

L'analyse des paramètres physico-chimiques des sols qui caractérisent ces sites, malgré leur nombre limité, permet de refléter la variété des conditions de milieu du territoire français. Cette analyse permet aussi de valider le diagnostic de sensibilité à l'acidification établi pour les écosystèmes naturels terrestres en particulier forestiers du territoire français, sur la base des facteurs essentiels de l'environnement.

Ces données ont permis de présenter un aperçu de l'évolution chimique des eaux et des solutions lors de leur transit à travers les écosystèmes considérés selon leurs spécificités propres. Certaines de ces placettes seront aussi reliées à la qualité chimique des eaux de ruisseaux prélevées à l'exutoire des bassins versants correspondants dans la suite de ce travail.

## CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, sur la base de l'exemple des Vosges, nous avons proposé une méthode pour l'analyse des facteurs de l'acidification dans les régions sensibles du territoire français. Cette démarche distingue schématiquement quatre compartiments : l'ensemble sol-altérite-roche et son pouvoir tampon, la végétation qui y prélève des éléments minéraux, le drainage profond auquel est liée en partie la composition chimique des eaux de surface, et les apports atmosphériques.

A partir de ce schéma, l'étendue de l'acidification des eaux de surface dans les Vosges a été mise en relation avec les principaux facteurs de l'environnement caractérisant ce massif. Sur la base de la mesure du pH, il ressort que les Vosges présentent près de 8 % de bassins versants comportant des eaux de surface acidifiées et 19 % dont les eaux de surface présentent un faible pouvoir tampon. Ceci a permis de

dresser une répartition spatiale de l'acidité de ce massif. Les bassins versants aux pH les plus bas se situent dans les Vosges du Nord-Ouest sur grès vosgiens (soit les 3/4 des bassins à faible pouvoir tampon) et dans le centre du massif sur des granites acides (soit 1/4 des bassins à faible pouvoir tampon).

Ces secteurs correspondent à ceux précédemment identifiés pour les ruisseaux acides susceptibles d'avoir perdu leurs populations de truites (Probst *et al.*, 1990, 1995) et pour le dépérissement des forêts (Bonneau, 1991a et b).

Ensuite, une échelle d'altérabilité des roches de type acide / base a été définie pour établir une hiérarchie simplifiée des principales familles géologiques du massif vosgien. Pour cela, les analyses répertoriées ont été classées dans un premier temps par secteur géographique (Vosges du Nord, Vosges moyennes, Vosges du Sud), puis par type géologique (granites, granitoïdes, gneiss et migmatites...). Cette première étape a conduit à la définition de 5 classes de sensibilité des substrats vosgiens à l'acidification, sur la base de la composition chimique des roches en  $Fe_2O_3$  et en CaO et MgO.

La chimie des eaux de surface a été mise en relation avec ce classement géochimique des roches. Les différences montrent que, dans les bassins versants, les eaux de surface ne sont pas seulement le reflet du contact eau-roche en raison de la présence d'autres facteurs de l'environnement qui modifient ce signal d'altération. Les formations superficielles et la végétation ont alors été considérées pour pondérer le classement obtenu. Ainsi, l'influence positive ou négative des formations superficielles d'origine glaciaire sur le pouvoir tampon des eaux de ruisseau (le "crassin", matériau compacté entre sol et roche) présentes sur le versant lorrain ou la présence de conifères (particulièrement le pin sylvestre, l'épicéa et les tourbières à sphaignes associées) a été mise en évidence (Probst *et al.*, 1995 ; Party *et al.*, 1995). A l'issue de cette approche, les sensibilités actuelles relatives à la pollution atmosphérique acide des ensembles altérites-sols-roches dans les Vosges ont été définies et cartographiées.

L'extension à tout le territoire français a été réalisée sur la base d'une typologie des écosystèmes pour l'ensemble de la France, prenant en compte les principes de classement mis en oeuvre pour les Vosges et basés sur les caractéristiques des types de matériaux géologiques, des formations superficielles, des sols, des types de végétation et de peuplements forestiers. Une hiérarchie des régions sensibles à l'acidification a été établie. Elle a notamment permis d'orienter le choix de régions d'étude (les Ardennes, quelques régions du Massif Central notamment, et quelques sites du réseau CATAENAT répartis dans les principales régions sensibles du territoire français) en vue de valider et de calibrer les résultats obtenus pour les eaux de surface et les sols dans les Vosges.

Enfin, l'examen des données des réseaux CEE et RENECOFOR a permis de montrer que 242 des 642 placettes de ces réseaux présentent un pH inférieur à 5,5 et un taux de saturation inférieur à 50 %. Ces placettes sont situées majoritairement dans les régions sensibles à l'acidification déterminées précédemment par notre approche.

Après avoir établi une première carte de sensibilité à l'acidification du territoire français (Party *et al.*, 1997), nous avons enfin montré que les précipitations hors couvert les plus acides correspondent aux sites définis comme les plus sensibles à l'acidification du territoire français. Ceci est particulièrement vérifié pour quatre sites du Nord-Est de la France, dans les Ardennes (EPC08), les Vosges gréseuses (SP57) et en plaine, de part et d'autre des Vosges gréseuses sur des alluvions qui en sont issues, côté lorrain (HET 54, terrasses d'alluvions anciennes de la Meurthe) et côté alsacien (PS67, sables Pliocène de Haguenau).

## Chapitre 3

# ETENDUE ET HISTORIQUE DE L'ACIDITE DES EAUX DE SURFACE DANS LES REGIONS SENSIBLES DU TERRITOIRE FRANÇAIS

<i>Résumé</i>	68
<b>31. Matériel et méthodes utilisées</b>	69
311. Prospections régionales des eaux de surface	69
3111. Les eaux de ruisseaux	
3112. Les eaux de sources du massif vosgien	
312. Les placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR	71
3121. Sélection et localisation des placettes	
3122. Particularités des sites échantillonnés	
313. Méthodes d'analyses chimiques	73
<b>32. Caractérisation géochimique des eaux de ruisseaux du territoire français</b>	73
321. Typologie des eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	73
3211. Caractéristiques chimiques générales	
3212. Analyse comparée de la chimie des ruisseaux	
322. Typologie des eaux de ruisseaux de quelques placettes du réseau CATAENAT	82
3221. Caractéristiques chimiques générales	
3222. Analyse comparée de la chimie des ruisseaux	
<b>33. pH et alcalinité : modélisations régionales du pouvoir tampon</b>	85
331. Alcalinité et pH : caractéristiques dans les différents massifs	85
332. Modélisations empiriques du pH et de l'alcalinité	88
3321. Méthode utilisée	
3322. Modèles empiriques pour les eaux de ruisseaux des trois massifs étudiés	
333. Estimation de la contribution de la matière organique au pouvoir tampon des ruisseaux	97
3331. Relation COD-balance ionique pour tous les ruisseaux	
3332. Relation COD/ANC-Alc pour les ruisseaux où Al > 5 µeq/l	
334. Relation pH-teneurs en aluminium dans les ruisseaux des Vosges et des Ardennes	101
<b>34. Pouvoir tampon et changements d'alcalinité des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central</b>	102
341. Méthode	103
342. Résultats	106
<b>35. Evolution temporelle du pouvoir tampon des ruisseaux</b>	111
351. Les sources sur grès des Vosges pour la période 1963-1996	112
352. Les ruisseaux des Vosges échantillonnés en 1988, 1992 et 1997	115
<b>Conclusions</b>	118

## RESUME

Les données complètes de chimie des eaux à l'exutoire de petits bassins versants restent des données peu courantes sur le territoire français (Meybeck, 1986 ; Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Guillet, 1997 ; Boudot *et al.*, 1997 ; Maitat, 1998). Dans l'objectif d'établir des charges critiques, plusieurs prospections géochimiques ont été réalisées sur les eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central. Les échantillons ont été collectés à l'exutoire de petits bassins versants en amont du cycle de l'eau, notamment en période d'étiage. Les analyses chimiques portent principalement sur le pH, l'alcalinité, le carbone organique dissous (COD), les éléments majeurs ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) et l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ).

Environ 60 ruisseaux ont été prélevés dans les Vosges lors de deux périodes d'échantillonnage en 1988 (Probst *et al.*, 1990) et 1992 (Party *et al.*, 1993). En 1992, une étude exhaustive de 800 ruisseaux drainant de petits bassins versants a été réalisée de façon à préciser l'extension de l'acidité des eaux de surface de ce massif en relation avec les paramètres du milieu (végétation, roche mère, type de sol). Ceci a permis d'établir une relation pH-alcalinité en vue d'une extrapolation des données (Party *et al.*, 1993, 1997, voir chap. 2).

Les recherches menées dans les Vosges pour les eaux de surface ont ensuite été entreprises dans les Ardennes, puis dans les régions supposées sensibles du Massif Central. Dans les Ardennes, l'influence des formations superficielles ou de substrats siliceux riches en aluminium a été montrée, en particulier dans des sites associant, en position de plateau, des sols hydromorphes acides, des peuplements d'épicéa et des tourbières. Pour l'ensemble du massif, sur 100 ruisseaux échantillonnés, 25 % ont montré une alcalinité inférieure à 30 meq.l<sup>-1</sup> et 15 % se sont révélés très acides (pH < 5,0 et Alc < 0). L'état d'acidification des eaux de surface y est proportionnellement plus marqué que dans les Vosges. Dans le Massif Central, toutes les mesures effectuées (environ 200 ruisseaux) ont révélé un meilleur pouvoir tampon des eaux de surface : aucun pH n'est inférieur à 6,2 et les valeurs d'alcalinité sont supérieures à 30 meq.l<sup>-1</sup>.

Dans ce chapitre, nous présentons en outre la typologie des eaux de ruisseaux de plusieurs régions françaises (Vosges, Ardennes, Morvan, Limousin, Forez, Margeride, Cévennes...). Une modélisation empirique du pouvoir tampon est présentée pour chacune des régions et la contribution du COD et de l'Al est étudiée.

A l'échelle du territoire français, les eaux de surface de 12 placettes du sous-réseau CATAENAT (niveaux 2 et 3 du réseau RENECOFOR, réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers) ont été analysées. Les résultats montrent des valeurs conformes aux données obtenues régionalement. Enfin, la qualité chimique des eaux traversant les écosystèmes des 25 placettes CATAENAT (précipitations hors couvert, pluviollessivats, solutions de sols à 20 et 70 cm de profondeur pour 17 d'entre elles, eaux de ruisseaux) analysées dans le cadre du suivi du réseau a été considérée. Trois groupes de stations ont pu être discriminés : le premier sous influence marine, le second sous influence nette de dépôts atmosphériques acides, le troisième constitué de stations intermédiaires entre ces deux pôles. Ainsi, en France, on montre que les précipitations atmosphériques les plus acides se produisent sur les sites les plus sensibles à l'acidification, soit le Nord-Est, les Vosges et les Ardennes en particulier.

Enfin, les analyses chimiques de 550 sources d'eau potable du massif vosgien, archivées dans les DDASS depuis 10 à 30 ans, ont été examinées. L'extension de l'acidité des sources a pu être établie pour les secteurs où l'acidité des eaux de ruisseaux avait déjà été montrée. Pour une trentaine d'entre elles, localisées dans les grès du Massif Vosgien, les tendances géochimiques à long terme ont pu être établies. Ces séries temporelles de plus de 30 ans, dont l'évolution moyenne par type de roche a pu être établie statistiquement, montrent toutes des baisses de pH et d'alcalinité dont l'intensité est plus importante pour les grès siliceux que pour les grès argileux (respectivement, pH : - 18 % et - 7 % ; alcalinité : - 89 % et - 33 % ; Ca+Mg : - 50 % et - 30 %). Ceci montre l'influence nette du pouvoir tampon des roches drainées dans la neutralisation des apports atmosphériques acides.

L'étude d'une quinzaine de ruisseaux prélevés 3 fois ces 10 dernières années semble montrer de légères remontées de pH et d'alcalinité du fait d'une baisse importante de soufre et d'azote. On observe aussi une baisse des apports de Ca et Mg atmosphériques, ce qui rend l'amélioration encore précaire.

## INTRODUCTION

Dans le but de caractériser d'un point de vue chimique les eaux de surface, des petits bassins versants non pollués ont été prospectés en période d'étiage dans les Vosges, les Ardennes et plusieurs régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez et Margeride) ainsi que 12 placettes sélectionnées dans le sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR. Nous avons également utilisé des données acquises dans les Cévennes (Guillet *et al.*, 1997). En effet, les données complètes de chimie des eaux à l'exutoire de petits bassins versants restent des données peu courantes sur le territoire français (Meybeck, 1986 ; Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Guillet *et al.*, 1997 ; Boudot *et al.*, 1997). Ces données sont essentielles en particulier pour établir les charges critiques comme cela a pu être effectué notamment pour des eaux de lacs dans plusieurs pays d'Europe (Henriksen, 1990 ; Henriksen *et al.*, 1992 ; Battarbee *et al.*, 1993 ; Hall *et al.*, 1995).

Les eaux de surface étudiées seront d'abord présentées selon leur composition chimique en éléments majeurs. Ensuite, les relations existant entre la qualité des eaux et les principaux facteurs de l'environnement (géologie, végétation forestière) seront examinées. L'objectif de cette approche est de permettre un classement relatif des régions étudiées selon leur sensibilité potentielle à l'acidification.

Par ailleurs, les relations entre les valeurs de pH et d'alcalinité seront établies par région étudiée. Les contributions à l'alcalinité des teneurs en COD et en aluminium seront analysées notamment pour les ruisseaux les plus acides. A partir de ces relations, le pouvoir tampon actuel des différents types de ruisseaux et les changements d'alcalinité qui peuvent être attribués à la pollution atmosphérique seront considérés. Cette caractérisation géochimique des eaux de surface en relation avec les paramètres du milieu est une étape essentielle en vue de l'évaluation des charges critiques. Enfin, l'évolution historique de l'acidification des eaux sera présentée dans deux cas pour lesquels les données sont disponibles :

- une quinzaine de ruisseaux répartis dans les Vosges et analysés en période d'étiage à trois reprises en 1988, 1992 et 1997,
- une trentaine de sources d'alimentation en eau potable concernant les Vosges gréseuses et pour lesquelles des données d'analyses chimiques sont disponibles pour la période 1963-1996.

## 31. MATERIEL ET METHODES UTILISEES

### 311. Prospections régionales des eaux de surface

#### 3111. Les eaux de ruisseaux

Les données de trois échantillonnages de ruisseaux réalisés en période d'étiage, à l'automne 1992 pour les Vosges, à l'automne 1994 pour les Ardennes et à l'automne 1996 pour le Massif Central, ont été utilisées conformément aux priorités définies dans le chapitre précédent. Dans les trois cas, l'échantillonnage a été orienté vers les ruisseaux supposés présenter une sensibilité à l'acidification évaluée après une mesure de pH et d'alcalinité d'un grand nombre de ruisseaux pour les différents massifs (les ruisseaux des Vosges déjà présentés, des Ardennes et de 4 petites régions du Massif Central). Comme dans les Vosges, ces petits bassins versants ont été sélectionnés d'une part, parce qu'ils sont situés en amont du cycle de l'eau et ne sont donc pas affectés par des pollutions ponctuelles et d'autre part, parce qu'ils sont représentatifs des principaux facteurs de l'environnement. Les données concernant la végétation, les roches, les sols et les formations superficielles des bassins versants drainés ont été obtenues comme précédemment à partir de cartes et d'études régionales antérieures (notamment la banque de données géochimiques du CRPG, Nancy).

Les prélèvements effectués au cours des années 1992 et 1994 n'ont pas présenté de problème particulier dans les Vosges et les Ardennes. En revanche, certains ruisseaux du Massif Central n'ont pas été prélevés du fait de la sécheresse de l'été 1996 : ainsi, sur plus de 200 bassins répertoriés *a priori*, une centaine seulement ont pu être prélevés. Dans l'ensemble des trois régions, le pH a été mesuré sur le terrain pour plus de 900 bassins versants (613 dans les Vosges, 106 dans les Ardennes, plus de 200 dans le Massif Central) et pour plus de 300 d'entre eux une mesure de pH et d'alcalinité a été effectuée au laboratoire (150 dans les Vosges, 52 dans les Ardennes, 110 dans le Massif Central). Enfin, selon les similarités observées entre bassins versants (pH et alcalinité des eaux de ruisseaux, types de roches), un

choix de bassins représentatifs des conditions d'environnement rencontrées a été effectué. Pour les bassins retenus, une analyse chimique complète des eaux du ruisseau drainant a été réalisée. Il s'agit de 59 petits bassins pour les Vosges, 36 pour les Ardennes et 110 pour le Massif central (20 dans le Limousin, 29 dans le Morvan, 20 en Margeride et 41 dans le Livradois-Forez), soit plus de 200 échantillons au total.

### 3112. Les eaux de sources du massif vosgien

#### 1. Origine, critères de recueil et validité des données. Limites de l'approche

Pour l'alimentation en eau potable des collectivités du massif des Vosges, plus de 2 000 sources AEP sont captées, suivies et analysées selon des critères de potabilité pour plusieurs paramètres chimiques depuis 10 à 30 ans. Ces données sont enregistrées dans les services Santé et Environnement des DDASS de 5 départements d'Alsace et de Lorraine : le Bas-Rhin et le Haut-Rhin d'une part, la Moselle, la Meurthe-et-Moselle et les Vosges, d'autre part. Ainsi, environ 550 sources ont été retenues dans ces secteurs ; elles ont fait l'objet d'un stockage en base de données. Ces données présentent les caractéristiques suivantes :

- les prélèvements sont réalisés périodiquement (1 à 4 fois par an, généralement 2 fois à des dates proches de l'étiage, à l'automne ou de la fonte des neiges, au printemps) sauf cas de pollution chronique ; une douzaine de paramètres chimiques sont analysés sur chaque échantillon depuis le début des années 60 pour certaines d'entre elles ;
- en ce qui concerne la santé publique, la priorité pour les services des DDASS concerne la bactériologie, puis porte sur quelques paramètres chimiques à effets directs et reconnus sur la santé humaine (les nitrates ou le fer, par exemple) ; ainsi, tous les paramètres nécessaires à la connaissance de la sensibilité à l'acidification et à l'approche "charges critiques" ne sont pas toujours disponibles (les cations basiques, par exemple, sont rarement dosés),
- les séries de données peuvent être incomplètes (prélèvements manquants certaines années), porter sur un nombre de paramètres trop limités, ou encore présenter des erreurs de report ou d'analyses. Par ailleurs, les résultats analytiques n'ont pas toujours été exprimés avec une précision suffisante. Enfin, les pratiques de chaulage, de javellisation ou autres traitements chimiques parfois effectués, ou encore l'identité précise de la source ou sa localisation peuvent dans certains cas ne pas avoir été mentionnés correctement,
- enfin, les techniques analytiques ont évolué en 30 ans.

En dépit de ces limites, qu'il est nécessaire de mettre en évidence dans un souci de qualité de traitement, ces données constituent une base unique permettant un recul historique en matière d'évolution géochimique du milieu en relation avec l'évolution des climats de pollution au cours des 30 ans passés. Dans un contexte de pollution atmosphérique transfrontière, l'évolution de leur qualité chimique au cours de ces dernières décennies permet de cerner l'influence des dépôts acides sur les eaux de surface. Ces données sont particulièrement précieuses car elles constituent le seul recul dans le temps actuellement disponible en France. Une sélection de ces données a été effectuée pour ne retenir que les séries de données les plus longues situées dans les zones sensibles aux risques d'acidification du massif des Vosges préalablement définies par l'étude des ruisseaux (voir chap. 2).

#### 2. Méthodes de recueil, de tri et d'analyse

Les DDASS des départements du versant lorrain, *a priori* le plus sensible aux charges d'acidité (Party *et al.*, 1993), soit la Moselle et la Meurthe-et-Moselle pour les grès, les Vosges pour les granites, ont été retenus en priorité. Jusqu'en 1991, les données chimiques concernant la qualité des eaux de sources sont consignées sur des bordereaux d'analyse papier souvent archivés dans un ordre chronologique par commune et par source. Les plus anciennes archives ont été retrouvées en Moselle (archives conservées depuis les années 60). Un classement du même type a été assuré dans les Vosges et en Meurthe-et-Moselle, avec une localisation des sources sur cartes IGN à 1/25 000 par ban communal. Cependant, les données d'archives sont rarement disponibles pour les années antérieures à la période 1970-1980, ce qui en limite la portée.

Seules les analyses portant sur la physico-chimie et la chimie des eaux ont été retenues (analyses dites de type II, de type I plus complète ou de type C et P depuis 1991). Les analyses portant uniquement sur la bactériologie (dites de type III, ou de type B depuis 1991) ont été écartées. Il en a été de même des

analyses des captages d'eau ayant subi un traitement de neutralisation (chaulage à la source) s'il était indiqué, ou des séries de données très courtes dont la source n'était pas clairement identifiable. Enfin, au moindre doute de pollution possible en amont, les sources n'ont pas été considérées.

La première étape a consisté à stocker ces données sur support informatique d'après l'archivage propre à chaque DDASS, puis à les classer de façon homogène. La saisie a été organisée par date et par source. Chaque source est répertoriée par un numéro national BRGM par huitième de feuille à 1/50 000 et a été géoréférencée. Les paramètres suivants ont été enregistrés :

- T°C, résistivité ou conductivité (depuis 1987), pH, matière organique (mg/l),
- dureté (DHT, soit la somme de Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup>), titre alcalimétrique complet (TAC, soit l'ensemble des anions CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>), en °F (degré français),
- Fe<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en mg/l sur toutes les analyses,
- Mn<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-</sup> en mg/l sur de rares analyses, les éléments traces en mg/l sur certaines analyses les plus récentes.

### 312. Les placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR

#### 3121. Sélection et localisation des placettes

Les placettes du sous-réseau CATAENAT sont dites de "niveau 3" quand elles permettent la collecte de données sur les dépôts atmosphériques et sur les solutions de sols. Dans notre approche, les placettes considérées ont été choisies en fonction des peuplements forestiers, des types de roches et/ou de formations superficielles, des types de sols et de la position géographique témoignant de dépôts atmosphériques différents. Ces critères de sélection ont été retenus pour obtenir une représentativité des grands types d'écosystèmes forestiers à l'échelle du territoire français, à la fois pour les eaux et pour les sols forestiers. Ces placettes, dont les caractéristiques environnementales ont été décrites en détail (Ponette *et al.*, 1997 ; Lebourgeois *et al.*, 1997 ; Brêthes et Ulrich, 1998 ; Dobremez *et al.*, 1997 ; Ulrich *et al.*, 1998), sont les suivantes (Fig. 35) :

- dans les Ardennes et dans les Vosges,

- **EPC08** : peuplement d'épicéas (*Picea abies*) sur schistes alumineux
- **SP57** : peuplement de sapins (*Abies alba*) sur grès vosgien
- **SP68** : peuplement de sapins (*Abies alba*) sur grauwackes (origine volcanique)

- dans le Massif Central,

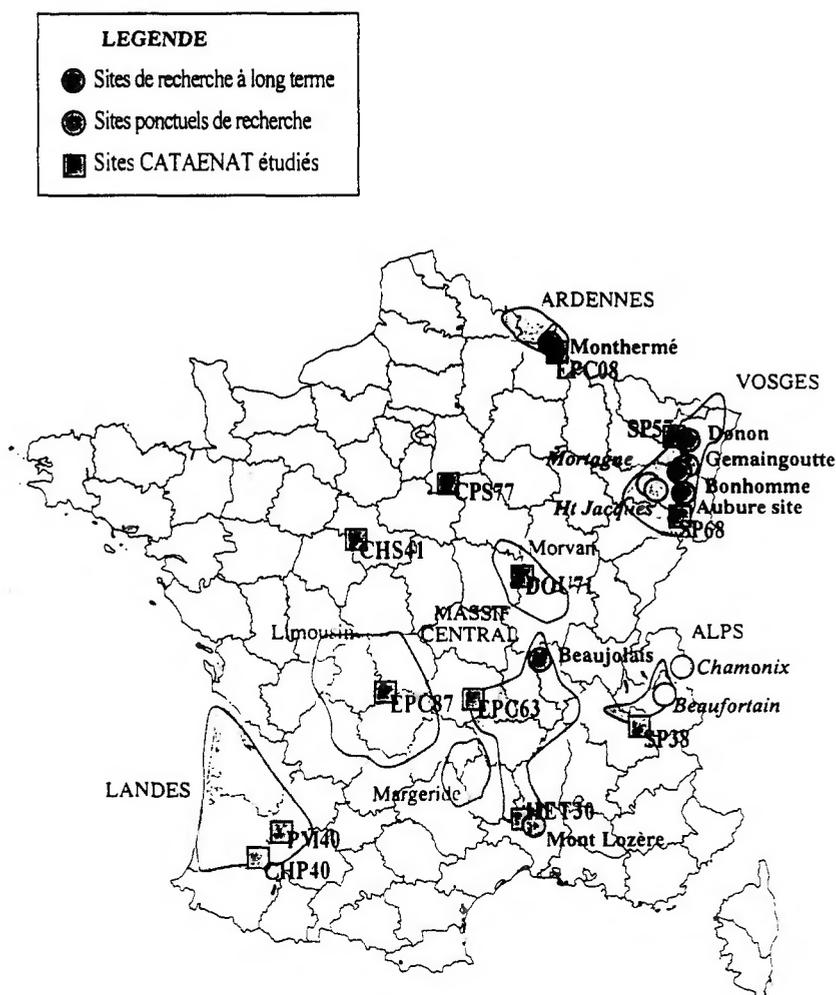
- **DOU71** : peuplement de douglas (*Pseudotsuga menziesii*) sur granite (dans le Morvan)
- **EPC63** : peuplement d'épicéas (*Picea abies*) sur scories et basalte (en Auvergne)
- **EPC87** : peuplement d'épicéas (*Picea abies*) sur granite (plateau de Millevaches dans le Limousin)
- **HET30** : peuplement de hêtres (*Fagus sylvatica*) sur granite (Mont Aigoual dans les Cévennes)

- dans les Alpes,

- **SP38** : peuplement de sapins (*Abies alba*) sur moraine glaciaire et micaschistes (dans la chaîne de Belledonne)

- dans les plaines de l'Ouest et du Sud-Ouest de la France,

- **CPS77** : peuplement de chênes sessiles (*Quercus petraea*) et pédonculés (*Quercus robur*) sur les sables de Fontainebleau, recouvrant des limons sableux puis des meulière (dans le Bassin Parisien),
- **CHS41** : peuplement de chênes sessiles (*Quercus petraea*) sur les limons des formations à silex du Centre de la France (dans le Val de Loire),
- **PM40** : peuplement de pins maritimes (*Pinus pinaster*) sur les sables des Landes du Sud-Ouest de la France,
- **CHP40** : peuplement de chênes pédonculés (*Quercus robur*) sur les alluvions de la vallée de l'Adour proches des Landes du Sud-Ouest de la France.



**Figure 35.** Localisation géographique des régions étudiées et des placettes sélectionnées parmi l'ensemble des placettes du sous-réseau CATAENAT (placettes de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR)

Les placettes citées ci-dessus permettent de prendre en compte une série de cas types très différents et représentatifs de surfaces importantes occupées par les écosystèmes forestiers français susceptibles, à des degrés variables, d'une sensibilité à l'acidification en France. Il s'agit de 9 placettes de niveau 3 sur les 17 existantes dans le réseau CATAENAT. Les 8 autres sont en effet apparues *a priori* moins appropriées pour établir les sensibilités aux charges critiques d'acidité (écosystèmes carbonatés, pollution locale, ...). En conséquence, certaines régions potentiellement sensibles ne sont pas considérées ici (Pyrénées, Bretagne, Normandie). Par ailleurs, trois des 10 placettes de niveau 2 ont également été utilisées. Ces placettes ont toutefois l'inconvénient de ne pas présenter le suivi des solutions de sols comme les placettes de niveau 3. Mais leur sélection a permis de pallier les lacunes de représentativité géographique des placettes de niveau 3 importantes vis-à-vis de la sensibilité à l'acidification du territoire français (Landes du Sud-Ouest, Nord-Est du Massif Central).

### 3122. Particularités des sites échantillonnés

Sur les 12 placettes retenues, certaines ont fait l'objet de prélèvements d'eau de ruisseaux à l'exutoire du bassin versant (BV), d'autres d'eau libre à la base du profil de sol (saturation d'eau en excès dans certains sites de plaine). Quelques-unes n'ont fait l'objet d'aucun prélèvement du fait de l'absence d'un bassin versant identifiable, d'un bassin versant "sec" (le bassin versant est identifiable, mais aucun ruisseau n'y coule) ou de l'absence d'eau libre dans le profil.

Les placettes sélectionnées correspondent ainsi aux situations suivantes :

- sites à BV identifiable avec ruisseau : DOU71, EPC87, HET30, SP38, PM40 ;
- sites à BV identifiable sans ruisseau : EPC63 (le ruisseau du BV le moins éloigné et situé dans des conditions environnementales similaires a néanmoins été prélevé), EPC08, SP57, SP68, ces 3 sites étant proches de BV analogues échantillonnés en 1992,
- sites à BV non identifiable, mais prélèvement d'eau libre à la base du profil : CHS41, CHP40,
- site sans aucun prélèvement possible (pas de BV identifiable, pas d'eau libre à la base du profil) : CPS77.

Les eaux libres prélevées à la base des profils permettront de tenir compte de la composition chimique d'eau drainant des horizons plus profonds que ceux drainés par les solutions de sols prélevées régulièrement dans le cadre du suivi du réseau RENECOFOR. Cette eau libre se rapproche de l'eau qui alimentera les eaux de surface.

### 313. Méthodes d'analyses chimiques

Les eaux ont été filtrées à 0.45  $\mu\text{m}$  excepté pour le dosage de l'aluminium (0,025  $\mu\text{m}$ ), si possible sur le terrain (quand les durées de prospection étaient trop longues). Les échantillons ont été tenus au froid en permanence lors des prospections itinérantes sur plusieurs jours. Les analyses chimiques ont été entreprises dès le retour au laboratoire. Les échantillons sont maintenus au froid (5°C) avant leur analyse, réalisée au plus tard dans les deux mois suivants au laboratoire de chimie des eaux du CGS/CNRS de Strasbourg.

Tableau 6 - Méthodes d'analyses des paramètres chimiques et type d'appareils de mesure utilisés

Conductivité	pH	Alcalinité	H4SiO4, NH4+	Ca2+, Mg2+, Na+, K+	SO42-, Cl-, NO3-	COD
Conductimètre	pHmètre	Titrimétrie à H2SO4 et méthode de GRAN	Colorimétrie	Spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme	Chromatographie ionique	Combustion à 550 °C
CONSORT K511	METTLER et ORION	METTLER et ORION	Chaîne TECHNICON	PERKIN-ELMER	DIONEX	TOC 5000 SHIMAZU

La conductivité, le pH et l'alcalinité ont été mesurés en priorité. Les cations (calcium, magnésium, potassium et sodium) ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. Les anions (chlorures, nitrates et sulfates) ont été dosés par chromatographie ionique (Dionex). L'ammonium et la silice ont été dosés par colorimétrie (à la chaîne automatique Technicon). Enfin, le dosage de l'aluminium a été effectué par ICP-E. Au terme de l'analyse, la neutralité électrique est vérifiée, ce qui permet d'envisager rapidement le contrôle d'un dosage ou l'analyse d'autres éléments.

## 32. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES EAUX DE RUISSEAUX DU TERRITOIRE FRANÇAIS

### 321. Typologie des eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central

#### 3211. Caractéristiques chimiques générales

D'une façon générale, les eaux des ruisseaux présentent des caractéristiques très différentes dans le Massif Central en comparaison aux massifs des Vosges et des Ardennes.

##### 1. Le pH, l'alcalinité et l'ANC (Tab. 7)

C'est dans les Ardennes que les pH et les alcalinités les plus basses sont observées (5,95 et 0,020 meq/l pour les valeurs médianes). Dans les Vosges, les valeurs médianes du pH et de l'alcalinité sont respectivement de 6,37 et 0,042 meq/l. Dans les Ardennes, le pH des eaux de ruisseaux le plus faible est

de 3,95, l'alcalinité la plus faible de -0,112 meq/l. Dans les Vosges, ces valeurs sont respectivement de 4,56 pour le pH et de -0,027 pour l'alcalinité. Le Massif Central présente quant à lui des valeurs plus élevées (de 6,7 à 6,9 pour le pH et de 0,120 à 0,200 meq/l pour l'alcalinité). De légères nuances sont observées pour les pH ; les pH les plus faibles sont compris entre 5,9 et 6,4. Pour l'alcalinité, les valeurs les plus faibles se situent entre 0,030 et 0,040 meq/l. Ainsi, aucun des ruisseaux échantillonnés dans les différentes régions du Massif Central ne présente d'eaux acides.

**Tableau 7** - pH, alcalinité et ANC des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1994 ; Février *et al.*, 1999 ; Hissler, 1997 ; Guillet *et al.*, 1997)

Région	pH médiane	pH Extrêmes	Alc. médiane	Alc. Extrêmes	ANC médiane	ANC Extrêmes
Vosges (n=38)	6,37	4,56/7,62	0,042	-0,027/0,51	0,036	-0,069/0,51
Ardennes (n=36)	5,95	3,95/8,05	0,020	-0,112/1,54	0,020	-0,211/1,63
Morvan (n=29)	6,71	6,31/7,44	0,122	0,045/0,693	0,142	0,072/0,742
Limousin (n=20)	6,74	6,26/7,69	0,140	0,032/1,170	0,155	0,045/0,553
Forez (n=41)	6,89	6,41/7,27	0,176	0,046/0,470	0,203	0,081/0,500
Margeride (n=20)	6,81	6,43/7,11	0,144	0,079/0,232	0,158	0,081/0,263
Cévennes (n=79)	6,67	5,83/7,57	0,197	0,040/2,158	0,215	0,015/2,469

\* Alc. et ANC en meq/l

## 2. Les cations et les anions (Tab. 8)

D'une façon générale, les eaux de surface échantillonnées dans ces massifs sont des eaux diluées, oligotrophes. La minéralisation moyenne ou Total des Sels Dissous (TSD) présente des valeurs médianes allant de 28 mg/l à 55 mg/l (à l'extrême, un peu plus de 100 mg/l au plus) entre les différents massifs.

Les ruisseaux les mieux tamponnés, aux teneurs les plus fortes en cations divalents (Ca, Mg), drainent préférentiellement les roches les plus basiques. Ainsi, les valeurs de Ca+Mg les plus fortes sont observées pour les ruisseaux drainant les schistes des Ardennes ou ceux des Cévennes. Pour les régions très majoritairement granitiques, les teneurs en cations divalents sont dans certains cas 2 à 3 fois plus faibles (Limousin, Margeride). Comparativement, les valeurs médianes de K sont faibles (0,007 à 0,024 meq/l).

**Tableau 8** - Valeurs médianes pour les cations et les anions des eaux des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1994 ; Février *et al.*, 1999 ; Hissler, 1997 ; Guillet *et al.*, 1997)

Région	Ca	Mg	K	Na	SCat.	SO4	NO3	Cl	SAn.	TSD
Vosges (n=38)	0,112	0,058	0,024	0,132	0,328	0,118	0,056	0,110	0,301	28
Ardennes (n=36)	0,096	0,116	0,007	0,107	0,382	0,175	0,018	0,118	0,397	34
Morvan (n=29)	0,084	0,042	0,015	0,157	0,330	0,040	0,032	0,081	0,311	48
Limousin (n=20)	0,056	0,040	0,015	0,178	0,283	0,016	0,027	0,117	0,274	40
Forez (n=41)	0,112	0,064	0,019	0,167	0,405	0,064	0,020	0,073	0,352	50
Margeride (n=20)	0,078	0,044	0,009	0,106	0,235	0,040	0,004	0,033	0,216	35
Cévennes (n=79)	0,204	0,101	0,012	0,096	0,420	0,090	0,011	0,056	0,373	55

\* Valeurs en meq/l, sauf TSD en mg/l

Les bassins versants dont les eaux sont riches en anions d'acides forts ( $\text{SO}_4^{2-}$  en particulier et  $\text{NO}_3^-$ ) se localisent dans les parties les plus acides des Ardennes et des Vosges.

L'exposition influence dans certains cas la composition chimique des eaux de ruisseaux selon la nature et l'importance des apports atmosphériques. La teneur des eaux de ruisseaux en  $\text{SO}_4$ , Na et Cl est ainsi en relation avec l'exposition du bassin versant drainé dans les Ardennes (Février, 1996). En effet, selon Probst *et al.* (1992) et Ulrich *et al.* (1995), dans ce type d'eaux drainant des bassins versants silicatés, les chlorures et les sulfates sont apportés essentiellement à l'écosystème par les dépôts atmosphériques.

En ce qui concerne Cl, deux groupes de ruisseaux peuvent être distingués : l'un avec des teneurs supérieures à 0,100 meq/l (Vosges, Ardennes, Limousin), l'autre présentant des valeurs comprises entre 0,030 et 0,080 meq/l (Morvan, Forez, Margeride, Cévennes). On peut supposer un effet des apports marins plus importants en provenance de l'Ouest pour le premier groupe. Pour SO<sub>4</sub>, les valeurs mesurées séparent les Vosges et les Ardennes (valeurs médianes supérieures à 0,100 meq/l) du Massif Central qui présentent des valeurs comprises entre 0,016 dans le Limousin et 0,090 meq/l dans les Cévennes. Les valeurs élevées des deux premiers massifs peuvent être attribuées à des apports de polluants atmosphériques plus importants dans ces régions. Comparativement, les valeurs médianes de NO<sub>3</sub> sont moindres (0,004 à 0,032 meq/l dans le Massif Central, 0,018 dans les Ardennes et 0,056 dans les Vosges).

### 3. L'aluminium et les protons, le carbone organique dissous (COD) (Tab. 9)

En regard des faibles valeurs de pH observées dans les Ardennes et dans les Vosges, l'aluminium a été dosé dans les eaux de surface de ces massifs. En relation avec les pH les plus bas, les valeurs les plus fortes en Al sont observées dans les Ardennes (0,113 meq/l), puis dans les Vosges (0,054 meq/l). En revanche, aucune teneur significative n'a été détectée dans les eaux de ruisseaux du Massif Central quelle que soit la région prospectée.

Enfin, le carbone organique dissous (COD) montre des valeurs médianes comprises entre 1,30 et 3,00 mg/l, les médianes les plus faibles étant observées dans les Ardennes et la Margeride, les plus élevées dans le Forez. Les valeurs les plus élevées s'établissent à plus de 6 mg/l.

**Tableau 9** - Acidité, aluminium, silice et COD des eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1994 ; Février *et al.*, 1999 ; Hissler, 1997 ; Guillet *et al.*, 1997)

Région	H médiane	H extrêmes	Al médiane	Al extrêmes	COD médiane	COD extrêmes	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> médiane
Vosges (n=38)	0,003	0,001/0,028	0,037	0,003/0,054	2,04	0,55/5,50	0,116
Ardennes (n=36)	0,002	0,001/0,112	0,022	0,005/0,113	1,30	0,48/6,40	0,100
Morvan (n=29)	0,000	0,000/0,001	0,002	-	2,15	0,96/5,57	0,243
Limousin (n=20)	0,000	0,000/0,001	0,002	-	1,42	0,59/3,66	0,205
Forez (n=41)	0,000	0,000/0,001	0,001	-	2,94	1,20/5,97	0,240
Margeride (n=20)	0,000	0,000/0,001	< 0,001	-	1,38	0,74/1,94	0,169
Cévennes (n=79)	0,000	0,000/0,002	-	-	-	-	-

\* H, Al, en meq/l, COD en mg/l, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en µmoles/l

### 3212. Analyse comparée de la chimie des ruisseaux

La chimie des différents ruisseaux a été analysée à l'aide des diagrammes de Piper. Ces diagrammes prennent en compte les éléments majeurs, les cations d'une part, et les anions d'autre part. Chaque pôle du triangle considéré représente 100 % du (ou des) cation(s) ou anion(s) mentionné(s) sur les côtés correspondants du triangle, par rapport à la charge cationique (ou anionique) totale exprimée en eq/l. Chaque ruisseau est donc ainsi positionné dans le triangle en fonction des proportions des éléments chimiques qui le caractérisent. A chacune de ces positions est associé un n° d'échantillon, le type de végétation ou le type de roche du bassin versant drainé. Plusieurs diagrammes ont été réalisés en regroupant par pôle différents éléments. Seules les figures les plus significatives sont présentées. Pour leurs caractères discriminants, les regroupements suivants ont été retenus :

- les cations monovalents (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>), les cations bivalents (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) et les cations liés à l'acidité (Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>) pour les eaux de ruisseaux des Vosges et des Ardennes comportant des eaux acides ;
- les cations monovalents (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>), les cations bivalents (Ca<sup>2+</sup>) et (Mg<sup>2+</sup>) séparément pour les eaux de ruisseaux non acides du Massif Central ;
- les anions d'acides forts monovalents (Cl<sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), l'anion d'acide fort bivalent (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et l'anion alcalin d'acide faible (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pour les eaux de ruisseaux des trois massifs montagneux.

## 1. Discrimination selon la proportion des cations

Dans les Vosges et les Ardennes (Fig. 36 et 37), les groupes suivants ont été distingués :

- ceux dont la charge en (Al+H) représente entre 15 et 40 % de la charge cationique totale (groupe 1),
- ceux dont la charge en (Al+H) représente entre 5 et 15 % de la charge cationique totale (groupe 2),
- enfin, ceux dont la charge en (Al+H) représente moins de 5 % de la charge cationique totale (groupe 3).

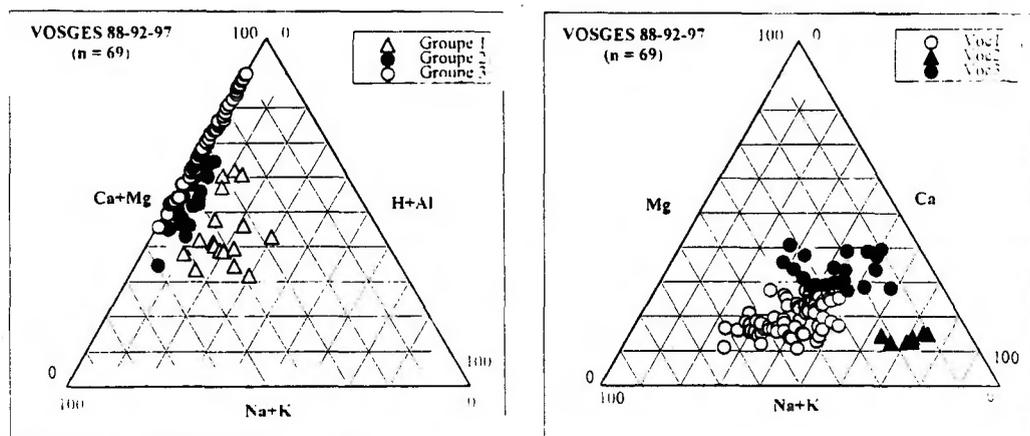


Figure 36. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux des Vosges (d'après des données de Probst *et al.*, 1990, Party *et al.*, 1993, Schmitt, 1998)

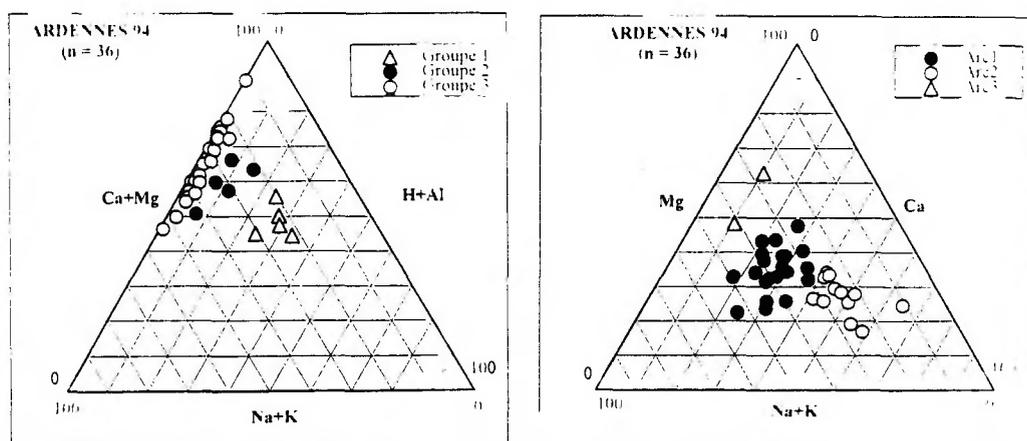


Figure 37. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux des Ardennes (d'après des données de Février *et al.*, 1999)

Pour les ruisseaux du premier groupe (pourcentage en Ca+Mg compris entre 30 et 60 %), le pourcentage de Na+K est compris entre 25 et 50 % dans les Vosges, mais reste inférieur à 30 % dans les Ardennes. Les ruisseaux du deuxième groupe présentent un pourcentage en Ca+Mg compris entre 40 et 70 % ; le pourcentage de Na+K est compris entre 20 et 50 % dans les Vosges comme dans les Ardennes. Enfin, les ruisseaux du 3ème groupe présentent un pourcentage en Ca+Mg compris entre 50 et 90 % ; le pourcentage de Na+K est compris entre 10 et 50 %. On peut aussi remarquer (Fig. 36 et 37) que les proportions de Al+H et Na+K sont identiques entre les deux massifs, mais que celles concernant Ca+Mg sont plus importantes dans les Ardennes. En effet, dans le cas du groupe 1, les proportions de Ca+Mg dans la charge cationique des ruisseaux acides sont généralement comprises entre 40 % et 60 % dans les Ardennes, alors qu'elles sont comprises entre 30 et 50 % dans les Vosges.

Dans le Massif Central (Fig. 38), les ruisseaux ne peuvent être représentés comme précédemment en prenant en compte les cations liés à l'acidité car la proportion de Al + H est nulle ou quasi-nulle. Cependant, les diagrammes utilisant Na+K, Ca et Mg montrent des spécificités différentes selon les régions étudiées.

Dans le Morvan, la proportion en cations des différents pôles par rapport à la charge cationique totale évolue de 20 à 75 % pour les cations monovalents, de 10 à 25 % pour le magnésium et de 15 à 60% pour le calcium. On peut distinguer quatre groupes de ruisseaux :

- **Moc1** enrichi en calcium relativement aux deux autres pôles :  $20 \% < Na+K < 30 \%$  ;  $10 \% < Mg < 20 \%$  ;  $Ca = 60 \%$  ;
- **Moc2** où la participation à la charge cationique totale du magnésium est un peu plus élevée :  $20 \% < Na+K < 40 \%$  ;  $20 \% < Mg < 30 \%$  ;  $35 \% < Ca < 60 \%$  ;
- **Moc3** étant le plus représentatif de l'ensemble des ruisseaux de cette région :  $40 \% < Na+K < 60 \%$  ;  $10 \% < Mg < 20 \%$  ;  $25 \% < Ca < 50 \%$  ;
- **Moc4** enfin présente les proportions de calcium les plus faibles :  $60 \% < Na+K < 75 \%$  ;  $10 \% < Mg < 15 \%$  ;  $15 \% < Ca < 30 \%$ .

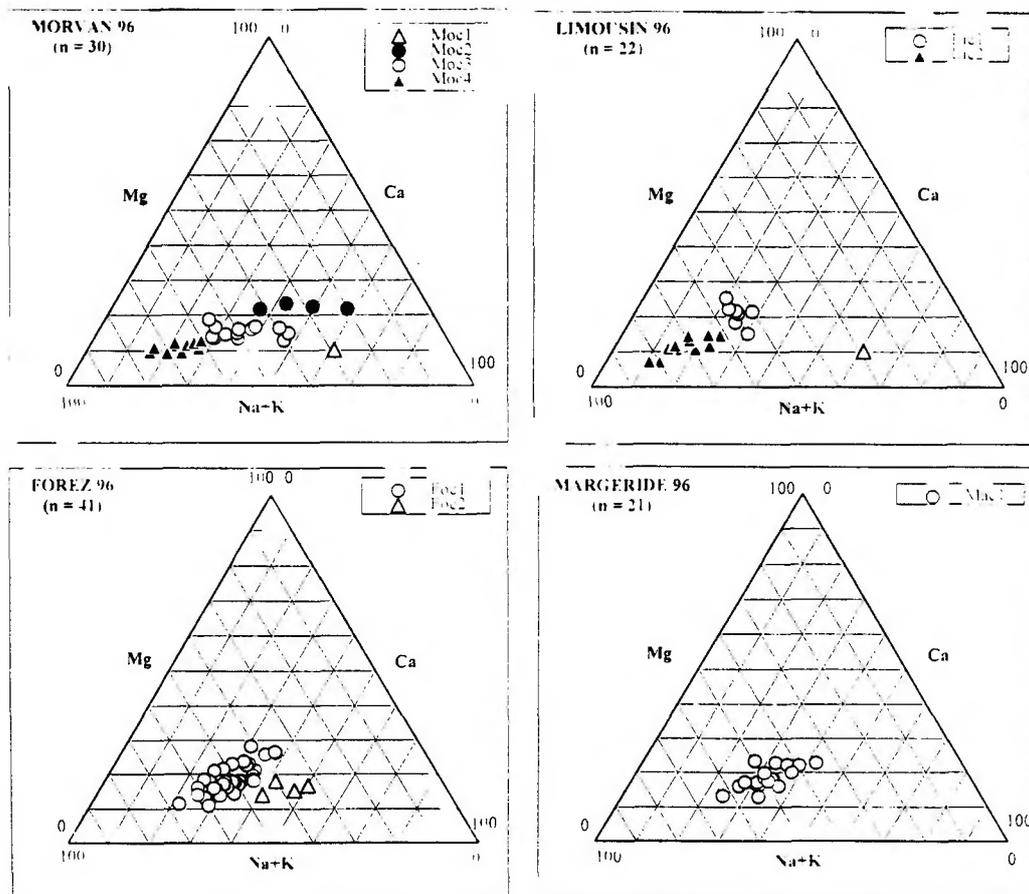


Figure 38. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux du Massif Central (d'après des données de Hissler., 1997 pour le Morvan et le Limousin)

Dans le Limousin, les cations monovalents représentent entre 50 et 85 % de la charge cationique totale des eaux de ruisseaux. Les proportions de calcium et de magnésium sont équivalentes (entre 10 et 30 % de la charge en cations). On peut isoler un premier groupe de ruisseaux **Lic1** pour lesquels calcium et magnésium se retrouvent en proportion un peu plus importante (15 à 25 %), la proportion de cations monovalents étant comprise entre 50 et 60 %. Le second groupe **Lic2** est caractérisé par des eaux de ruisseaux plus sodi-potassiques, car la proportion de cations monovalents dans la charge cationique totale est supérieure à 60 % et va jusqu'à 85 %.

Enfin, *Forez et Margeride* présentent des eaux de surface de composition chimique très semblables. Les cations monovalents représentent 30 et 70 % de la charge cationique totale. Les proportions de calcium et de magnésium sont comprises respectivement entre 20 et 50 % et entre 10 et 30 % de la charge en cations (groupes **Mac** et **Foc1**), à l'exception de quelques ruisseaux dans le *Forez* pour lesquels la charge en calcium dépasse 40 % (groupe **Foc2**).

**En résumé**, pour l'ensemble des régions du Massif Central, la majorité des ruisseaux étudiés sont caractérisés par les proportions de cations suivantes :  $20\% < \text{Na}+\text{K} < 85\%$  ;  $10\% < \text{Mg} < 30\%$  ;  $20\% < \text{Ca} < 50\%$ . Ce sont les ruisseaux du *Morvan* qui montrent la distribution la plus étendue dans les diagrammes de Piper, ceux de la *Margeride* étant à l'inverse très groupés. Par comparaison, les ruisseaux des *Ardennes* présentent une composition assez nettement différente, que ce soit vis-à-vis du magnésium (groupe **Arc1**) :  $30\% < \text{Na}+\text{K} < 40\%$  ;  $30\% < \text{Mg} < 50\%$  ;  $20\% < \text{Ca} < 40\%$ , ou du calcium (groupe **Arc2**) :  $20\% < \text{Na}+\text{K} < 30\%$  ;  $10\% < \text{Mg} < 30\%$  ;  $40\% < \text{Ca} < 60\%$ .

Les ruisseaux des *Vosges* possèdent pour la plupart des proportions qui se rapprochent de celles observées dans le *Morvan* (groupe **Voc1**) :  $20\% < \text{Na}+\text{K} < 65\%$  ;  $10\% < \text{Mg} < 30\%$  ;  $20\% < \text{Ca} < 50\%$ , mais avec des variantes de composition plus larges vis-à-vis du calcium et du magnésium.

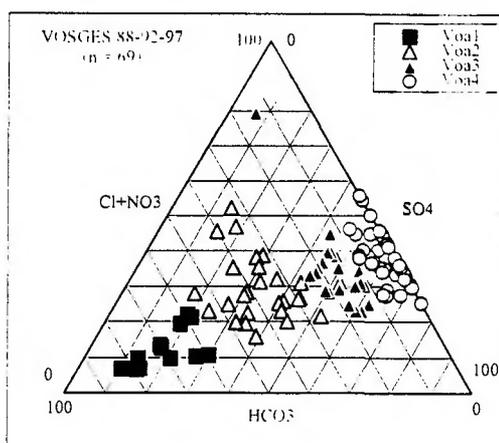
Le tableau 10 montre de façon synthétique cette tendance de répartition de la chimie des ruisseaux des différents massifs en fonction des pourcentages calculés pour Na+K, Ca, et Mg, ces derniers ne variant que très peu.

**Tableau 10** - Tendance de répartition des Vosges, des Ardennes et du Massif Central selon les pourcentages de Na+K et de Ca calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux

<i>Na+K</i>	< 50	50-70	> 70
<i>Ca</i>			
20-40	Morvan Vosges Ardennes	Morvan Forez Margeride	Limousin
40-60	Vosges Ardennes	Forez	Limousin
> 60	Vosges	-	Limousin

## 2. Discrimination selon la proportion des anions

Les figures 39 et 40 représentent la position des différents ruisseaux dans les diagrammes de Piper réalisés à partir de la composition en anions. Comme pour les cations, on peut distinguer différents groupes de ruisseaux selon les massifs.



**Figure 39.** Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux des Vosges (d'après des données de Probst *et al.*, 1990, Party *et al.*, 1993, Schmitt, 1998)

Pour les Vosges et les Ardennes, on distingue les ruisseaux alcalins typiques (où  $\text{HCO}_3^- > 50\%$  et  $10\% < \text{SO}_4^{2-} < 30\%$ ), soit les groupes **Ara1** et **Voa1**.

D'autres groupes de ruisseaux (**Ara2** et **Voa2**) présentent une composition chimique où aucun des pôles n'est réellement dominant et où l'alcalinité reste assez importante ( $\text{HCO}_3^-$  de 25 à 50 % de la charge totale en anions et  $\text{SO}_4^{2-}$  de 15 à 45 %). Les ruisseaux s'individualisent par leur proportion plus ou moins importante en anions d'acides forts monovalents ( $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ ) ou bivalents ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ce sont des ruisseaux relativement bien tamponnés. Un troisième groupe de ruisseaux (**Ara3** et **Voa3**) présente une proportion de bicarbonates comprise entre 10 et 25 % et une proportion de  $\text{SO}_4^{2-}$  de 20 à 55 % dans les Ardennes, de 45 à 65 % dans les Vosges.

Enfin, les autres ruisseaux du groupe (**Ara4** et **Voa4**) présentent une proportion de bicarbonates nulle ou très faible et une dominance des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$  de 45 à 80 %). Cette série de ruisseaux présente un chimisme en anions atypique. Tous sont à la limite de la neutralité, avec un pôle alcalin très faible ( $\text{HCO}_3^- < 10\%$ ). Certains possèdent une charge anionique nettement dominée par les sulfates, d'autres une charge équilibrée entre sulfates et chlorures-nitrates.

Les teneurs en chlorures et nitrates sont  $< 25\%$  pour les ensembles **Voa1** et **Ara1** ( $\text{HCO}_3^- > 50\%$ ) et généralement comprises entre 25 et 50 % pour les autres. La proportion de  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$  semble toutefois atteindre des valeurs souvent plus importantes dans les Ardennes.

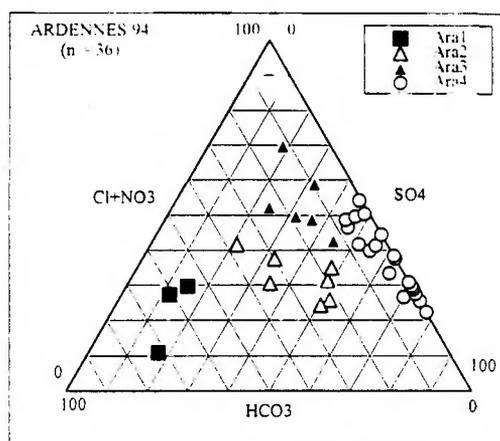


Figure 40. Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux des Ardennes (d'après des données de Février *et al.*, 1999)

Dans le Massif Central, les ruisseaux se répartissent différemment selon les régions en fonction des proportions d'anions dans la charge anionique totale (Fig. 41).

Quatre groupes ont pu être identifiés :

- les eaux de ruisseaux dont l'alcalinité représente plus de 50 % de la charge anionique totale se retrouvent dans les groupes **Lia1** (Limousin), **Moa1** (Morvan), **Foa1** (Forez) et **Maa1** (Margeride). Les autres proportions se situent entre 10 et 40 % pour  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$  et à moins de 10 % (**Lia1**), de 10 à 15 % (**Moa1**) et de 15 à 30 % (**Foa1** et **Maa1**) pour  $\text{SO}_4^{2-}$  ;
- les ruisseaux des groupes **Moa2**, **Lia2**, **Foa2**, **Maa2** qui se distinguent par une alcalinité comprise entre 30 et 50 % et des pourcentages en anions monovalents plus importants (de 35 à 60%) ;
- les ruisseaux des groupes **Moa3**, **Lia3**, **Foa3** présentent un pourcentage d'alcalinité plus faible que les groupes précédents (10 à 25 %) dans la charge anionique, alors que les proportions de ( $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ ) d'une part, et  $\text{SO}_4^{2-}$  d'autre part, sont plus équilibrées, respectivement entre 40 et 60 % et entre 25 et 40% ;
- enfin, les eaux de ruisseaux du groupe **Moa4** qui ont un chimisme tout à fait atypique par rapport à l'ensemble des eaux des bassins versants considérés. Leur charge anionique totale est dominée par ( $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ ), proche de 70 %, alors que la part de l'alcalinité reste faible (15 %).

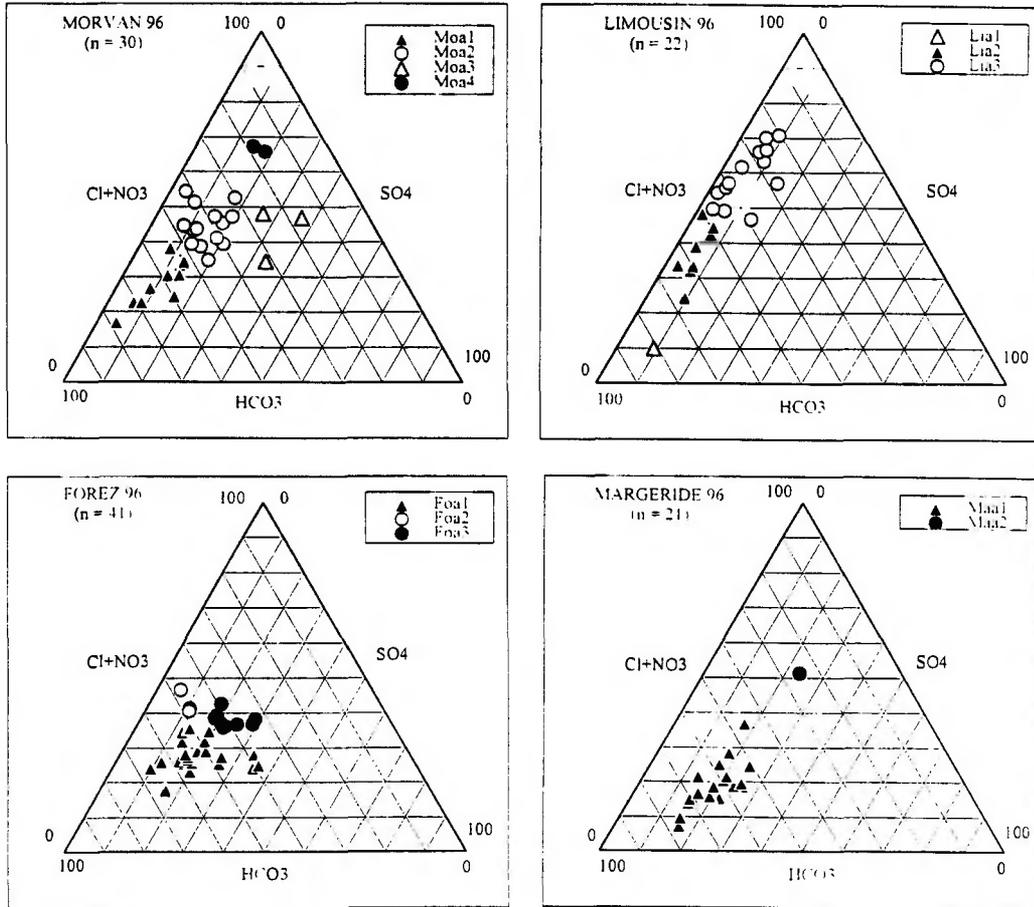


Figure 41. Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux du Massif Central (d'après des données de Hissler, 1997 pour le Morvan et le Limousin)

En résumé, on a pu mettre en évidence un groupe de ruisseaux alcalins typiques (**Lia1, Moa1, Foa1 et Maa1**), un autre groupe de ruisseaux relativement bien tamponnés (**Moa2, Lia2, Foa2, Maa2**) et deux groupes présentant des eaux de surface plus faiblement tamponnées (**Moa3, Lia3, Foa3 et Moa4**). Les ruisseaux du groupe Moa4 ont été aussi disposés dans un diagramme  $HCO_3^-/Cl^-/NO_3^-$  (non présenté). Il en ressort que les nitrates ne jouent que très ponctuellement un rôle important dans le chimisme des eaux qui drainent les bassins versants (cas du groupe **Moa4**, leurs proportions avoisinent 60 % de la charge anionique totale). Ces diagrammes montrent aussi comme le diagramme des cations, que les eaux de ruisseaux de la Margeride sont les plus homogènes, alors que celles recueillies dans les ruisseaux du Morvan sont les plus hétérogènes. Ces dernières sont plus riches en anions monovalents d'acides forts, ce qui pourrait indiquer un pouvoir tampon plus faible pour certains des ruisseaux du Morvan.

Tableau 11- Tendances de répartition des Vosges, des Ardennes et du Massif Central selon les pourcentages de  $Cl^-+NO_3^-$  et de  $SO_4^{2-}$  calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux

	$SO_4^{2-}$	0-10	10-30	30-50	> 50
$Cl^-+NO_3^-$					
20-50		Limousin	Morvan Forez Margeride	-	Vosges Ardennes
50-70		Limousin	Morvan Forez	Morvan	Ardennes

Si l'on compare ces diagrammes avec ceux réalisés pour les ruisseaux des Vosges (Probst *et al.*, 1990, Party *et al.*, 1993, 1995) et des Ardennes (Février, 1996, Février *et al.*, 1999), on remarque que pour les eaux des ruisseaux vosgiens et ardennais, seulement 10 à 50 % de la charge cationique totale est constituée de sodium et de potassium. D'autre part, dans les eaux de ruisseaux des régions du Massif Central étudiées ici, les sulfates jouent un rôle bien moins important dans la chimie des eaux de surface que dans les Ardennes et dans les Vosges où ils peuvent représenter de 50 à 80 % de la charge anionique totale (Tab. 11). A l'examen des diagrammes de Piper, les eaux de surface recueillies dans le Morvan et à un moindre titre dans le Forez et le Livradois paraissent être intermédiaires, en ce qui concerne le pouvoir tampon, entre celles des bassins versants du Limousin et de la Margeride et celles recueillies dans les ruisseaux du nord-est de la France.

### 3. Discrimination selon le type de roche et de végétation

Dans un deuxième temps, on s'est servi des diagrammes de Piper pour mettre en relation la végétation et la lithologie des bassins versants drainés avec le chimisme des eaux de ruisseau, à la manière de ce qui avait été effectué par Probst *et al.* (1995) dans les Vosges.

**En ce qui concerne la végétation**, celle-ci apparaît peu discriminante vis à vis de la répartition des différents ruisseaux dans les diagrammes de Piper (Fig. 42). En effet, feuillus ou résineux ne se distribuent pas selon des groupes bien caractérisés. Toutefois, on peut remarquer que, dans tous les massifs étudiés, les ruisseaux les moins tamponnés drainent plutôt des forêts de résineux de type épicéa, ou parfois de pin sylvestre, associées à des landes acides à éricacées ou à des tourbières. A l'inverse, les forêts de feuillus associées à des prairies parfois parcourues par des troupeaux, quelquefois des forêts de douglas qui couvrent souvent d'anciennes pâtures, correspondent la plupart du temps aux ruisseaux les mieux tamponnés. Entre ces deux ensembles, forêts mixtes de type hêtraies-sapinières ou forêts feuillues (hêtraies, chênaies) constituent des cas intermédiaires.

Cette hiérarchie est cependant d'autant moins vérifiée que l'importance de l'acidité des ruisseaux d'un massif donné est réduite. Ainsi pour les Vosges et les Ardennes, les ruisseaux les plus acides drainent en majorité des forêts d'épicéas, parfois associés à des tourbières, alors que les ruisseaux sous pelouses ou feuillus de type chêne sont parmi les mieux tamponnés (Probst *et al.*, 1990, 1995). En revanche, pour le Massif Central, si les forêts résineuses ou mixtes feuillus-résineux correspondent aux eaux de ruisseaux les moins tamponnées, pour autant les forêts feuillues et les prairies ne correspondent pas forcément aux eaux de ruisseaux les mieux tamponnées (Fig. 42). Par ailleurs, les eaux des ruisseaux du Morvan parmi les plus alcalines (groupe Moa1) et les plus enrichies en calcium drainent souvent des bassins versants plantés de douglas. Ce n'est cependant pas le cas dans d'autres massifs comme le Forez ou le Limousin.

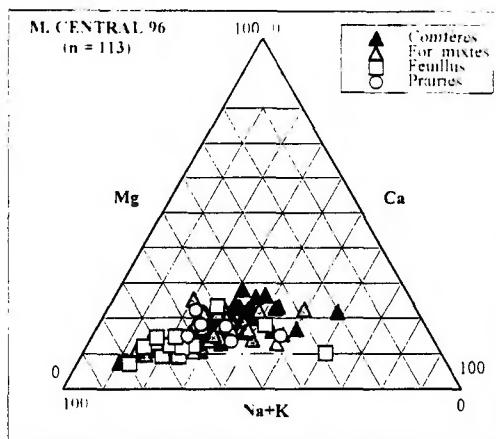


Figure 42. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations en relation avec le type de végétation des bassins versants drainés.

**Par rapport à la lithologie**, le report des types de roches drainées par les ruisseaux dans les diagrammes de Piper a été réalisé en fonction de la géochimie des roches sur la base du classement acide-base défini au chapitre 1.

Dans le cas des Vosges, les ruisseaux les plus acides drainent des grès ou des granites parmi les plus acides. En revanche, les ruisseaux les plus alcalins drainent les granites à amphiboles et les substrats d'origine volcanique (Probst *et al.*, 1989, 1990).

Dans les Ardennes, les ruisseaux les plus acides correspondent tous à des schistes alumineux du Revinien (Février *et al.*, 1999). Ils correspondent aussi aux eaux les plus riches en sulfates qui semblent pour l'essentiel d'origine atmosphérique, les teneurs dans la roche étant par ailleurs très faibles. Les ruisseaux où les teneurs en calcium et magnésium sont les plus élevées, et les eaux de ruisseaux de composition chimique intermédiaire entre les deux types précédents, se répartissent entre les différents faciès de schistes du massif des Ardennes (Emsien, Siégénien, Gédinien, Revinien). Cette distribution des ruisseaux dans les diagrammes de Piper, en relation avec les différents faciès géologiques drainés, se retrouve également si l'on considère le total des sels dissous (TSD) de ces eaux. En effet, pour les terrains dévoniens, respectivement Emsien et Siégénien, le TSD varie entre 45 et 60 mg/l, alors qu'il n'est que de 20 à 25 mg/l environ pour les terrains cambriens, respectivement Devillien et Revinien, ce qui semble traduire une disponibilité moindre en cations basiques des roches drainées dans ce dernier cas.

Dans le Massif Central, les situations sont d'autant moins tranchées que les eaux des ruisseaux sont homogènes :

- dans le Morvan, les ruisseaux les moins tamponnés drainent les massifs granitiques de la Pierrequi-Vire, des Settons et les rhyolites calco-alcalines de la série du Haut-Morvan. Pourtant, le granite des Settons et la série volcanique du Haut-Morvan paraissent relativement riches en plagioclases calciques. Les bassins versants reposant sur le granite de Gien-sur-Cure sont caractérisés par des eaux de ruisseaux plus calco-magnésiennes,
- les ruisseaux alcalins typiques du Limousin drainent des roches métamorphiques. Les eaux les moins tamponnées sont caractéristiques des massifs granitiques de Millevaches, de St Sylvestre, de la Brême, leucogranites pauvres en cations basiques car pratiquement dépourvus de feldspaths calciques,
- dans le Forez, ce sont principalement les granites de l'Hermitage et des Bois Noirs - leucogranites à faible teneur en feldspaths calciques - qui sont drainés par les ruisseaux les plus acides. Par opposition, les granites du Velay sont drainés par des ruisseaux plus alcalins ; les ruisseaux drainant les granites dits du Forez et du Livradois occupent une position intermédiaire,
- enfin, en Margeride, les ruisseaux les plus acides drainent le granite de la Margeride, faciès sombre, à faible teneur en biotite. Ils sont d'ailleurs presque toujours associés à des tourbières.

En résumé, dans le Massif Central, on a pu mettre en évidence une tendance qui oppose ruisseaux peu tamponnés - roches à faibles teneurs en cations basiques - forêts de résineux et ruisseaux plus alcalins - roches silicatées à caractère plus basique - forêts mélangées de feuillus et résineux et prairies, même si les groupes ne sont pas parfaitement individualisés. Cette tendance montre que d'autres paramètres environnementaux peuvent jouer un rôle important, en particulier les formations superficielles dont la répartition de détail sur les bassins versants n'est pas connue dans presque tous les cas.

### 322. Typologie des eaux de ruisseaux de quelques placettes du réseau CATAENAT

Afin d'étendre plus significativement au territoire français les résultats présentés pour les Vosges, les Ardennes et le Massif Central, nous avons sélectionné quelques placettes du réseau CATAENAT représentatives des principaux types forestiers français (§ 312) susceptibles de présenter une sensibilité à l'acidification. Certaines de ces placettes sont situées dans les bassins versants des ruisseaux déjà mentionnés pour les Vosges (SP57, SP68), les Ardennes (EPC08) et le Massif Central (DOU71 et EPC 71 dans le Morvan, EPC87 dans le Limousin). Pour d'autres, des ruisseaux ont été échantillonnés dans les Cévennes (HET30), la chaîne des Puys (EPC63), les Alpes (SP38 dans le massif de Belledonne), les Landes de Gascogne et la vallée de l'Adour (PM40 et CHP40), les limons du Bassin Parisien (CHS41). Seule la placette CPS77 à Fontainebleau, sans ruisseau ni eau libre à la base du profil, n'a pu être échantillonnée.

#### 3221. Caractéristiques chimiques générales

Les eaux des ruisseaux échantillonnés en complément sont des eaux diluées, oligotrophes. La minéralisation moyenne ou Total des Sels Dissous (TSD) varie entre 20 mg/l et 100 mg/l dans la

majorité des cas (jusqu'à 100-150 mg/l au plus). Un seul cas dépasse ces valeurs avec un TSD > 300 mg/l (CHP40).

Les placettes dont les eaux sont riches en cations acides (Al+H) et en anions d'acides forts ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ) se localisent dans les parties les plus acides des Vosges (SP57), des Ardennes (EPC08) et les Landes de Gascogne sous pin maritime (PM40). Les ruisseaux les mieux tamponnés plus riches en cations divalents (Ca, Mg) drainent préférentiellement les roches les plus basiques (SP68 sur grauwackes des Vosges du Sud, EPC63 sur basaltes du Massif Central, SP 38 sur micaschistes et CHP40 sur les alluvions de l'Adour). Les autres ruisseaux occupent une position intermédiaire, soit des plus riches en Ca+Mg aux moins riches : DOU71, HET30, EPC71, EPC87, CHS41.

### 3222. Analyse comparée de la chimie des eaux de surface

#### 1. Discrimination selon la proportion des cations

La figure 43 représente la position des différents ruisseaux relatifs aux placettes CATAENAT dans les diagrammes de Piper réalisés à partir des cations. Selon les massifs, on peut isoler différents groupes de ruisseaux. Les cas suivants peuvent être distingués :

- ceux dont la proportion en Al+H représente entre 10 et 30 % de la charge cationique totale (groupe 1),
- ceux dont la charge en Al+H représente moins de 10 % de la charge cationique totale (groupe 2),
- ceux dont la charge en Al+H est nulle (groupe 3), et dont le pourcentage en Ca+Mg est soit inférieur à 50 % (groupe 3.1), soit compris entre 50 et 80 % (groupe 3.2) ou bien supérieure à 80 % (groupe 3.3).

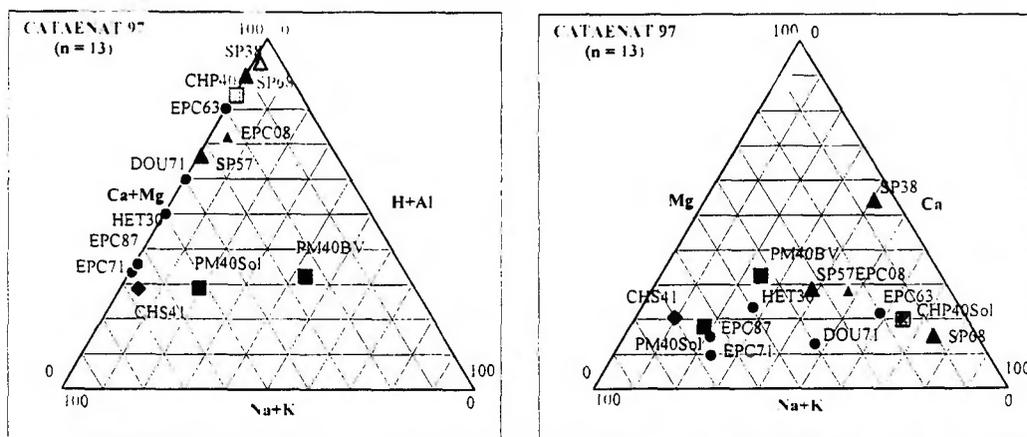


Figure 43. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations des eaux de ruisseaux correspondant à quelques placettes du réseau CATAENAT

Le 1er groupe ne comporte que le ruisseau correspondant à la placette PM40. Les ruisseaux du 2ème groupe ( $\text{Al}+\text{H} < 10\%$ ) présentent un pourcentage en Ca+Mg compris entre 30 et 70 %, le pourcentage de Na+K étant compris entre 20 et 30 % pour les placettes EPC08 et SP57. Enfin, les ruisseaux du 3ème groupe peuvent être divisés en 3 ensembles :

- les placettes CHS41, EPC87, EPC 71 (groupe 3.1), où Ca+Mg reste minoritaire (environ 30 %),
- les placettes EPC 63, SP68, SP38 et CHP 40 avec une proportion de Ca+Mg particulièrement élevée (80 à 90 %),
- les placettes HET30 et DOU71, en position intermédiaire sur le diagramme, présentant un pourcentage de Ca+Mg voisin (de 50 à 60 %).

Il est à noter qu'en ce qui concerne les placettes des Vosges et des Ardennes retenues ici (SP57 sur grès vosgien et EPC08 sur schistes du Revinien), les eaux de ruisseaux sont parmi les moins acides des eaux qui drainent les mêmes types de roches dans ces massifs.

## 2. Discrimination selon la proportion des anions

Comme pour les cations, on a représenté la position des différents ruisseaux dans les diagrammes de Piper réalisés à partir du pourcentage d'anions dans la charge anionique. On peut distinguer différents groupes de ruisseaux selon les massifs (Fig. 44).

Les ruisseaux alcalins typiques s'individualisent (où  $\text{HCO}_3^-$  est  $> 50\%$  et  $\text{SO}_4^{2-} < 20\%$ ), soit les placettes SP68, SP38, EPC63 et CHP40. A l'inverse, d'autres ruisseaux (PM40, EPC08, SP57) présentent une proportion de bicarbonates nulle ou très faible et une dominance des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$  de 50 à 80 %). Cette série de ruisseaux présente un chimisme atypique : tous sont à la limite de la neutralité. Les autres ruisseaux présentent des teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  comprises entre 10 et 30 %, mais se répartissent en deux ensembles. Pour le premier (DOU71 et EPC71), l'alcalinité reste assez importante ( $\text{HCO}_3^-$  voisin de 50 % de la charge totale en anions). Ce sont des ruisseaux encore relativement bien tamponnés. Pour les seconds (HET30, EPC87 et CHS41), la proportion d'alcalinité est plus faible ( $\text{HCO}_3^-$  compris entre 20 et 30 % de la charge totale en anions). De plus, ces 5 placettes se différencient par la proportion de  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$  (45 % pour DOU71 et EPC71, 60 à 70 % pour HET30, EPC87 et CHS41). Pour HET30, les chlorures représentent 60 % de la somme  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ , 80 à 85 % pour EPC 87 ainsi que DOU71, EPC71 et 100 % pour CHS41. Il s'agit donc pour l'essentiel d'un effet maritime un peu moins marqué pour HET30.

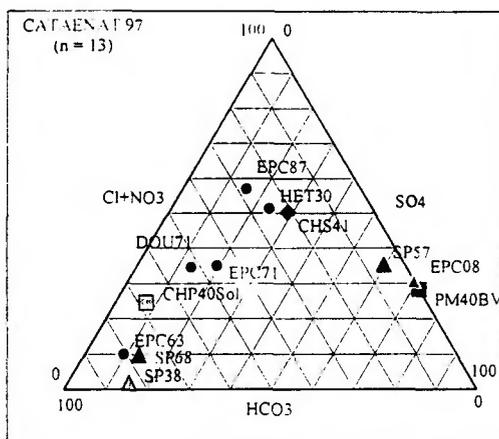


Figure 44. Diagrammes de Piper prenant en compte les anions des eaux de ruisseaux correspondant à quelques placettes du réseau CATAENAT

Enfin, si l'on synthétise les classements obtenus à partir des anions et des cations (Tab. 12), on distingue deux groupes extrêmes : les ruisseaux alcalins typiques (SP68, SP38, EPC63 et CHP40) d'une part, et les ruisseaux à la limite de la neutralité (PM40, EPC08, SP57), ces derniers ayant des teneurs en cations divalents très différentes ( $\text{EPC08} > \text{SP57} > \text{PM40}$ ). Les autres ruisseaux se classent entre ces deux groupes selon les ensembles suivants :

- alcalinité assez faible ( $20\% < \text{HCO}_3^- < 30\%$  de la charge anionique) et pôle Ca+Mg minoritaire (30 ou 50-60 % de la charge cationique) : placettes EPC87, CHS41 et HET30,
- alcalinité assez importante ( $\text{HCO}_3^-$  voisin de 50 % de la charge anionique), mais pôle Ca+Mg minoritaire (30 % ou 50-60 % de la charge cationique) : placettes EPC71 et DOU71.

**Tableau 12** - Répartition des ruisseaux correspondant aux placettes CATAENAT CHS41, EPC71, EPC87, DOU71 et HET30 en fonction des pourcentages de Ca+Mg et de HCO<sub>3</sub> calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux

Ca+Mg	20-30	30-70	> 70
HCO <sub>3</sub>			
< 20	PM40	SP57	EPC08
20-50	EPC87 CHS41	HET30	-
50-70	EPC71	DOU71	-
> 70	-	-	SP38 SP68 CHP40 EPC63

### 3. Discrimination selon le type de roche et de végétation

On constate pour ces 12 placettes que la chimie des eaux est donc nettement reliée à la nature chimique et minéralogique du matériau sous-jacent. Les placettes présentant des eaux de ruisseaux acides sont situées sur grès vosgien (placette SP57), sur schistes alumineux dans les Ardennes (placette EPC08) ou sur des sables siliceux des Landes de Gascogne (placette PM40). Les placettes aux ruisseaux alcalins correspondent soit à des matériaux d'origine volcanique (EPC63, SP68), soit à des types de formations silicatées riches en cations divalents (micachistes de la placette SP38, alluvions de l'Adour de la placette CHP40). Enfin, les placettes intermédiaires correspondent soit à des granites pauvres en minéraux altérables pour certains (EPC87, EPC71), plus riches pour d'autres (DOU71), des quartzites (HET30), soit à des formations meubles acides (CHS41, limons sur formations à silex).

Comme lors de l'étude des ruisseaux par massif (Vosges, Ardennes ou Massif Central), les relations entre la chimie des cours d'eau et le type de végétation du bassin drainé ne sont pas absolues. Ceci est lié au fait que des plantations artificielles (pins, épicéas, douglas) ont été réalisées dans de nombreuses régions et d'abord sur des critères d'économie forestière. On peut seulement noter ici que le caractère acidifiant d'un peuplement forestier vient renforcer ou inhiber l'effet de la roche sous-jacente. Ainsi, les peuplements d'épicéa dans le Limousin (EPC87) et dans les Ardennes (EPC08) ou de pin maritime dans les Landes (PM40) tendent à renforcer l'effet acidifiant du matériau géologique. Par opposition, le chêne sessile sur les limons acides du Bassin Parisien (CHS41), le hêtre dans les Cévennes (HET30) ou encore le sapin sur le grès vosgien (SP57) permettent sans doute d'éviter une acidification plus prononcée des eaux de surface, du fait d'une acidité organique moindre. Enfin, les plantations d'épicéas et de douglas ont des conséquences acidifiantes apparemment limitées dans les situations de roches bien pourvues en cations divalents et en minéraux altérables (EPC63, DOU71).

## 33. pH ET ALCALINITE : MODELISATIONS REGIONALES DU POUVOIR TAMPON

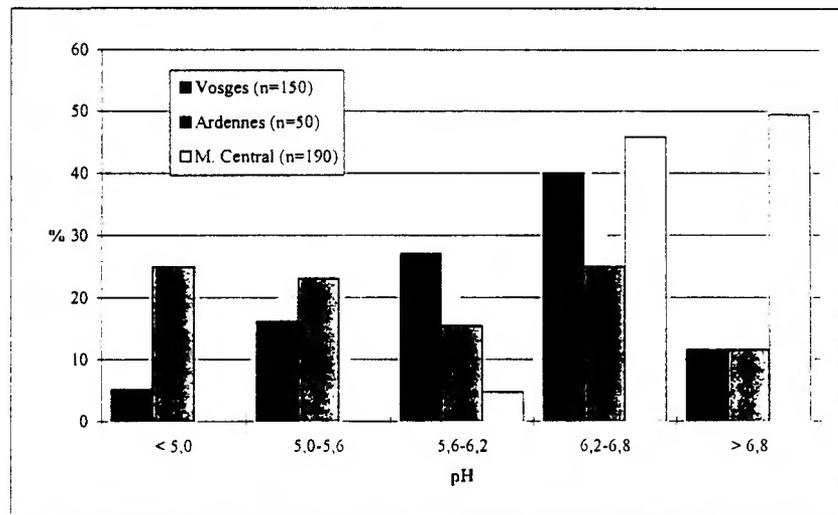
Les investigations hydrochimiques réalisées sur petits bassins versants ont permis de préciser les caractéristiques des eaux de surface de secteurs sensibles à l'acidification du territoire français et de les mettre en relation avec les principaux facteurs de l'environnement (géochimie des roches, nature de la végétation). Outre les éléments majeurs décrits précédemment, le pH et l'alcalinité d'une part, le COD et la teneur en aluminium d'autre part, ont été mesurés en vue de préciser l'intensité de l'acidification potentielle des ruisseaux selon les régions étudiées. Il s'agit aussi, à partir d'un paramètre simple tel que le pH, de pouvoir calculer l'alcalinité probable d'un échantillon d'eau de ruisseau et d'estimer sa capacité à neutraliser les acides (ANC pour "Acid Neutralizing Capacity").

### 331. Alcalinité et pH : caractéristiques dans les différents massifs

Les pH des eaux de ruisseaux, sur l'ensemble des bassins versants considérés, sont présentés ici selon cinq classes (définies dans le chapitre 2 pour les eaux de ruisseaux des Vosges), à savoir :

- 1 : < 5,0, correspondant aux ruisseaux acides,
- 2 : 5,0-5,6, qui sont des ruisseaux très faiblement tamponnés, à la limite de la neutralité,
- 3 : 5,6-6,2, correspondant aux ruisseaux faiblement tamponnés,
- 4 : 6,2-6,8, correspondant aux ruisseaux alcalins relativement bien tamponnés,
- 5 : > 6,8, correspondant aux ruisseaux alcalins typiques.

Dans les Vosges, le pH des eaux de ruisseaux échantillonnées varie de 4,5 à 7,6, alors que dans les Ardennes, il varie de 3,95 à 6,9, et dans les différentes régions du Massif Central, de 6,0 à 7,6. Dans le Massif Central, la valeur de pH la plus basse varie selon la région considérée : elle est d'environ 6,3 dans le Morvan et le Limousin, de 6,4 dans le Forez et de 6,5 en Margeride. Dans les Cévennes les valeurs de pH les plus basses sont proches de 6,0 d'après les données de Guillet *et al.* (1997).



**Figure 45.** Répartition des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (Morvan, Limousin, Margeride, Forez, Cévennes) selon les classes de pH (d'après des données de Hissler, 1997 pour le Morvan et le Limousin et des données de Guillet *et al.*, 1997 pour les Cévennes)

Si l'on examine en détail chaque massif (Fig.45), dans les Vosges, l'histogramme des valeurs de pH montre un mode dans la classe 6,2 à 6,8 (environ 40 % des ruisseaux). Environ 20 % des ruisseaux sont acides ou à la limite de la neutralité (pH < 5,0 ou compris entre 5,0 et 5,6).

Dans les Ardennes, l'histogramme obtenu montre deux modes assez bien équilibrés, l'un pour la classe de pH 6,2 à 6,8 (environ 25 % des ruisseaux), l'autre pour les ruisseaux acides ou à la limite de la neutralité, pour près de 50 % des ruisseaux.

Enfin, pour l'ensemble du Massif Central, l'histogramme de répartition des pH est très différent des Vosges et des Ardennes, avec un mode dans la classe de pH > 6,8. Les pH sont du même ordre de grandeur dans les différentes régions. Environ 10 % des ruisseaux présentent un pH < 6,2 (ruisseaux des Cévennes, uniquement) et aucune mesure n'est inférieure à 5,6.

Cette comparaison globale de massifs *a priori* sensibles à l'acidification permet de montrer l'importance relative de l'acidité des eaux de surface dans les trois régions : les ruisseaux des Ardennes présentent l'acidité la plus intense et la plus étendue ; viennent ensuite les Vosges ; enfin, le Massif Central ne présente pas d'eaux de surface franchement acides pour les cas étudiés. Ceci est à relativiser à l'échelle du territoire français compte tenu des surfaces considérées qui sont de 600 km<sup>2</sup> pour les Ardennes, environ 6 000 km<sup>2</sup> pour les Vosges et près de 50 000 km<sup>2</sup> pour l'ensemble du Massif Central.

Comme pour le pH, l'alcalinité des eaux de ruisseaux, sur l'ensemble des bassins versants des massifs considérés, est présentée selon 5 classes (définies dans le chapitre 2 pour les eaux de ruisseaux des Vosges), à savoir (valeurs en µeq/l) :

- 1 : < 0, correspondant aux ruisseaux acides,
- 2 : 0-30, qui sont des ruisseaux très faiblement tamponnés, à la limite de la neutralité,
- 3 : 30-100, correspondant aux ruisseaux faiblement tamponnés,
- 4 : 100-150, correspondant aux ruisseaux alcalins relativement bien tamponnés,
- 5 : > 150, correspondant aux ruisseaux alcalins typiques.

L'alcalinité varie de -129 µeq/l à près de 300 µeq/l dans les Ardennes, de -34 µeq/l à près de 300 µeq/l dans les Vosges et de 32 µeq/l à plus de 700 µeq/l dans le Massif Central. Dans le Massif Central, les valeurs les plus faibles varient selon les régions considérées : aux environs de 30 µeq/l dans le Limousin, entre 40 µeq/l et 45 µeq/l, dans les Cévennes, le Morvan et le Forez, autour de 80 µeq/l en Margeride. Les valeurs supérieures dépassent les 300 µeq/l dans moins de 5 % des cas (aucune en Margeride - sur 19 mesures -, 2 dans chacune des régions du Limousin - sur 21 mesures -, du Morvan - sur 31 mesures - et du Forez - sur 41 mesures). Les Cévennes font exception puisqu'elles présentent 28 ruisseaux dont l'alcalinité dépasse 300 µeq/l sur 79.

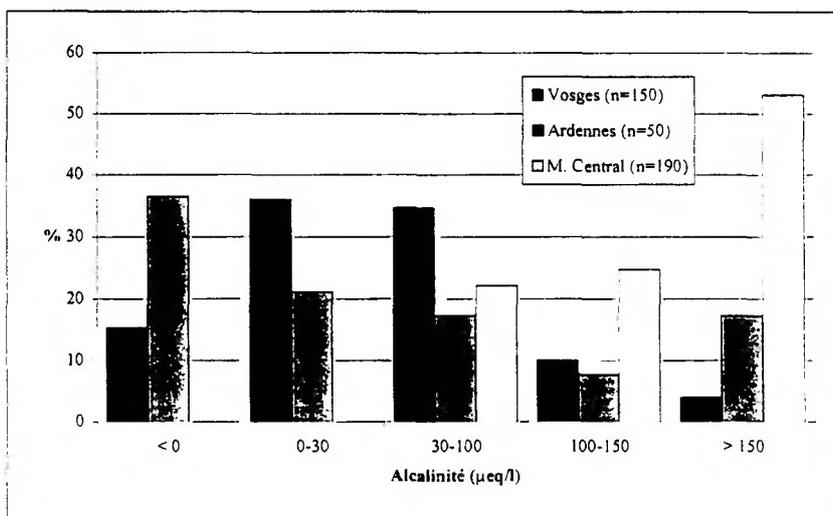


Figure 46. Répartition des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (Morvan, Limousin, Margeride, Forez, Cévennes) selon les classes d'alcalinité (d'après des données de Hissler, 1997 pour le Morvan et le Limousin et des données de Guillet *et al.*, 1997 pour les Cévennes)

Dans les Vosges, l'histogramme de la figure 46 montre 2 modes bien équilibrés, l'un pour la classe 0-30 µeq/l, l'autre pour la classe 30-100 µeq/l, chacun pour environ 35 % des ruisseaux. De plus 50 % des alcalinités sont inférieures à 30 µeq/l et 15 % sont négatives.

Pour les Ardennes, l'histogramme est décroissant, avec près de 60 % des alcalinités inférieures à 30 µeq/l. La figure montre un mode dans la classe d'alcalinité négative (environ 35 % des ruisseaux).

Comme pour les pH, l'histogramme de répartition des alcalinités des ruisseaux du Massif Central est très différent des Vosges et des Ardennes, avec un mode dans la classe proche de 150 µeq/l (Tab 13). Seulement 20 % des ruisseaux présentent une alcalinité inférieure à 100 µeq/l et aucune mesure n'est inférieure à 30 µeq/l.

Tableau 13 - Valeurs médianes et classes de pH et d'alcalinité pour les eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central

Région	pH	Classe pH	Alcalinité (µeq/l)	Classe Alcalinité
Ardennes	5,95	2	20	2
Vosges	6,37	3	42	3
M. Central	6,82	5	147	4

Ici aussi, cette approche par massif permet de confirmer l'importance de l'acidité dans les Ardennes. Pour les Vosges, l'acidité est moins marquée, mais les valeurs d'alcalinité montrent des ruisseaux à la limite de la neutralité dans de nombreux cas (plus de 50 % des ruisseaux ont une alcalinité inférieure à 30  $\mu\text{eq/l}$ ) ; enfin le Massif Central ne présente pas de ruisseaux non tamponnés.

*En résumé*, les eaux de surface échantillonnées dans les zones sensibles des Vosges et des Ardennes indiquent de nombreux cas de ruisseaux acides ou à la limite de la neutralité. En effet, dans les Vosges 45 % des ruisseaux présentent à la fois une alcalinité inférieure à 30  $\mu\text{eq/l}$  et un pH inférieur à 6,2. Dans les Ardennes, l'acidité des eaux de surface est encore plus accentuée, environ 60 % des ruisseaux échantillonnés présentent des valeurs inférieures à ces seuils.

Comparativement, les eaux de ruisseau des régions du Massif Central ne sont pas acides et leur pouvoir tampon est en moyenne plus élevé. Aucune valeur d'alcalinité n'est inférieure à 30  $\mu\text{eq/l}$  (près de 80 % des cas ont une alcalinité supérieure à 100  $\mu\text{eq/l}$ ) et les pH inférieurs à 6,2 restent des exceptions (4 cas dans les Cévennes, aucun cas dans le Morvan, le Limousin, le Forez et la Margeride). Dix autres ruisseaux présentent un pH compris entre 6,2 et 6,5 (moitié inférieure de la classe 4) et une alcalinité inférieure à 60-70  $\mu\text{eq/l}$  (moitié inférieure de la classe 3). Ainsi, environ 7 % seulement des 191 ruisseaux échantillonnés dans le Massif Central présentent un faible pouvoir tampon et sont donc potentiellement susceptibles d'être sensibles à l'acidification.

### 332. Modélisations empiriques du pH et de l'alcalinité

#### 3321. Méthode utilisée

Les 150 bassins pour lesquels le pH et l'alcalinité ont été mesurés dans les Vosges ont permis de présenter au chapitre 2 la relation de l'alcalinité des ruisseaux en fonction du pH. Cette relation permet une description plus exacte de leur pouvoir tampon. En effet, les eaux peuvent avoir perdu de leur alcalinité originelle en relation avec un apport d'acides sans pour autant présenter une diminution significative du pH (Probst *et al.*, 1995). Il est ainsi intéressant d'établir les relations entre le pH et l'alcalinité dans les massifs du territoire français potentiellement sensibles à l'acidification (Party *et al.*, 1993). Ces courbes de relations sont la représentation "grandeur nature" de la titration de l'alcalinité des eaux de surface du milieu naturel par des acides forts.

Les données de pH et d'alcalinité mesurées ont été reliées à l'aide d'un modèle empirique (Fillion-Guigues, 1998), établi à partir de 59 échantillons de précipitations atmosphériques et de solutions de sols recueillies dans les placettes du réseau RENECOFOR et de 135 échantillons de ruisseaux des Vosges et des Ardennes (Probst *et al.*, 1990, Party *et al.*, 1993, Fillion-Guigues *et al.*, 1998, Février *et al.*, 1999). Ce modèle, établi pour des eaux à teneur en Carbone Organique Dissous (COD) inférieure à 3 ppm, a été adapté pour les eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central à partir des mesures de pH effectuées au laboratoire à 20 °C d'une part, et des mesures effectuées sur le terrain pour des eaux de T°C comprises entre 8 et 12 °C d'autre part.

#### 1. Modèle théorique pour un système ouvert en équilibre (pression partielle de $\text{CO}_2$ constante)

Dans ce modèle, une eau pure en équilibre avec l'atmosphère (pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $3,16 \cdot 10^{-4}$  atm) est caractérisée par une alcalinité nulle et un pH de 5,6. L'alcalinité peut donc être calculée à partir de l'équilibre de dissolution du  $\text{CO}_2$  en phase aqueuse (loi de Henry) et des équilibres de dissociation de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) selon les valeurs de constantes données par Stumm et Morgan (1996). L'équation obtenue selon Fillion-Guigues (1998) est la suivante :

$$\text{Alc (meq/l)} = 0,316 (10^{-7,82+\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-18,15+2\text{pH}}) + 1000 (10^{-14+\text{pH}} - 10^{\text{pH}}) \quad (26)$$

#### 2. Modèle empirique pour des eaux à teneur en COD < 3 ppm

L'équation théorique précédente ne tient compte que des cations et anions de sels forts. L'influence d'acides et de bases faibles est négligée, d'où une déviation possible entre l'alcalinité calculée par cette équation et l'alcalinité mesurée. Il est donc nécessaire d'envisager l'alcalinité comme la résultante de couples acides-bases, tels que  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , dotés d'un pKa moyen. Du fait de teneurs faibles en carbone dans ces eaux de ruisseaux (COD < 3 ppm), il n'est pas nécessaire d'introduire ici un

terme pour tenir compte des acides organiques. L'équation générale est alors de la forme :

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (a \cdot 10^{-b} / (10^{-b} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (27)$$

a et b étant obtenus par la technique des essais et des erreurs.

A titre indicatif, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  qu'il serait nécessaire de réajuster dans la courbe théorique a été calculée (Fig. 47). Ainsi, pour des échantillons pour lesquels le COD est  $< 3$  ppm, les équations obtenues sont les suivantes (Fillion-Guigues, 1998) :

- Courbe enveloppe

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0056 \cdot 10^{-8,64} / (10^{-8,64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (28)$$

soit l'équivalent d'une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $0,75 \cdot 10^{-3}$  atm (soit  $\text{pCO}_2 = 10^{-3,12}$ )

- Courbe moyenne

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0042 \cdot 10^{-8,33} / (10^{-8,33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (29)$$

Les pKa moyens de 8,64 et 8,33 (ce dernier correspondant à la moyenne des deux pKa de l'acide carbonique :  $\text{pKa1} = 6,35$  et  $\text{pKa2} = 10,33$ ), obtenus par Fillion-Guigues (1998) en grande partie sur certains de nos échantillons ont été conservés après application à l'ensemble de nos propres données, celles-ci s'y adaptant bien.

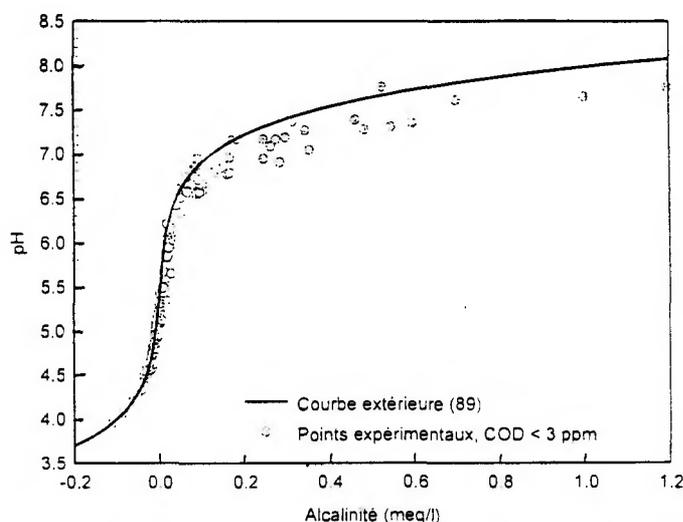


Figure 47. Relation pH-alcalinité pour 194 échantillons d'eaux de ruisseau (COD  $< 3$  mg/l, d'après Fillion-Guigues, 1998)

Dans le but de comparer les différentes régions considérées, le modèle empirique décrit ci-dessus a été utilisé pour recalculer la relation pH-alcalinité spécifique à chacun des massifs montagneux.

### 3322. Modèles empiriques pour les eaux des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central

#### 1. Relation pH - alcalinité pour les ruisseaux à teneur en COD $< 3$ ppm

Les équations obtenues selon la méthode décrite précédemment sont les suivantes (Fig. 48) :

- pour les Vosges (n = 198, année 1992),

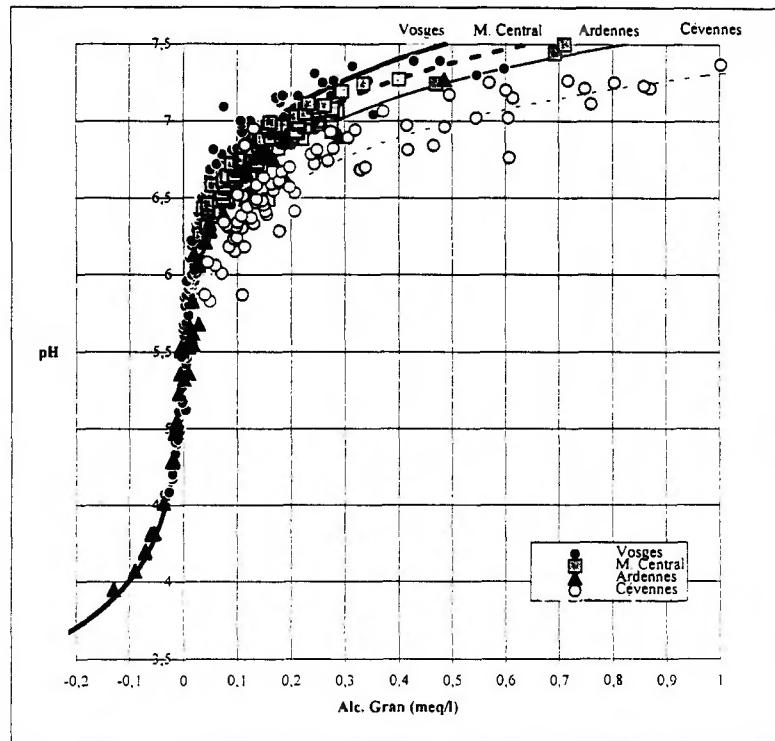
- Courbe enveloppe

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0046 \cdot 10^{-8,64} / (10^{-8,64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (30)$$

soit l'équivalent d'une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $0,65 \cdot 10^{-3}$  atm (soit  $\text{pCO}_2 = 10^{-3,19}$ )

- Courbe moyenne

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0038 \cdot 10^{-8,33} / (10^{-8,33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (31)$$



**Figure 48.** Relations pH-alcalinité (courbes moyennes) pour les Vosges (n = 198), les Ardennes (n = 52), le Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride, n = 113) et les Cévennes (n = 78) (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

- pour les Ardennes (n = 52, année 1994)

- Courbe enveloppe

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0094 \cdot 10^{-8,64} / (10^{-8,64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{32}$$

soit l'équivalent d'une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 1,4 10<sup>-3</sup> atm (soit pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-2,85</sup>)

- Courbe moyenne

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0064 \cdot 10^{-8,33} / (10^{-8,33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{33}$$

- pour le Massif Central (Morvan, Limousin, Margeride et Forez, n = 113, année 1996)

- Courbe enveloppe

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0076 \cdot 10^{-8,64} / (10^{-8,64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{34}$$

soit l'équivalent d'une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 1,1 10<sup>-3</sup> atm (soit pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-2,96</sup>)

- Courbe moyenne

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0050 \cdot 10^{-8,33} / (10^{-8,33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{35}$$

- pour les Cévennes (n = 78, année 1996, Guillet *et al.*, 1997)

- Courbe enveloppe

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0144 \cdot 10^{-8,64} / (10^{-8,64} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{36}$$

soit l'équivalent d'une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 2,05 10<sup>-3</sup> atm (soit pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-2,69</sup>)

- Courbe moyenne

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (0,0114 \cdot 10^{-8,33} / (10^{-8,33} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \tag{37}$$

Dans ces 4 cas, nous avons calculé l'écart moyen entre la moyenne des valeurs mesurées et celle des valeurs simulées (Fig. 49 et 50). Ainsi, pour des échantillons compris entre pH 4,0 et pH 6,6, la moyenne des écarts entre les deux alcalinités est la suivante :

- Vosges :  $- 0,001 \pm 0,009$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Ardennes :  $- 0,003 \pm 0,009$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride) :  $- 0,003 \pm 0,021$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Cévennes :  $- 0,003 \pm 0,034$  ( $1\sigma$ ) meq/l

Au delà d'un pH 6,6, l'écart est beaucoup plus important, mais il reste toujours assez symétrique par rapport à la moyenne. Ainsi entre pH 4,0 et 7,5, la moyenne des écarts entre les deux alcalinités est la suivante :

- Vosges :  $- 0,002 \pm 0,018$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Ardennes :  $- 0,004 \pm 0,023$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride) :  $- 0,002 \pm 0,029$  ( $1\sigma$ ) meq/l
- Cévennes :  $- 0,018 \pm 0,116$  ( $1\sigma$ ) meq/l (avec  $- 0,002 \pm 0,061$  ( $1\sigma$ ) meq/l jusqu'à pH 6,8)

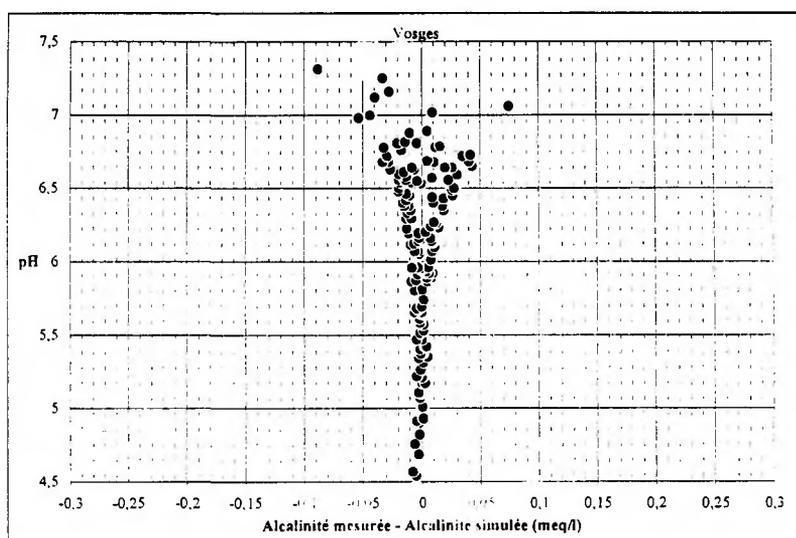


Figure 49. Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et simulées pour les ruisseaux des Vosges (n = 198) (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997)

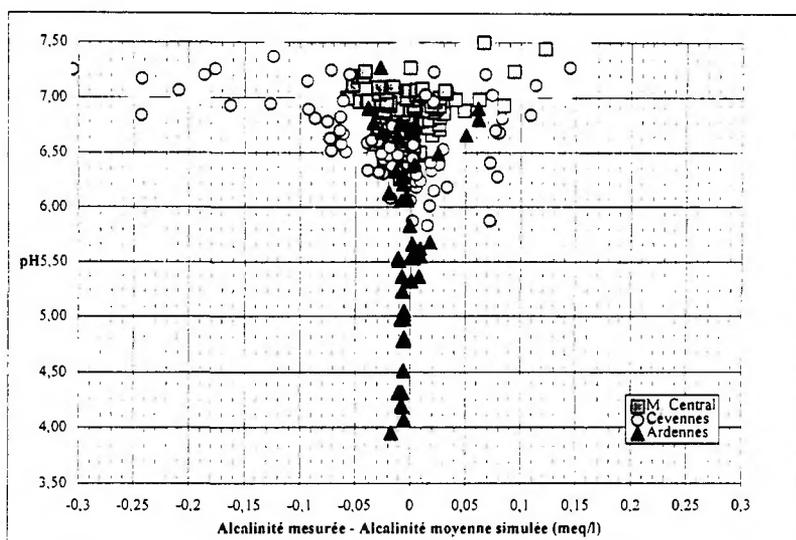


Figure 50. Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et calculées pour les ruisseaux des Ardennes (n = 52), du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride, n = 113) et des Cévennes (n = 78) (d'après des données de Party *et al.*, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

Les valeurs d'écart restent conformes à celles mentionnées par Fillion-Guigues (1998), soit  $-0,002 \pm 0,050$  meq/l, à l'exception des Cévennes, pour lesquelles le modèle établi n'est pas applicable de façon fiable au delà d'un pH 6,8. Les relations entre les valeurs d'alcalinité simulées et les valeurs d'alcalinité mesurées pour les Vosges, les Ardennes et le Massif Central (hormis les Cévennes) s'expriment par les régressions linéaires suivantes entre l'alcalinité mesurée et l'alcalinité calculée (Fig. 51) :

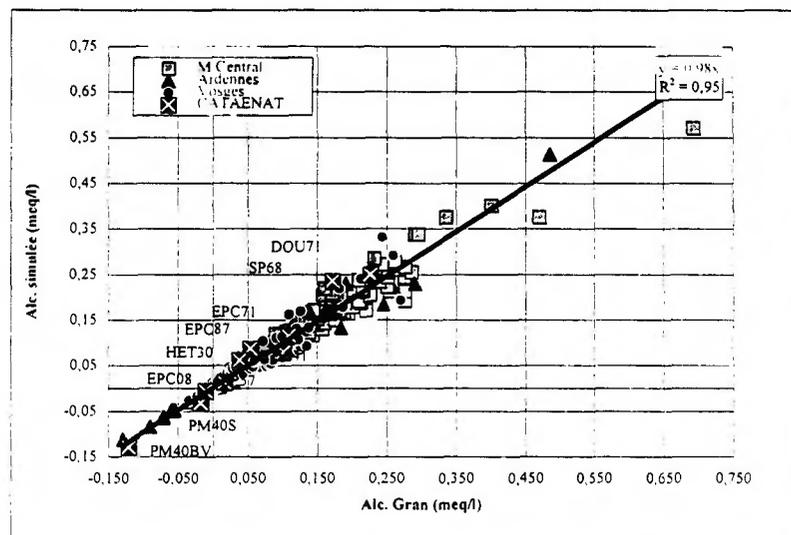
$$\text{Alc.}_{\text{Vosges}} \text{ (meq/l)} = 1,01 \text{ Alc.}_{\text{Gran}} \text{ (meq/l)}, n = 150 \text{ et } r^2 = 0,90 \quad (38)$$

$$\text{Alc.}_{\text{Ardennes}} \text{ (meq/l)} = 0,97 \text{ Alc.}_{\text{Gran}} \text{ (meq/l)}, n = 50 \text{ et } r^2 = 0,97 \quad (39)$$

$$\text{Alc.}_{\text{Massif Central}} \text{ (meq/l)} = 0,98 \text{ Alc.}_{\text{Gran}} \text{ (meq/l)}, n = 111 \text{ et } r^2 = 0,90 \quad (40)$$

La régression linéaire correspondant à tous les échantillons étudiés est la suivante :

$$\text{Alc.}_{\text{modèle}} \text{ (meq/l)} = 0,98 \text{ Alc.}_{\text{Gran}} \text{ (meq/l)}, n = 311 \text{ et } r^2 = 0,95 \quad (41)$$



**Figure 51.** Relation entre les alcalinités calculée ( $\text{Alc.}_{\text{modèle}}$ ) et mesurée ( $\text{Alc.}_{\text{Gran}}$ ) pour les ruisseaux des Vosges ( $n = 198$ ), des Ardennes ( $n = 52$ ) et du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride,  $n = 113$ ),. Application de la relation à 10 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

Compte tenu des valeurs des coefficients de corrélation, un degré de confiance significatif peut être accordé à ces modélisations. Elles sont en effet appliquées aux eaux des ruisseaux des placettes du réseau CATAENAT pour lesquelles on constate une bonne adéquation du modèle sur l'ensemble du territoire français, y compris pour des échantillons d'eau de ruisseaux dont les valeurs d'alcalinité dépassent 300  $\mu\text{eq/l}$ .

**En résumé,** les relations (38) à (40) établies par massif montrent clairement les deux points suivants :

- à pH égal, l'alcalinité des eaux de ruisseaux est la plus faible dans les Vosges et la plus élevée dans les Ardennes et dans les Cévennes, les eaux de 4 des régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez et Margeride) occupant une position intermédiaire (Tab. 14 et 15).

**Tableau 14** - Valeurs moyennes des alcalinités calculées selon différentes valeurs de pH (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997 )

Alc ( $\mu\text{eq/l}$ )	pH 5,0	pH 5,6	pH 6,2	pH 6,5
<i>Vosges</i>	-8	5	27	55
<i>Massif Central</i>	-8	7	36	73
<i>Ardennes</i>	-7	10	49	98
<i>Cévennes</i>	-5	19	83	166

**Tableau 15** - Valeurs moyennes de pH calculées pour différentes valeurs d'alcalinité (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

pH	Alc = 0 $\mu\text{eq/l}$	Alc = 30 $\mu\text{eq/l}$	Alc = 100 $\mu\text{eq/l}$
<i>Vosges</i>	5,35	6,19	6,76
<i>Massif Central</i>	5,30	6,12	6,64
<i>Ardennes</i>	5,25	6,00	6,51
<i>Cévennes</i>	5,15	5,78	6,28

Ceci indique l'existence d'une hiérarchie du pouvoir tampon des eaux de ruisseaux entre les différents massifs. Cette hiérarchie pH/alcalinité s'explique en grande partie du fait de la nature des formations géologiques drainées : grès et granites très acides et abrasion glaciaire dans les Vosges, granites moins acides dans le Massif Central et schistes dans les Ardennes.

- le modèle général établi entre les différents massifs paraît moins fiable pour les Cévennes : en effet la dispersion des résultats est beaucoup plus importante que pour tous les autres massifs. Au moins deux explications peuvent être avancées :
  - la première hypothèse suppose une richesse en carbone organique plus importante dans ces eaux de ruisseaux (de 10 à 15 ppm environ), qui aurait pour effet d'introduire une acidité supplémentaire ; les mesures n'ayant pas été faites, nous ne pouvons le vérifier ;
  - la seconde hypothèse suppose un effet plus important des cations divalents dans ce massif, attribuable à des dépôts de poussières, aux formations superficielles, ou encore aux sols en place sur les bassins versants.

## 2. Relation pH - alcalinité pour les ruisseaux à teneur en COD de 3 à 10 ppm

Sur l'ensemble des ruisseaux étudiés, nous avons voulu vérifier la contribution de la matière organique à l'alcalinité pour prendre en compte le pouvoir tampon lié à la matière organique. A ce titre, 30 ruisseaux, soit un peu moins de 10 % de l'ensemble des ruisseaux étudiés, qui présentent une teneur en COD > à 3 ppm ont été sélectionnés. Afin de prendre en compte cette contribution, Fillion-Guigues (1998) introduit un terme supplémentaire à l'équation (27) qui s'écrit alors :

$$\text{Alc (meq/l)} = 1000 (a \cdot 10^{-b} / (10^{-b} + 10^{\text{pH}}) + c \cdot 10^{-d} / (10^{-d} + 10^{\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{\text{pH}}) \quad (42)$$

b et d correspondant aux pKa moyen du terme inorganique et organique fixés *a priori* à 8,3 et 4,5.

Plusieurs modèles ont été établis par Fillion-Guigues (1998) sur des échantillons de pluviollessivats des placettes du réseau CATAENAT pour l'alcalinité par classe de teneur en COD, soit :

- COD : 3 - 12 ppm,

$$\text{Alc.} = 1000 (0,006 \cdot 10^{-8,3} / (10^{-8,3} + 10^{\text{pH}}) + 0,000015 \cdot 10^{-4,5} / (10^{-4,5} + 10^{\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{\text{pH}}) \quad (43)$$

- COD : 12 - 20 ppm,

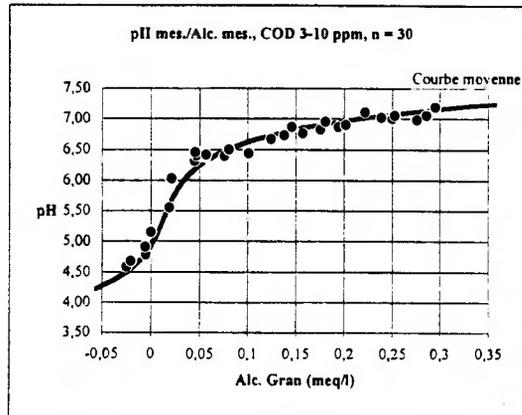
$$\text{Alc.} = 1000 (0,013 \cdot 10^{-8,3} / (10^{-8,3} + 10^{\text{pH}}) + 0,000025 \cdot 10^{-4,5} / (10^{-4,5} + 10^{\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{\text{pH}}) \quad (44)$$

- COD : 20 - 28 ppm,

$$\text{Alc.} = 1000 (0,022 \cdot 10^{-8,3} / (10^{-8,3} + 10^{\text{pH}}) + 0,000030 \cdot 10^{-4,5} / (10^{-4,5} + 10^{\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{\text{pH}}) \quad (45)$$

Pour 30 ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central à teneur en COD de 3 à 10 ppm, l'équation obtenue selon la méthode décrite précédemment est la suivante (Fig. 52) :

$$\text{Alc.} = 1000 (0,0043 \cdot 10^{-8,3} / (10^{-8,3} + 10^{-\text{pH}}) + 0,000015 \cdot 10^{-4,5} / (10^{-4,5} + 10^{-\text{pH}}) + 10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}}) \quad (46)$$



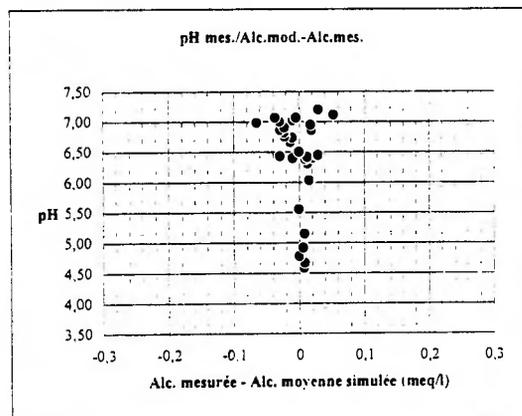
**Figure 52.** Relation pH-alcalinité (courbe moyenne) pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm) (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

Dans ces 4 cas, nous avons calculé l'écart moyen entre la moyenne des valeurs mesurées et celles simulées (Fig.53). Ainsi, pour des échantillons de pH < 6,8, la moyenne des écarts entre les deux alcalinités est la suivante :

$$0,000 \pm 0,017 (1\sigma) \text{ meq/l}$$

Au delà d'un pH 6,8, l'écart est un peu plus important. Pour des pH compris entre 4,0 et 7,5, la moyenne des écarts entre les deux alcalinités est la suivante :

$$-0,002 \pm 0,024 (1\sigma) \text{ meq/l}$$



**Figure 53.** Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et simulées pour 30 échantillons des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

La relation linéaire entre les valeurs d'alcalinité simulées et les valeurs d'alcalinité mesurées pour les échantillons des Vosges, des Ardennes et du Massif Central pour lesquels le COD est compris entre 3 et 10 ppm s'exprime par la régression linéaire suivante (Fig. 54):

- Alc. (meq/l) = 0,96 Alc.<sub>Gran</sub> (meq/l), n = 30 et r<sup>2</sup> = 0,94 (47)

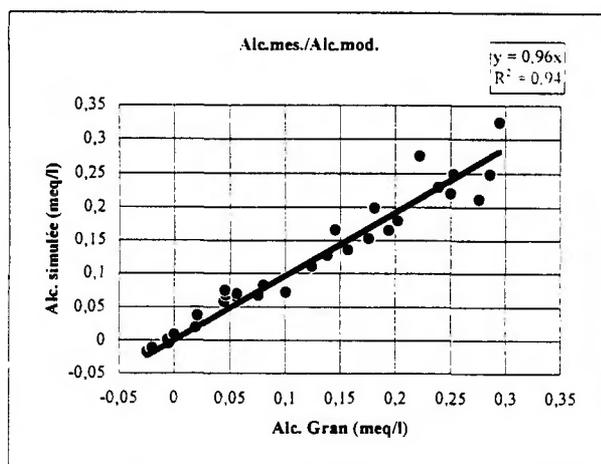


Figure 54. Relation entre les alcalinités mesurée (Alc.<sub>Gran</sub>) et simulée (Alc.<sub>modèle</sub>) pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm

A partir de ce résultat, nous avons utilisé les données des 150 ruisseaux des Vosges échantillonnés en 1992 et caractérisés par les seules mesures du pH et de l'alcalinité. Les pH mesurés sur le terrain ont été mis en relation avec les alcalinités mesurées au laboratoire. Pour 30 de ces ruisseaux, les données sont apparues décalées par rapport aux courbes théoriques (Fig. 55). Ces 30 ruisseaux se situent tous sur grès vosgien. Du fait d'une position des points de mesure sous les courbes théoriques, nous avons fait l'hypothèse que la cause de ce décalage pouvait être due à des taux élevés de matière organique dissoute. Le COD n'ayant pas été mesuré, nous avons vérifié les observations qualitatives faites au moment de l'échantillonnage sur le terrain : elles mentionnent toutes pour ces ruisseaux la présence d'une charge organique notable ainsi qu'un débit du ruisseau faible voire quasi-nul. Même si cette observation reste subjective, l'importance attribuée visuellement à la charge organique (moyenne, forte ou très forte, pratiquement tourbescente) permet de répartir les points correspondants respectivement sur les courbes modélisées pour les teneurs en COD de 3 à 10 ppm (5 échantillons), 3 à 12 ppm (13 échantillons, équation de Fillion-Guigues, 1998) et 12 à 20 ppm (12 échantillons, équation de Fillion-Guigues, 1998).

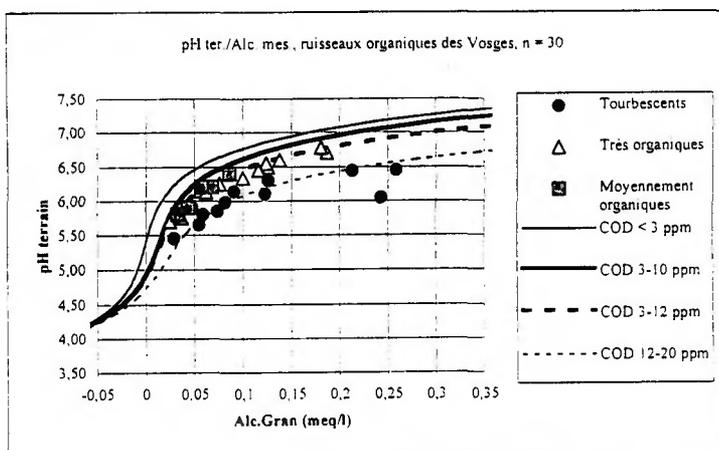


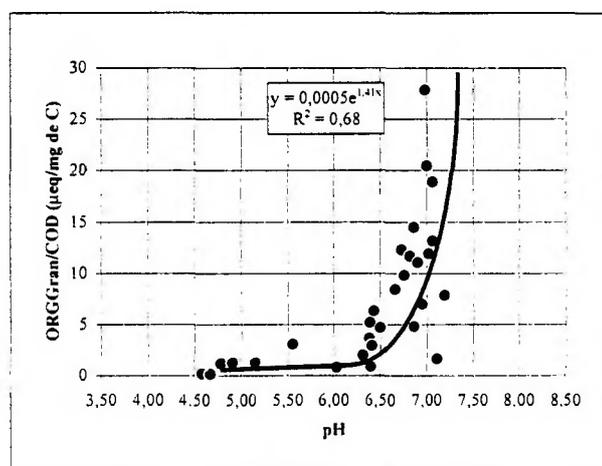
Figure 55. Relation entre le pH terrain-et l'alcalinité mesurée (courbe moyenne) pour 30 échantillons des Vosges, à débit faible en fonction de la teneur apparente en matière organique à l'exutoire selon les observations de terrain - Comparaison avec les courbes théoriques selon les teneurs en COD (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993)

Le décalage pH/alcalinité peut aussi venir en partie du décalage entre les mesures du pH sur le terrain et au laboratoire. Un dégazage de CO<sub>2</sub> se produit entre les deux induisant une augmentation du pH de l'échantillon. Comme pour les équations concernant les échantillons à COD < 3 ppm, ces modélisations tenant compte de la matière organique présentent ainsi une valeur prédictive importante, y compris pour les observations de terrain.

### 3. Relation pH - alcalinité organique et alumineuse pour les ruisseaux à teneur en COD de 3 à 10 ppm

Dans un troisième temps, nous avons examiné la relation entre l'alcalinité organique et le pH des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm. Trente autres ruisseaux ont été identifiés. L'alcalinité organique (ORG<sub>Gran</sub>) a été estimée par différence entre les alcalinités mesurées et les alcalinités calculées pour des ruisseaux à teneur en COD < 3 ppm. Les résultats montrent que le rapport ORG<sub>Gran</sub>/COD est d'autant plus faible que les échantillons sont plus acides. La part organique de l'alcalinité dépend donc aussi du pH. La relation entre le rapport ORG<sub>Gran</sub>/COD et le pH des ruisseaux, pour les valeurs de pH < 6,8, est définie par l'équation suivante (Fig. 56) :

$$\text{ORG}_{\text{Gran}}/\text{COD} (\mu\text{eq}/\text{mg de C}) = 0,0005e^{1,41\text{pH}} \quad (n = 30 \text{ et } r^2 = 0,68) \quad (48)$$



**Figure 56.** Relation entre ORG<sub>Gran</sub>/COD et le pH pour 30 échantillons (COD 3-10 ppm) des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Toutefois, si l'on ne tient pas compte des échantillons dont le pH est inférieur à 5,6 (6 échantillons sur 30), la figure 34 montre une dispersion importante du rapport ORG<sub>Gran</sub>/COD au delà de pH 6,0.

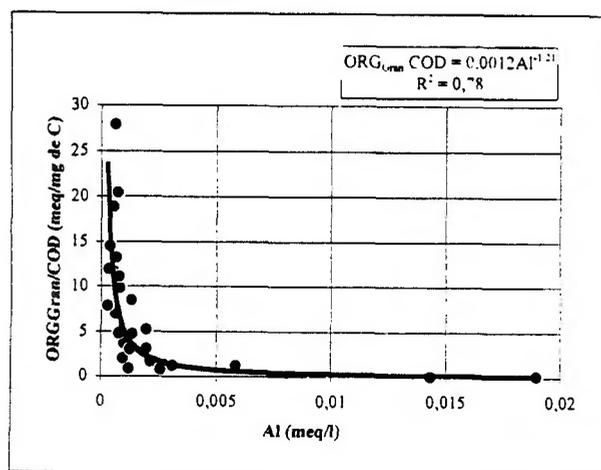
Néanmoins, le calcul de la contribution moyenne de la matière organique à l'alcalinité pour l'ensemble des échantillons s'établit à  $1,9 \pm 2,2$  µeq/mg de C. Ceci est comparable aux valeurs citées dans la littérature (1,6 à 2,7 µeq/mg de C, dans Fillion-Guigues, 1998) et identique à des lacs et des ruisseaux de Finlande (1,9 µeq/mg de C, Roila *et al.*, 1994). En fait, si l'on calcule ces valeurs pour chacun des massifs montagneux en fonction du pH, on obtient les moyennes suivantes :

- Vosges et Ardennes :  $1,0 \pm 0,7$  µeq/mg de C (n = 8)
- Massif Central :  $2,3 \pm 2,6$  µeq/mg de C (n = 22)

On observe des valeurs faibles dans les Vosges et plus élevées dans le Massif Central. Les résultats obtenus confirment les tendances observées par Fillion-Guigues (1998) pour les solutions de sols des placettes du réseau CATAENAT en fonction de l'acidité pour les pluviollessivats :

- EPC08 (Ardennes) :  $0,6 \pm 1,3$  µeq/mg de C et SP57 (Vosges gréseuses) :  $1,0 \pm 1,2$  µeq/mg de C
- EPC87 (Limousin) :  $2,7 \pm 1,0$  µeq/mg de C et HET30 (Cévennes) :  $3,9 \pm 2,0$  µeq/mg de C

Enfin, l'alcalinité alumineuse ( $ORG_{Gran} + Al_{Gran}$ ) peut être estimée pour les échantillons les plus acides par différence entre les alcalinités mesurées et les alcalinités calculées pour des eaux dont la teneur en COD < 3 ppm, en raison de l'augmentation de l'aluminium en solution lorsque le pH est inférieur à 5,6.



**Figure 57.** Relation entre  $ORG_{Gran}/COD$  et la teneur en aluminium pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Sur les 30 échantillons d'eaux de ruisseaux considérés (Fig. 57), 5 ruisseaux des Vosges seulement, pour lesquels l'alcalinité organique peut être négligée, présentent un pH < 5,6 et une teneur en COD < 6 ppm. L'alcalinité alumineuse calculée pour ces 5 échantillons s'établit à  $0,006 \pm 0,001$  meq/l.

**Ainsi, compte tenu des teneurs en COD toutes inférieures à 10 mg/l mesurées dans ces 30 ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central, la contribution de l'alcalinité d'origine organique ou d'origine alumineuse à l'alcalinité reste faible.**

### 333. Estimation de la contribution de la matière organique au pouvoir tampon des ruisseaux

#### 3331. Relation COD - balance ionique pour tous les ruisseaux

Les teneurs en COD ont été mises en relation avec l'écart de la balance ionique (Tab. 16 et Fig. 58). Ces teneurs en COD varient assez nettement selon les régions.

**Tableau 16** - Pourcentages des écarts à la balance ionique, valeurs du COD en mg/l (médiane et 9ème décile) et contribution théorique du COD à la balance ionique  $\delta$  (en meq/l) dans les Vosges, les Ardennes et différentes régions du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Région	$\delta\%$	COD (médiane) mg/l	COD (décile 9) mg/l	$\delta$ meq/l
Limousin	4,9	1,42	2,24	0,015
Margeride	5,7	1,38	1,76	0,015
Forez	7,7	2,94	5,16	0,025
Morvan	7,6	2,15	4,04	0,020
Vosges	8,3	2,04	3,27	0,022
Ardennes	3,2	1,30	2,94	0,013

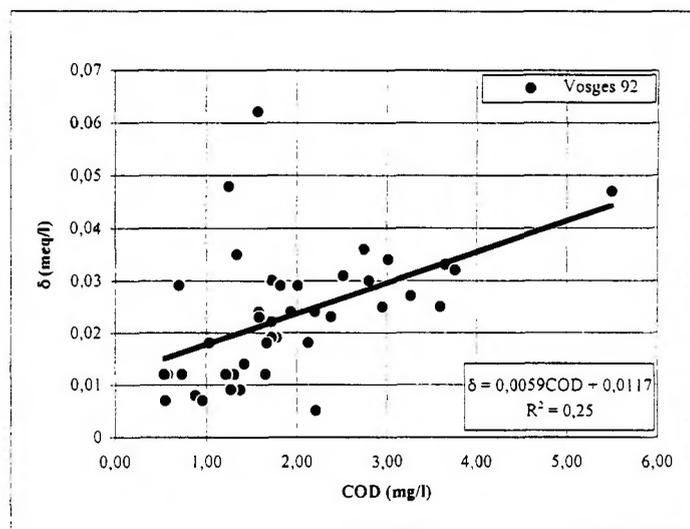
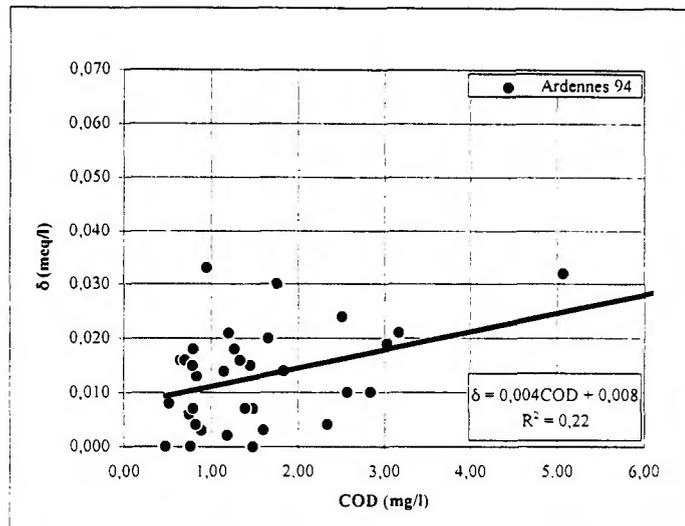
Ainsi, dans le Massif Central, on distingue d'une part les ruisseaux de la Margeride et du Limousin, où  $\delta$  est d'environ 5 %, avec des valeurs de COD généralement comprises entre 1 et 2 mg/l, et d'autre part ceux du Forez et du Morvan où  $\delta$  avoisine 7,5 %, avec des valeurs de COD de 1 à 6 mg/l. Pour les ruisseaux des Vosges,  $\delta$  est proche de 8,5 %, avec des valeurs de COD de 1 à 6 mg/l. Enfin, pour les ruisseaux des Ardennes,  $\delta$  est voisin de 3,5 %, avec des valeurs de COD comprises entre 1 et 6 mg/l. Les équations linéaires obtenues dans chacun de ces cas sont les suivantes :

$$\text{- Ardennes : } \delta \text{ (meq/l)} = 0,004\text{COD} + 0,008 \text{ (n = 36, } r^2 = 0,22) \quad (49)$$

$$\text{- Vosges : } \delta \text{ (meq/l)} = 0,006\text{COD} + 0,012 \text{ (n = 41, } r^2 = 0,25) \quad (50)$$

$$\text{- Massif Central : } \delta \text{ (meq/l)} = 0,007\text{COD} + 0,005 \text{ (n = 113, } r^2 = 0,58) \quad (51)$$

Ainsi, la contribution théorique de la matière organique à la balance ionique s'établit entre 15 et 25  $\mu\text{eq/l}$  pour la plupart de ces eaux de ruisseaux (entre 20 et 40  $\mu\text{eq/l}$  pour les valeurs de COD les plus élevées). Les ruisseaux de la Margeride, du Limousin et des Ardennes présentent des valeurs médianes de 12 à 15  $\mu\text{eq/l}$  (au maximum autour de 20) alors que dans les Vosges, le Forez et le Morvan elles se situent entre 20 et 25  $\mu\text{eq/l}$  et entre 30 et plus de 40  $\mu\text{eq/l}$  pour les valeurs extrêmes.



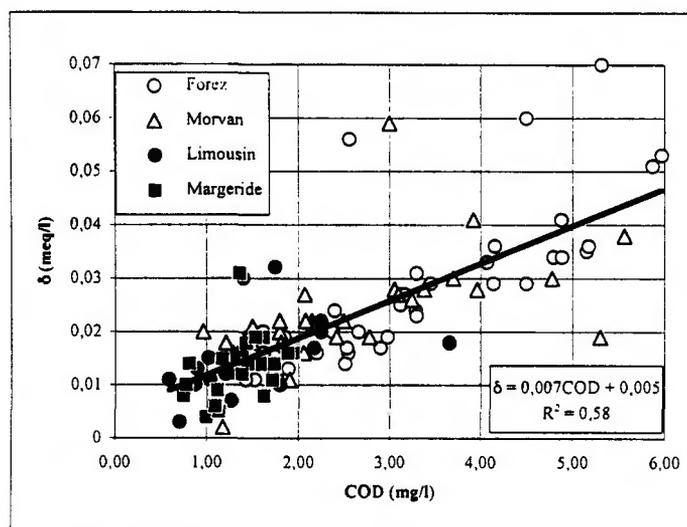


Figure 58. Relation entre l'écart à la balance ionique et la teneur en COD, pour des ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central (Forez, Morvan, Limousin, Margeride) (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

3332. Relation COD / ANC-Alc. pour les ruisseaux où Al > 5 µeq/l

La relation entre l'ANC (Acid Neutralizing Capacity) (Reuss et Johnson, 1986 ; Neal, 1990) diminuée de l'alcalinité Gran et les teneurs en COD permet de montrer la contribution de la matière organique au pouvoir tampon des ruisseaux acides. Cette relation montre la proportionnalité entre ANC-Alc. et les teneurs en COD dans les ruisseaux des Vosges et des Ardennes les plus acides, contenant plus de 135 µg/l d'aluminium. La différence entre l'ANC et l'alcalinité (ANC-Alc<sub>Gran</sub>) pour une pente de 6 µeq/mg de COD montre une augmentation de la contribution de la matière organique au pouvoir tampon des eaux de ruisseaux les plus acides (Fig.59).

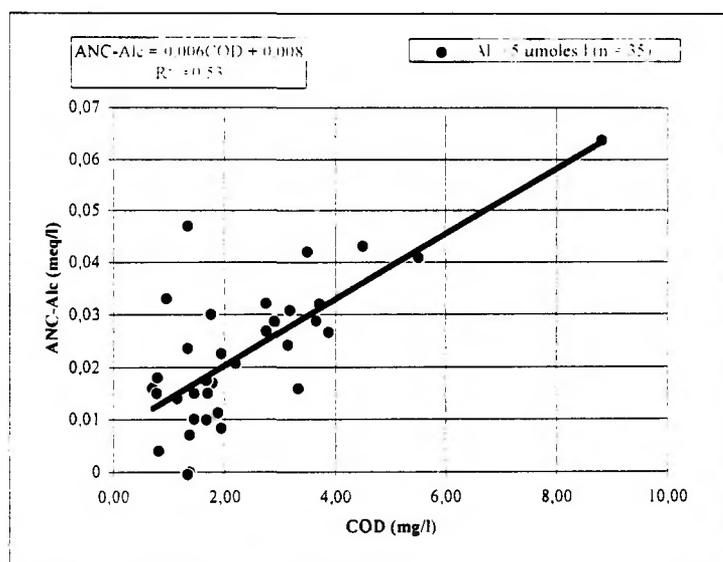
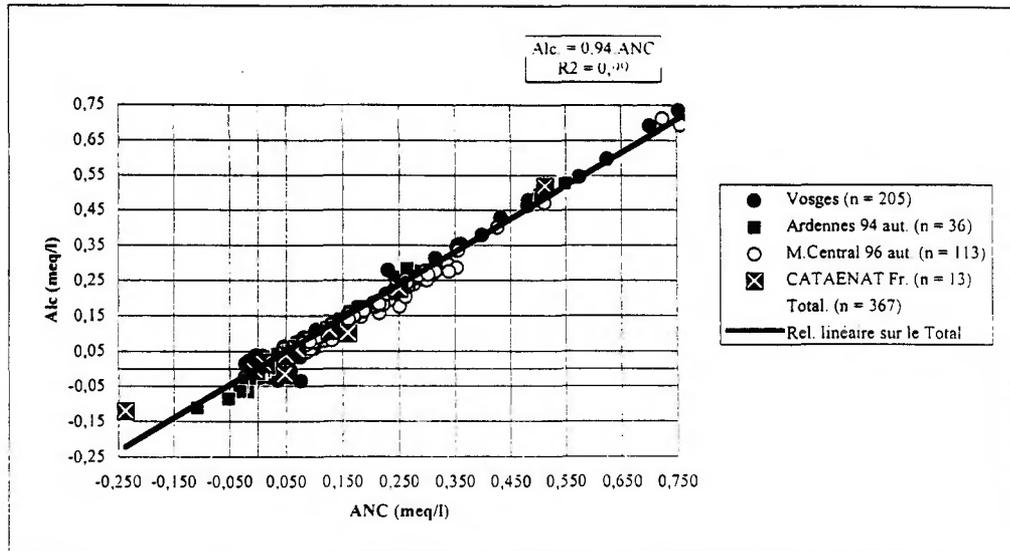


Figure 59. Relation entre l'ANC - alcalinité Gran et le COD, dans les 35 ruisseaux des Ardennes et des Vosges les plus acides à l'été (pH < 6,2, Al > 135 µg/l), d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Cette contribution peut prendre dans ce cas une importance particulière puisque l'alcalinité Gran de ces 35 ruisseaux est rarement supérieure à 10  $\mu\text{eq/l}$  mais négative dans plus de 3 cas sur 4.

La figure 60 montre enfin la relation étroite associant l'alcalinité Gran à l'ANC pour tous les ruisseaux. Cette relation pourrait servir de base d'estimation de l'alcalinité pour des ruisseaux analysés antérieurement au début des années 80 pour lesquels cette mesure fait parfois défaut.



**Figure 60.** Relation entre la capacité à neutraliser les acides (ANC) et l'alcalinité Gran dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

La relation entre l'ANC et la différence entre les cations divalents et les sulfates ( $\text{Ca}+\text{Mg}-\text{SO}_4$ ) montre la part des cations basiques et des sulfates dans l'ANC. Sur la figure 61, la relation montrée est très différente pour les ruisseaux des Ardennes (sur schistes) et pour ceux des Vosges et du Massif Central (sur granites et grès). En effet, celle-ci montre l'importance des cations divalents dans les eaux des ruisseaux ardennais et/ou l'importance des sulfates dans les eaux de ruisseau de ce massif. De plus, cette relation pourrait être utilisée pour estimer l'ANC (puis l'alcalinité Gran par la fonction précédente) dans les cas où les déterminations analytiques de routine effectuées sur les eaux de surface sont limitées. Cela concerne notamment les analyses des eaux de sources d'alimentation en eau potable disponibles sur tout le territoire français où le pH, la somme  $\text{Ca}+\text{Mg}$  et les teneurs en  $\text{SO}_4$  sont régulièrement dosés. Il pourrait être ainsi possible par application successive de ces deux relations, de construire les relations pH-Alcalinité pour tout point d'analyse d'eau de source du territoire français.

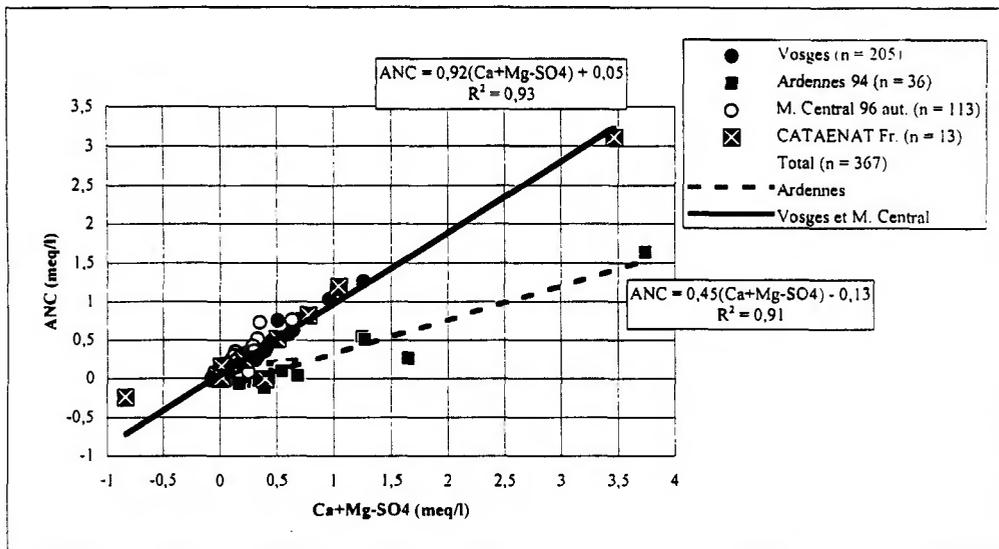


Figure 61. Relation entre la capacité à neutraliser les acides (ANC) et la différence Ca+Mg-SO<sub>4</sub> dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

334. Relation pH-teneurs en aluminium dans les ruisseaux des Vosges et des Ardennes

L'aluminium a été analysé pour 323 échantillons d'eaux de ruisseaux des différentes régions étudiées. Les teneurs observées par massif sont consignées dans le tableau 17 ci-dessous.

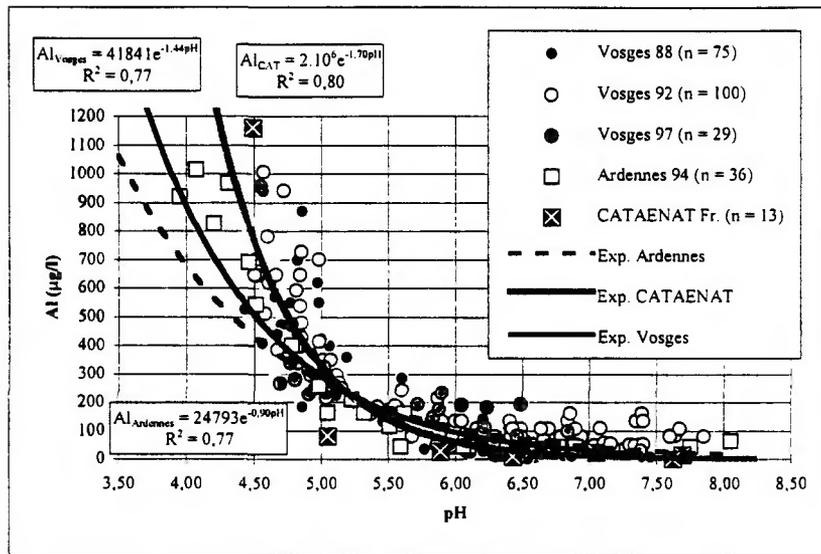
Tableau 17 - Teneurs en aluminium en µg/l dans les Vosges, les Ardennes et différentes régions du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Al (µg/l)	Moyenne	Ecart-typ	Médiane	Décile 1	Décile 9
Vosges automne (n = 107)	143	175	66	17	380
Vosges printemps (n = 96)	294	305	162	38	674
Ardennes automne (n = 22)	329	342	165	45	913
M. Central automne (n = 98)	38	24	32	11	66

\* n : nombre d'échantillons analysés ; certains ruisseaux ont été analysés 2 fois

A l'été d'automne, les teneurs en Al les plus élevées ont été mesurées dans les Ardennes. Pour une même période de prélèvement, elles sont deux fois plus élevées que dans les Vosges. Dans les Vosges, ces teneurs sont également deux fois plus élevées entre l'été d'automne et le printemps. Enfin, dans le Massif Central, les teneurs en Al sont très faibles.

La figure 62 donne la relation entre les teneurs en aluminium en fonction du pH des ruisseaux.



**Figure 62.** Relation entre les teneurs en aluminium et le pH dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et pour 10 des ruisseaux correspondant aux placettes CATAENAT (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999)

Les équations obtenues sont les suivantes :

$$\text{- Vosges en 1988 : } Al^{3+} = 418417e^{-1.44pH} \quad (n = 75, r^2 = 0,77) \quad (52)$$

$$\text{- Ardennes en 1994 : } Al^{3+} = 24793e^{-0.90pH} \quad (n = 36, r^2 = 0,77) \quad (53)$$

$$\text{- Placettes CATAENAT en 1997 : } Al^{3+} = 2.10^6e^{-1.70pH} \quad (n = 13, r^2 = 0,80) \quad (54)$$

Ce graphique établit qu'à partir d'un pH de 5,4-5,6, les teneurs en aluminium dépassent 200 µg/l (à la fois seuil de disparition des truites et limite de tolérance pour la consommation en eau potable). Ces valeurs peuvent atteindre plus de 1000 µg/l au printemps à la fonte des neiges dans les Vosges (Probst *et al.*, 1990), près de 1000 µg/l en étiage d'automne dans les Ardennes et jusqu'à 500-600 µg/l en étiage d'automne dans les Vosges. Les valeurs établies pour les eaux des ruisseaux correspondant aux placettes du réseau CATAENAT confirment bien ces observations. Toutefois, le pouvoir tampon des eaux joue un rôle important vis-à-vis des teneurs en Al lorsque l'acidité s'accroît. Ainsi, les teneurs les plus fortes en aluminium correspondent à des pH inférieurs à 5,0 dans les Ardennes, puis dans les Vosges et enfin dans les placettes du réseau CATAENAT réparties sur le territoire français. Ainsi, à pH 4,5, la teneur simulée en aluminium est d'environ 450 µg/l dans les Ardennes, un peu plus de 500 dans les Vosges et environ 750 sur la placette CATAENAT théorique dont les eaux du bassin versant présenteraient cette valeur de pH. A pH 5,0, les teneurs simulées en aluminium sont dans tous les cas d'environ 300 µg/l. Enfin, à pH > 6,0, elles ne sont qu'épisodiquement supérieures à 135 µg/l.

Enfin, pour les eaux de ruisseaux du Massif Central, aucune relation n'a pu être établie car toutes les valeurs de pH sont > 6,2 et les teneurs en aluminium < 100 µg/l.

### 34. POUVOIR TAMPON ET CHANGEMENTS D'ALCALINITE DES RUISSEAUX DES VOSGES, DES ARDENNES ET DU MASSIF CENTRAL

Comme nous avons pu l'expliquer au chapitre 1, les processus d'acidification des eaux naturelles se traduisent par des pertes d'alcalinité des eaux de ruisseaux et une augmentation des concentrations en cations basiques en solution (Reuss et Johnson, 1986). Ces phénomènes correspondent à une neutralisation de l'acidité incidente par l'altération des minéraux d'une part, et par les phénomènes

d'échange entre le complexe argilo-humique des sols des bassins versants et les solutions qui y circulent d'autre part. Lorsque la capacité de ce pouvoir tampon est dépassée, les eaux de surface présentent des chutes de pH significatives. Ceci témoigne ainsi d'une titration acide-base à grande échelle (Henriksen, 1980).

Ainsi, en vue de quantifier l'effet des apports atmosphériques acides sur les bassins versants, il est tout d'abord nécessaire d'estimer les pertes d'alcalinité qui ont pu se manifester au cours des dernières décennies. Cette estimation peut être effectuée à partir des compositions chimiques actuelles des eaux de surface (Wright, 1983 ; Henriksen, 1984). Trois étapes sont alors nécessaires :

1. effectuer une correction des apports atmosphériques pour tous les éléments chimiques, afin d'estimer dans les cours d'eau la part revenant au bassin versant,
2. estimer la teneur en cations basiques *ante-acidification* ( $BC_0^*$ ), puis l'alcalinité initiale ( $Alc_0$ ), celle-ci étant fonction de  $BC_0^*$ ,
3. enfin, calculer le changement d'alcalinité qui correspond à la différence entre l'alcalinité initiale *ante-acidification* ( $Alc_0$ ) et l'alcalinité actuelle ( $Alc_{act}$ ).

Des classes de pertes d'alcalinité pourront être calculées (Probst *et al.*, 1995) ainsi que les flux de cations basiques exportés à l'équilibre par drainage hors du bassin versant en l'absence de pollution atmosphérique acide. La charge critique d'acidité au-delà de laquelle les réserves du pouvoir tampon du système vont commencer à être diminuées est ainsi définie.

### 341. Méthode

#### 3411. Corrections atmosphériques

Une partie des éléments contenus dans les eaux drainant un bassin versant est d'origine atmosphérique marine et continentale. Les proportions entre ces apports varient selon la nature de la roche du bassin versant et la proximité des sources d'aérosols (océan). Sur roches cristallines, en l'absence de sources de pollution locale, et en excluant la présence d'engrais de type KCl, près de 100 % des chlorures des eaux de surface sont d'origine marine. On peut donc corriger la part de chaque élément chimique mesurée dans le cours d'eau à partir de la concentration en chlorures mesurée dans les précipitations selon l'équation suivante :

$$[X_i] = [X_i] - \left( \frac{[X_i]}{[Cl]} \right)_{atm} \times [Cl] \quad (55)$$

$[X_i]$  : concentration en ion  $X_i$  mesurée dans les eaux de ruisseaux

$[X_i]^*$  : concentration en ion  $X_i$  corrigée des apports atmosphériques marins

$[Cl]$  : concentration en chlorures mesurée dans les eaux de ruisseaux

$\left( \frac{[X_i]}{[Cl]} \right)_{atm}$  : rapport entre la concentration en ion  $X_i$  et en chlorures dans les précipitations.

Les corrections atmosphériques des concentrations des eaux de ruisseaux des différents massifs ont été effectuées en comparant les gradients en éléments dans les précipitations à découvert proposés par Meybeck (1986) et les mesures réalisées dans les pluviollessivats des stations des réseaux DEMENT dans les Vosges (Dambrine *et al.*, 1992) et CATAENAT (Ulrich *et al.*, 1995) les plus proches dans les autres massifs. Dans les deux cas, 4 années de mesures sont disponibles (Tab. 18).

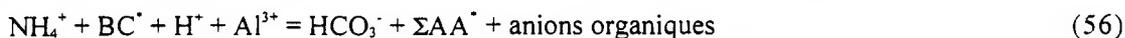
**Tableau 18** - Rapports des éléments par rapport aux chlorures dans différentes stations du réseau CATAENAT, dans les précipitations hors et sous couvert (moyennes 1993-1996, d'après Ulrich *et al.*, 1998)

Placette	Précipitations	SO <sub>4</sub> /Cl	NO <sub>3</sub> /Cl	Na/Cl	K/Cl	Mg/Cl	Ca/Cl
CHP40	hors couvert	0,39	0,16	0,93	0,04	0,23	0,23
	sous couvert	0,43	0,13	0,80	0,58	0,30	0,40
CHS41	hors couvert	1,12	0,74	0,91	0,14	0,24	0,91
	sous couvert	0,66	0,35	0,60	0,96	0,33	0,82
CPS77	hors couvert	1,44	1,05	0,83	0,19	0,22	1,07
	sous couvert	0,94	0,43	0,57	1,05	0,41	1,29
DOU71	hors couvert	1,40	0,94	1,03	0,12	0,31	0,95
	sous couvert	1,00	1,07	0,93	0,57	0,41	0,69
EPC08	hors couvert	1,40	1,00	0,87	0,13	0,23	0,55
	sous couvert	1,72	0,92	0,79	0,87	0,25	0,90
EPC63	hors couvert	2,08	1,20	0,91	0,30	0,28	1,38
	sous couvert	1,05	0,83	0,73	0,82	0,52	1,15
EPC87	hors couvert	0,98	0,69	0,88	0,10	0,22	0,61
	sous couvert	0,60	0,44	0,78	0,78	0,33	0,43
HET30	hors couvert	1,78	0,87	0,97	0,09	0,27	1,29
	sous couvert	1,16	0,63	0,89	0,69	0,32	1,07
PM40c	hors couvert	0,67	0,33	0,96	0,07	0,24	0,42
	sous couvert	0,43	0,13	0,83	0,41	0,40	0,44
SP38	hors couvert	4,26	2,63	0,90	0,22	0,21	3,16
	sous couvert	2,77	0,83	0,45	2,74	0,47	2,48
SP57	hors couvert	2,62	2,07	0,88	0,29	0,25	1,19
	sous couvert	2,03	1,06	0,62	1,50	0,24	1,08
SP68	hors couvert	2,34	1,82	0,89	0,22	0,12	0,81
	sous couvert	1,63	1,39	0,73	1,59	0,56	1,19

Contrairement au gradient théorique d'évolution des éléments et des rapports avec les chlorures en fonction de la distance aux océans établis par Meybeck (1986), les concentrations en éléments majeurs dans les pluviollessivats sous couvert des stations du réseau CATAENAT permettent de tenir compte directement des apports sous forme de dépôts secs, exceptés pour le calcium, le magnésium et le potassium pour lesquels 20 à 80 % des teneurs seulement proviennent de l'atmosphère (Probst *et al.*, 1990). En effet, ces éléments proviennent en grande partie de la végétation, lors du passage de la pluie à travers le feuillage des arbres. Les rapports aux chlorures sont donc biaisés à ce niveau. Les apports d'éléments par des dépôts secs sont d'autant plus importants que les bassins versants sont souvent couverts de résineux. Par conséquent, les concentrations mesurées dans les eaux de ruisseaux ont été corrigées à partir des données de pluies sous le couvert pour les chlorures, les sulfates, le sodium, le magnésium et de pluies hors couvert pour le calcium et le potassium. Les rapports moyens des différents éléments par rapport aux chlorures dans les précipitations hors et sous couvert forestier calculés à partir des données du réseau CATAENAT (période 1993 à 1996 ; Ulrich *et al.* 1998) sont indiqués dans le tableau 18. Les corrections ont été effectuées à partir des données correspondant aux années d'échantillonnage des eaux de ruisseaux ou, à défaut, celles dont les bilans hydrologiques s'en rapprochaient le plus. Enfin, les nitrates ont été corrigés en tenant compte des rapports aux chlorures dans les précipitations sous couvert.

#### 3412. Teneur initiale en cations basiques

Pour estimer la teneur *ante*-acidification en cations basiques (BC<sub>0</sub><sup>+</sup>) des eaux de ruisseaux, un modèle empirique a été utilisé (Wright, 1983 ; Henriksen, 1984). Ce modèle repose sur l'équilibre de la balance ionique (équation 53) des éléments majeurs contenus dans les eaux, corrigés des apports atmosphériques d'origine marine effectués préalablement. L'équation générale suivante est utilisée :



$BC^*$  étant la somme des cations basiques corrigés des apports atmosphériques  
 $\Sigma AA^*$  étant la somme des anions d'acides forts corrigés des apports atmosphériques

Compte tenu des faibles valeurs mesurées dans les cours d'eau, les teneurs de  $NH_4^+$  peuvent être négligées, d'où l'équation simplifiée suivante :

$$BC^* + H^+ + Al^{3+} = HCO_3^- + \Sigma AA^* \quad (57)$$

A partir de cette équation, la somme des anions d'acides forts peut être exprimée comme une fonction des teneurs en cations basiques *ante*-acidification (Wright, 1983), soit :

$$\Sigma AA_0^* = f(BC_0^*) \quad (58)$$

$BC_0^*$  étant la somme des cations basiques *ante*-acidification  
 $\Sigma AA_0^*$  étant la somme des anions *ante*-acidification

Cette relation est établie à partir des échantillons d'eau dont le pH est supérieur à 6,5, pour lesquels on suppose qu'ils n'ont pas (ou peu) été affectés par les processus d'acidification. Une fois les teneurs originelles en anions calculées, les changements de teneurs en anions d'acides forts liés aux apports atmosphériques acides sont déduits pour chaque ruisseau selon :

$$\Delta \Sigma AA^* = \Sigma AA_{act}^* - \Sigma AA_0^* \quad (59)$$

$\Delta \Sigma AA_0^*$  étant la variation de teneur en anions d'acides forts *ante*-acidification corrigés des apports atmosphériques  
 $\Sigma AA_{act}^*$  étant la somme des concentrations en anions d'acides forts mesurées actuellement dans les eaux de ruisseau.

D'autre part, la concentration en cations basiques *ante*-acidification des eaux de ruisseaux peut être définie comme la différence entre la concentration actuellement mesurée ( $BC_{act}^*$ ) et sa variation causée par l'acidification des bassins versants drainés selon :

$$BC_0^* = BC_{act}^* - \Delta BC^* \quad (60)$$

$BC_{act}^*$  étant la somme des concentrations en cations basiques mesurés actuellement dans les eaux de ruisseau.  
 $\Delta BC^*$  étant la variation de teneur en cations basiques *ante*-acidification corrigés des apports atmosphériques

$\Delta BC^*$  peut alors s'exprimer de 2 façons (Henriksen, 1984) :

$$\Delta BC^* = \Delta \Sigma AA^* - [H^+] - [Al^{3+}] \quad (61)$$

$$\Delta BC^* = F \Delta \Sigma AA^*, \quad (62)$$

F est donc un indice prédictif d'acidification ou du potentiel de restauration de la composition chimique des eaux de surface vis-à-vis de l'acidification. Ce facteur F a été modélisé par une fonction sinusoïdale de la teneur en cations des eaux de surface (Brakke *et al.*, 1990) :

$$F = \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{BC_{act}^*}{S}\right) \quad (63)$$

où S représente la somme des concentrations en cations basiques lorsque F est égal à 1. La valeur de ce paramètre S est spécifique à chaque site. Elle est obtenue en mettant en relation la fonction sinus théorique selon différentes valeurs de S et la valeur de F calculée d'après l'équation (62).

*In fine*, l'estimation de  $BC_0^*$  permet de calculer pour chaque bassin versant le changement d'alcalinité dû au processus d'acidification, d'une part, et de la charge critique, d'autre part.

$$BC_0^* = BC_{act}^* - F(\Sigma AA_{act}^* - \Sigma AA_0^*) \quad (64)$$

### 3413. Changements d'alcalinité

Le changement d'alcalinité d'une eau de ruisseau représente la différence entre l'alcalinité *ante-acidification* ( $Alc_0$ ) et l'alcalinité à l'instant présent ( $Alc_{act}$ ). L'alcalinité d'origine est obtenue à l'aide de la somme des concentrations des cations basiques du système à l'état stationnaire initial ( $BC_0$ ) (Henriksen *et al.*, 1989) :

$$Alc_0 = f' (BC_0) \quad (65)$$

Cette relation est établie conventionnellement, comme dans le cas des anions d'acides forts, pour des eaux de ruisseau dont le pH est supérieur à 6,5, supposés être peu affectés par les processus d'acidification. Pour les eaux de surface considérées Na et K ne sont pas négligeables contrairement aux observations de Wright, 1983 pour les pays Scandinaves (Probst *et al.*, 1995). Nous avons donc considéré :

$$\Sigma BC = Na + K + Ca + Mg.$$

La variation d'alcalinité peut par la suite être exprimée en pourcentage de l'alcalinité initiale, permettant ainsi de définir des classes de perte d'alcalinité (Probst *et al.*, 1995) selon le rapport suivant :

$$\Delta Alc = \frac{Alc_0 - Alc_{act}}{Alc_0} \times 100 \quad (66)$$

Le principal intérêt de cet indice réside dans le fait qu'il rend compte en pourcentage d'un état actuel par rapport à un état passé supposé "naturel".

### 342. Résultats

Le changement potentiel d'alcalinité des eaux de ruisseau, sous l'influence des apports atmosphériques acides, a été évalué à partir de la composition chimique actuelle des eaux des différents massifs selon l'équation (65). Les ruisseaux prélevés dont les pH sont supérieurs à 6,5 ont permis d'établir respectivement les relations suivantes :

$$Alc_{act} = 0,84 BC_{act}, \text{ pour 28 échantillons } (r^2 = 0,92), \quad (67)$$

dans les Vosges (Probst *et al.*, 1995)

$$Alc_{act} = 0,76 BC_{act}, \text{ pour 10 échantillons } (r^2 = 0,96), \quad (68)$$

dans les Ardennes (Février *et al.*, 1999)

$$Alc_{act} = 0,89 BC_{act}, \text{ pour 25 échantillons } (r^2 = 0,85), \quad (69)$$

dans le Morvan (Hissler, 1997)

$$Alc_{act} = 1,16 BC_{act}, \text{ pour 17 échantillons } (r^2 = 0,97), \quad (70)$$

dans le Limousin (Hissler, 1997)

$$Alc_{act} = 0,85 BC_{act}, \text{ pour 18 échantillons } (r^2 = 0,85), \quad (71)$$

en Margeride (cette étude)

$$Alc_{act} = 0,89 BC_{act}, \text{ pour 30 échantillons } (r^2 = 0,70), \quad (72)$$

dans le Forez (cette étude)

$$Alc_{act} = 0,74 BC_{act}, \text{ pour 78 échantillons } (r^2 = 0,89), \quad (73)$$

dans les Cévennes (d'après des données de Guillet *et al.*, 1997)

A l'exception des Cévennes, les valeurs des pentes calculées pour les ruisseaux du Massif Central (de 0,85 à 1,15) sont plus élevées que pour ceux des Vosges (0,84) et des Ardennes (0,76). Elles sont voisines ou supérieures à celles déterminées par Wright (1983) pour les eaux de surface norvégiennes et nord-américaines, peu affectées par la pollution atmosphérique (0,91). La pente qui caractérise les eaux de surface du Limousin est relativement élevée. Rappelons que, dans tous les cas, Na et K ont été pris en compte dans le calcul de BC contrairement à ce que fit Wright (1983) pour le bouclier nordique. En effet, selon les cas, ces deux éléments issus de l'altération des plagioclases ne sont pas négligeables.

Pour la correction des apports atmosphériques, les données de pluviollessivats issues du tableau 18 ont été prises en compte :

- celles mesurées à Monthermé dans les Ardennes (placette CATAENAT EPC08) pour l'année 1994 (Ulrich *et al.*, 1998),
- celles du réseau DEMENT (1989-1992), du bassin versant du Strengbach à Aubure (Probst *et al.*, 1990) et sur les placettes CATAENAT SP68 et SP57 dans les Vosges (Ulrich *et al.*, 1998),
- celles des mesures réalisées sur les placettes CATAENAT DOU71 (Morvan), EPC87 (Limousin) et HET30 (Cévennes) dans le Massif Central pour les années 1994 à 1996 (Ulrich *et al.*, 1998).

Ces corrections influencent parfois de façon importante les valeurs de  $\Sigma BC^*$ . En effet, certaines corrections surestiment  $\Delta \Sigma BC^*$  au point de le rendre négatif. Ceci explique que quelques valeurs de perte d'alcalinité ne soient pas calculées.

Le facteur F a été calculé selon les deux équations (62) et (63). Il existe quelques différences de valeurs entre les deux types de calcul de F ( $F_1$  selon Henriksen, 1984 ;  $F_2$  selon Brakke *et al.*, 1990). La relation générale qui lie les deux approches pour l'ensemble des massifs est la suivante :

$$F_1 = 0,77F_2 \quad (n = 141, r^2 = 0,90) \quad (74)$$

La perte d'alcalinité représente le pourcentage du changement d'alcalinité par rapport à l'alcalinité initiale, quand le bassin versant n'était pas affecté par les apports atmosphériques acides. Les classes de perte d'alcalinité définies par Probst *et al.* (1995) pour les Vosges ont été utilisées :

- 1 : moins de 10 % de perte ;
- 2 : entre 10 et 40 % de perte ;
- 3 : entre 40 et 60 % de perte ;
- 4 : de 60 à 100 % de perte ;
- 5 : 100 % de perte.

Dans les Vosges, 50 % des ruisseaux montrent des changements d'alcalinité élevés (> 40 %). Ils présentent tous une alcalinité inférieure à 30  $\mu eq/l$ . Les ruisseaux qui présentent des changements d'alcalinité de 100 % ont une alcalinité inférieure à 0. Ils se répartissent sur les grès vosgiens à l'Ouest du massif d'une part, et sur les granites acides des Vosges centrales d'autre part.

Le facteur F adopte des valeurs comprises entre 0 et 1, conformément à ce qui a été observé pour les Vosges (Probst *et al.*, 1995). Pour les Vosges les valeurs de  $F_2$  sont supérieures à 0,8 dans 70 % des cas, pour les Ardennes (Février *et al.*, 1999) dans 40 % des cas, pour le Massif Central dans 50 % des cas. Ainsi, il apparaît que les ruisseaux qui ont le plus perdu d'alcalinité sont ceux qui étaient auparavant répertoriés comme ruisseaux acides ou faiblement tamponnés. Les ruisseaux qui ont le moins perdu d'alcalinité sont également ceux qui présentent les pH et les alcalinités les plus importants (pH > 6,5). Parmi les ruisseaux étudiés, les proportions de ceux qui semblent avoir conservé leur alcalinité d'origine divergent fortement selon les massifs : un seul ruisseau dans les Ardennes, 25 % des ruisseaux dans les Vosges (Fig. 63) et près de 75 % dans le Massif Central. Les eaux des ruisseaux étudiés ont donc bien perdu de leur pouvoir tampon dans les différents massifs sensibles considérés du territoire français. Toutefois, selon le type de faciès, des différences importantes sont notées suivant la situation géographique. **Ces résultats confirment bien la prédisposition à l'acidification des régions du quart Nord-Est de la France, et notamment des Ardennes, particulièrement soumis aux dépôts atmosphériques acides.**

Dans les Ardennes (Fig. 64), 75 % des eaux de ruisseaux ont subi des changements d'alcalinité importants (> 40 %). La plupart présente une alcalinité < 30  $\mu eq/l$ , bien que certains des ruisseaux puissent avoir une alcalinité encore relativement élevée (100  $\mu eq/l$  et plus pour 10 % d'entre eux). Comme pour les Vosges, les ruisseaux qui présentent des changements d'alcalinité de 100 % ont une alcalinité inférieure à 0. La plupart de ces ruisseaux sont situés au centre du massif des Ardennes, sur des schistes alumineux et des limons d'altération associés à la présence de tourbières (Février *et al.*, 1999).

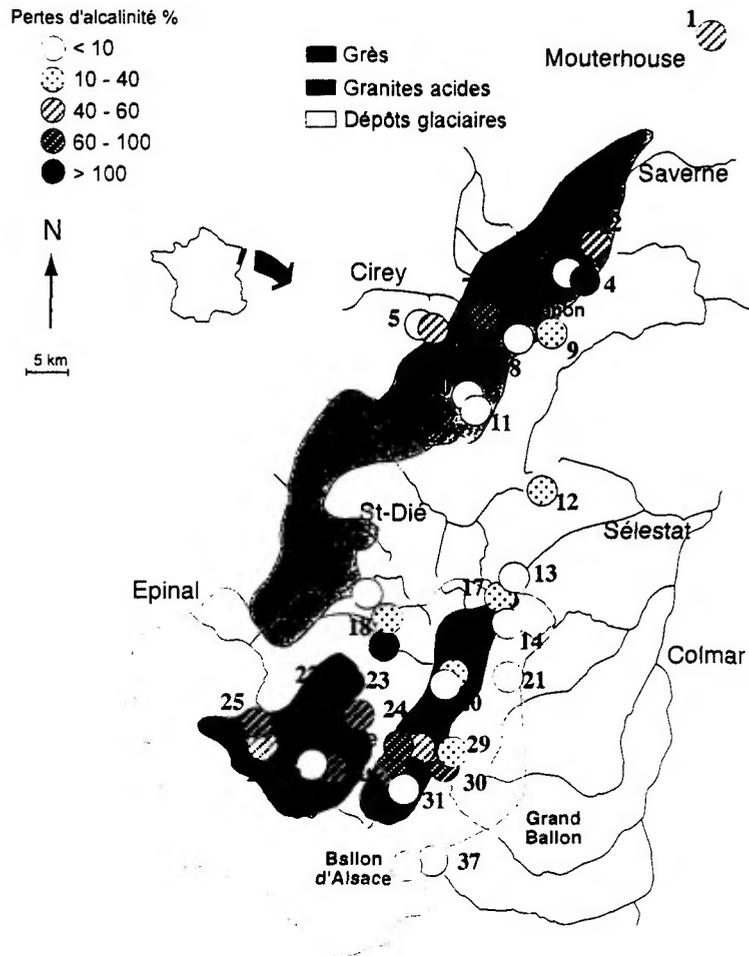


Figure 63. Carte des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux des Vosges (d'après Probst *et al.*, 1995)

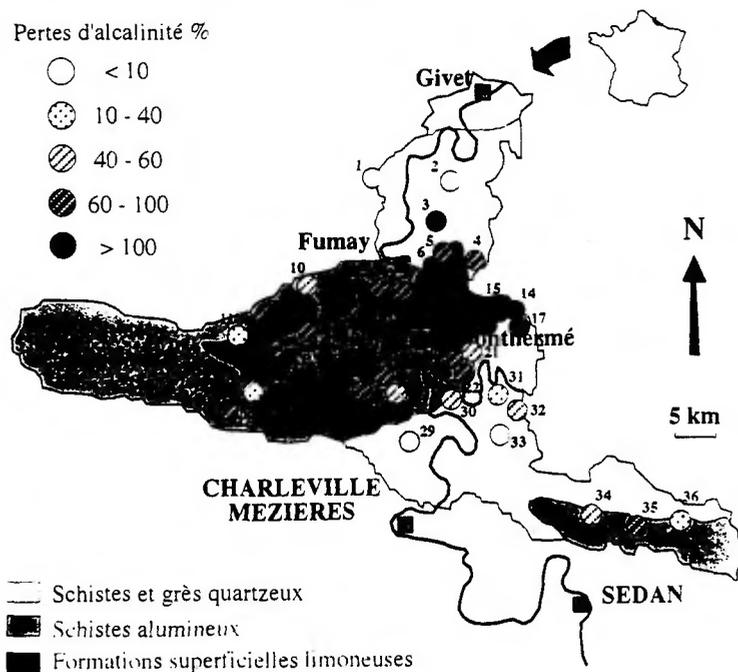


Figure 64. Carte des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux des Ardennes (d'après Février *et al.*, 1999)

Enfin, dans les régions du Massif Central (Fig. 65), moins de 10 % des eaux de surface analysées (4 ruisseaux dans le Morvan, 2 dans le Limousin, 2 dans le Forez, aucun en Margeride) présentent des changements d'alcalinité importants (> 40 %). Ces eaux ont des alcalinités comprises entre 30 et 100 µeq/l. Ce sont donc des eaux de ruisseaux un peu moins tamponnées que la majorité de celles drainant le massif.

Dans le Morvan, la majorité des eaux de ruisseau n'a pas subi de perte d'alcalinité. On distingue deux régions où les changements d'alcalinité sont plus fréquents et plus importants, d'une part au Nord-Est et d'autre part au Sud du massif. Au centre du massif, se trouvent des ruisseaux qui n'ont pas perdu d'alcalinité, bien que les roches que drainent leurs eaux présentent des sensibilités potentielles à l'acidification très variables. Les ruisseaux dont la perte d'alcalinité atteint plus de 40 % drainent le granite à deux micas de la Pierre-qui-Vire, le granite à biotite de Luzy et le granite à biotite et muscovite du Haut-Folin. Les quatre bassins versants du Morvan qui présentent les pertes d'alcalinité les plus importantes sont ceux dont les eaux sont parmi les moins tamponnées et les plus riches en sulfates ou nitrates.

Les ruisseaux du Limousin qui présentent les pertes d'alcalinité les plus élevées sont répartis entre le Nord-Est et le Sud-Est de la région étudiée, sur les granites à biotite et muscovite de St Sylvestre et de Millevaches. On retrouve dans ces zones les écosystèmes sur granites dont les sensibilités à l'acidification étaient *a priori* les plus fortes. On constate aussi que, localement, l'alcalinité de certains ruisseaux drainant des roches métamorphiques, pourtant plus riches en cations basiques, a baissé.

Les ruisseaux du Forez-Livradois qui présentent les pertes d'alcalinité les plus élevées sont répartis au Nord de la région vers Noirétable et au Sud-Est vers Ambert. On retrouve dans ces zones les écosystèmes sur granites dont les sensibilités à l'acidification sont les plus fortes (granites riches en muscovite de l'Hermitage, granite à biotite des Bois Noirs et granite à deux micas du Livradois). De plus, les bassins versants drainés sont couverts d'épicéas, de pins sylvestres ou de douglas.

Enfin, les ruisseaux de Margeride, sur granite calco-alcalin à biotite, qui présentent des pertes d'alcalinité supérieures à 15 % sont rares (1 seul cas sur 20 étudiés).

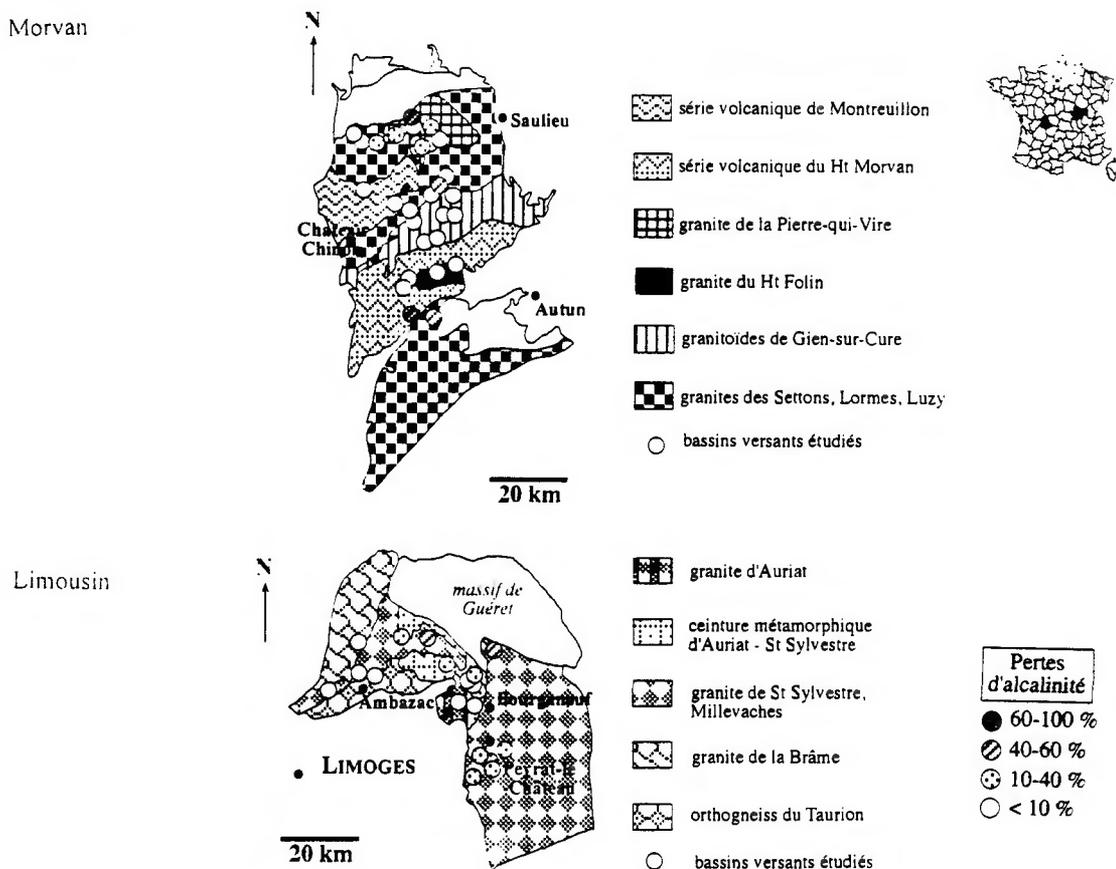
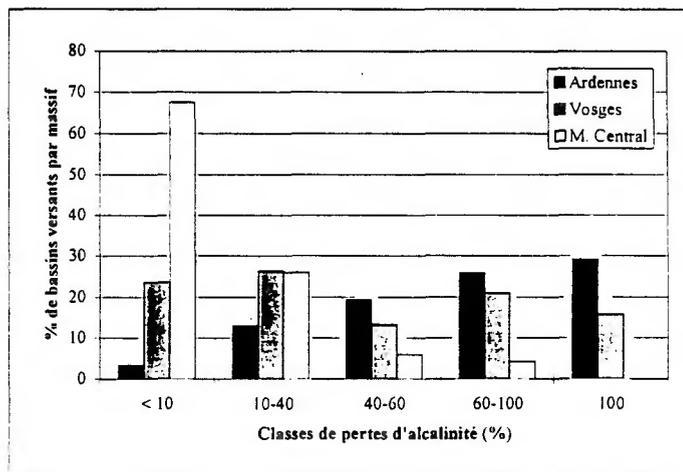


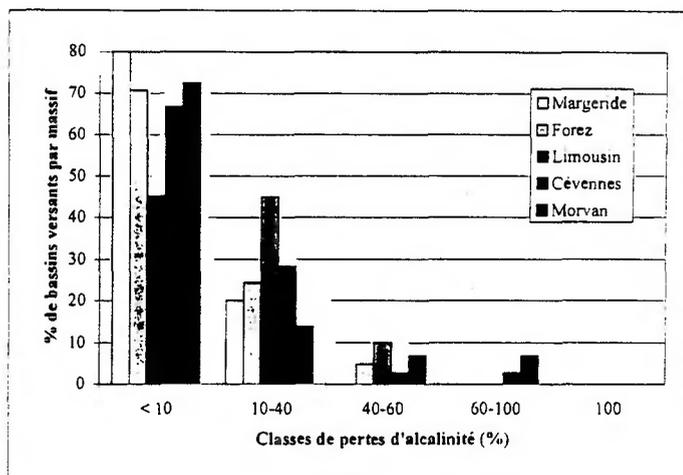
Figure 65. Répartition spatiale des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux de deux régions du Massif Central : le Morvan et le Limousin (d'après Hissler, 1997)

*En résumé*, l'étude géochimique des eaux de surface de ces ensembles régionaux de bassins versants des massifs des Vosges (Probst *et al.*, 1995), des Ardennes (Février *et al.*, 1999), du Morvan, du Limousin, du Forez, de Margeride et des Cévennes dans le Massif Central (selon les données de Guillet *et al.*, 1997) a permis de caractériser le pouvoir tampon des ruisseaux et de le mettre en relation avec les types d'écosystèmes drainés (formations géologiques et végétation) et la position géographique des régions considérées. Des zones ayant subi des pertes d'alcalinité apparaissent clairement.

De l'étude des analyses géochimiques des roches drainées par les différents ruisseaux, il ressort que, sur l'ensemble des massifs, les roches présentant le moins de minéraux facilement altérables et les moins riches en cations basiques sont les plus sensibles à l'acidification. Il s'agit des grès et granites acides dans les Vosges, des schistes alumineux dans les Ardennes, et à un moindre titre, des granites de La Pierre-qui-Vire, de Luzy et du Haut-Folin (Morvan), de Millevaches et de St Sylvestre (Limousin), de l'Hermitage, des Bois Noirs et du Livradois (Forez-Livradois) dans le Massif Central. De plus, les sols développés à partir de ces roches sont potentiellement acides et plutôt pauvres en cations basiques. A l'inverse cependant, dans ces milieux sensibles, on observe pourtant des ruisseaux qui ne présentent ni signes d'acidification, ni pertes d'alcalinité. Les pourcentages de bassins versants présentant des pertes d'alcalinité ont été reportés sur les figures 66 et 67.



**Figure 66.** Classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux dans les 3 massifs des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)



**Figure 67.** Classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux de 5 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez, la Margeride et les Cévennes (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

La figure 66 montre le pourcentage de bassins versants à perte d'alcalinité importante. Il est plus prononcé pour les Ardennes que pour les Vosges ou le Massif Central. Ceci correspond au potentiel de neutralisation des différentes roches, mais également au gradient croissant de pollution et de dépôts atmosphériques acides observé entre ces différents massifs. Dans le Massif Central, de légères différences existent entre les régions (Fig.67). Ainsi, les pertes d'alcalinité moyennes les plus importantes concernent le Limousin, puis dans l'ordre décroissant le Morvan, les Cévennes, le Forez et enfin la Margeride. Ces observations ne correspondent pas exactement aux caractéristiques chimiques des ruisseaux (Tab. 19). Ainsi, l'alcalinité montre mieux que le pH la sensibilité des massifs vis-à-vis du pouvoir tampon et de sa diminution. Ce sont les régions du Limousin et du Morvan dont les eaux de surface ont apparemment subi les pertes d'alcalinité les plus prononcées dans le Massif Central et qui présentent les alcalinités les moins élevées.

**Tableau 19** - Caractéristiques chimiques et changements d'alcalinité dans les ruisseaux des massifs des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

Médianes	pH	Al (µeq/l)	ΣBC (µeq/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µeq/l)	Pertes d'alcalinité	F1 Henriksen (moyennes)	F2 Brakke (moyennes)
Vosges (n=38)	6,37	37	204	42	3	0,64	0,52
Ardennes (n=36)	5,95	15	156	20	4	0,67	0,58
Morvan (n=29)	6,71	2	160	122	1	0,98	0,74
Limousin (n=20)	6,74	2	123	140	2	0,96	0,74
Forez (n=41)	6,89	1	115	176	1	0,99	0,73
Margeride (n=20)	6,81	< 1	118	144	1	0,94	0,75
Cévennes (n=79)	6,67	-	250	197	1	0,99	0,76

La valeur du facteur prédictif d'acidification F calculée pour les différentes régions du Massif Central varie en moyenne de 0,73 et 0,76 selon la méthode de Brakke (1990) et de 0,94 à 0,99 selon celle d'Henriksen (1984). Elle est plus élevée que celle calculée pour les Ardennes (respectivement 0,67 et 0,58) ou pour les Vosges (0,64 et 0,52). Ainsi, les potentiels de neutralisation des apports acides sont les plus faibles dans les Vosges, puis dans les Ardennes, et les plus élevés dans le Massif Central (les régions du Sud du massif ayant un potentiel légèrement supérieur à celui des régions du Nord).

Dans le Nord-Est de la France, on a pu constater que de nombreux ruisseaux pouvaient présenter des pertes d'alcalinité importantes pour différents types de substrats drainés, laissant supposer l'influence d'un autre facteur prédisposant. Au contraire, dans le Massif Central, les ruisseaux qui présentent une perte d'alcalinité de classe supérieure à 2 se localisent sur des substrats rocheux dont la sensibilité à l'acidification est forte (teneurs en cations basiques des roches faibles, minéraux peu altérables). Ce sont pour la plupart les ruisseaux pour lesquels on a mesuré les alcalinités les plus faibles. D'une manière générale, les classes les plus élevées de perte d'alcalinité se localisent dans les régions où dominent les leucogranites pauvres en cations basiques. La présence ou l'absence de formations superficielles qui atténue ou renforce les processus d'acidification dans certains cas pour les Vosges ou pour les Ardennes, ne semble pas être aussi importante dans le Massif Central. Dans ce dernier cas en revanche, le rôle joué par la dynamique de la matière organique semble plus important.

### 35. EVOLUTION TEMPORELLE DU POUVOIR TAMPON DES RUISSEAUX

Les calculs de changements d'alcalinité réalisés ci-dessus reposent sur une série d'hypothèses qui ont été vérifiées dans de nombreux cas d'études ces dernières années (Wright, 1983 ; Henriksen *et al.*, 1988; Henriksen *et al.*, 1992). Toutefois, afin de vérifier la réalité effective de ces changements sous l'influence des dépôts atmosphériques acides, il faut pouvoir disposer de séries de données enregistrées au cours du temps. Des démonstrations directes de ce type ont été produites pour la végétation, les sols et les lacs (Wright, 1976 ; Wright *et al.*, 1994 ; Tamm et Hallbäcken, 1986, 1988 ; Hallbäcken et Tamm,

1986 ; Falkengren-Grerup *et al.*, 1987 ; Thimonier *et al.*, 1992 ; Zulla et Billett, 1994 ; Sverdrup *et al.*, 1995). Mais ces sources de données sont rares. Des données historiques sur les captages d'eau potable ont cependant été étudiées et permettent de relier l'évolution des caractéristiques géochimiques des eaux de surface aux dépôts atmosphériques au cours du temps (Von Brömsen, 1985 ; Kinniburgh et Edmunds, 1986 ; Maxe *et al.*, 1995 ; Skelkvåle et Henriksen, 1995 ; Lång et Swedberg, 1995). En France, ces données sont rares ou n'ont jamais été exploitées dans ce sens. Deux séries de données ont été utilisées ici pour analyser les tendances de l'acidification : d'une part les analyses annuelles de sources d'alimentation en eau potable sur les grès du massif vosgien, d'autre part une quinzaine de ruisseaux échantillonnés à 3 reprises au cours des 10 dernières années.

### 351. Les sources d'alimentation en eau potable sur grès des Vosges (période 1963-1996)

Dans les Vosges, comme sur tout le territoire français, les sources d'alimentation en eau potable sont analysées régulièrement depuis 30 ans sous la responsabilité du Ministère de la Santé. Ces données (Probst *et al.*, 1998) ont permis de déterminer successivement :

- l'extension de l'acidité des eaux de sources dans le massif des Vosges,
- les tendances sur 30 ans pour le pH, l'alcalinité, la dureté totale, les sulfates et les nitrates,
- les liens éventuels avec les caractéristiques des roches drainées.

#### 3511. Les données et méthodes utilisées

Plus de 500 sources d'alimentation en eau potable situées sur le versant lorrain des Vosges, le plus sensible à l'acidification, ont été mises en base de données d'après les archives des Services Santé et Environnement dépendant du Ministère de la Santé. Ces sources ont été échantillonnées pour certaines d'entre elles sur une période de 30 ans (1963-1996), en général deux fois par an à des périodes proches de l'étiage d'automne et des hautes eaux de printemps. Ces eaux ont été analysées pour le pH, l'alcalinité, les nitrates, les sulfates et la dureté totale (TH assimilé à la somme Ca+Mg). 220 sources aux séries de données les plus longues (10 à 30 ans) ont été considérées. Elles sont situées dans les zones les plus sensibles à l'acidification des ruisseaux dans le Nord-Ouest des Vosges (grès, granites acides) ainsi qu'a pu le montrer la prospection sur les ruisseaux (Party *et al.*, 1995) (voir chap. 2).

26 sources présentant les séries les plus longues (30 ans) ont été sélectionnées sur les grès. Des tendances statistiques ont pu être établies : tests de normalité, tests de corrélations non paramétriques (Tau saisonnier de Kendall) (Hirsch *et al.*, 1982 ; Hirsch et Slack, 1984). Ensuite des régressions ont été calculées et les tendances évaluées par un test t de Student et une analyse de variance.

#### 3512. Résultats obtenus

Une analyse de la distribution du pH de 220 sources a pu être réalisée jusqu'au début des années 60. Le tableau 20 montre que 60 % de ces sources présentent un pH < 6,2 et que 22 % ont un pH < 5,6. Dans la même région, environ 150 ruisseaux montrent pour 50 % d'entre eux un pH < 6,2 et 22 % un pH < 5,6. Ces chiffres sont comparables. Toutefois, la médiane pour les sources se situe entre 5,6 et 6,2, alors qu'elle se trouve entre 6,2 et 6,8 pour les ruisseaux. Enfin, la majorité des sources comme des ruisseaux drainent les grès (entre 75 et 80 %).

**Tableau 20** - pH des sources d'eau potable en fonction du type de roche et comparaison avec les eaux de ruisseaux sur le versant Lorrain des Vosges (d'après Probst *et al.*, 1999)

Lithologie Région	pH au début des années 90					
	< 5,0	5,0-5,6	5,6-6,2	6,2-6,8	> 6,8	
<b>SOURCES</b>						
Grès	n 162	2	31	65	38	26
Nord-Ouest des Vosges	% 30	1	19	40	24	16
Granites acides	n 58	0	15	19	17	7
Vosges Centrales	% 10	-	26	33	29	12
Total	n 220	2	46	84	55	33
Versant Lorrain des Vosges	% 40	1	21	38	25	15
<b>RUISSEAUX</b>						
Total	n 150	9	25	42	62	13
Versant Lorrain des Vosges	% 31	6	16	28	41	9

Une analyse par décennies a également été réalisée. Elle montre la distribution suivante (Fig. 68) :

- dans les années 60, toutes les sources ont des pH > 5,6 et le mode se situe dans la classe de pH 6,2-6,8,
- dans les années 70, des sources à pH < 5,6 apparaissent,
- dans les années 80, quelques sources à pH 5,0 sont à noter et le mode passe dans la classe de pH 5,6-6,2,
- dans les années 90, un état similaire à celui des années 80 se maintient.

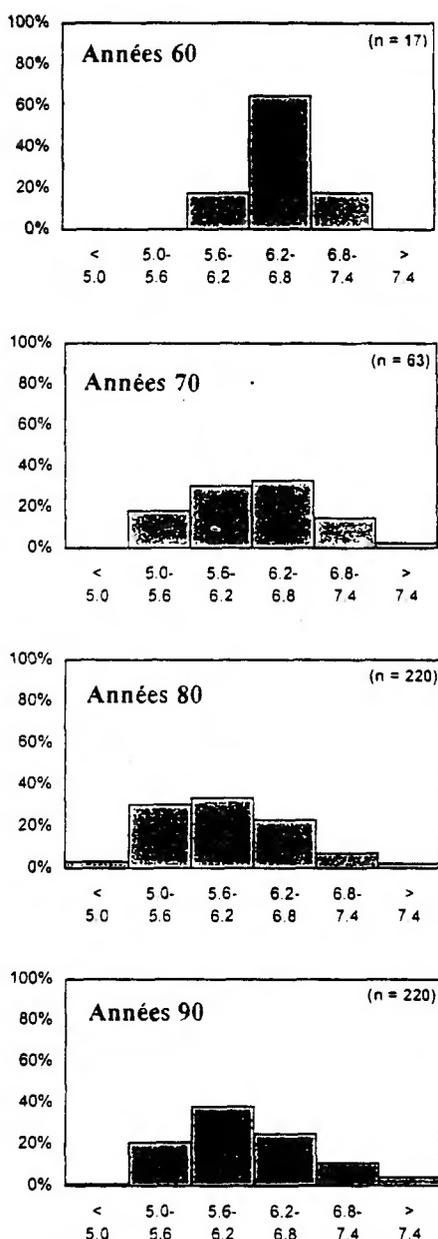


Figure 68. Distribution du pH moyen des sources d'eau potable dans le massif des Vosges par décades pour la période 1963-1996 (d'après Probst *et al.*, 1998)

Les moyennes du pH, de l'alcalinité et du TH (dureté totale) ont été calculées sur les 26 sources sélectionnées depuis 1963 selon les trois types de grès du massif vosgien : les grès siliceux du Buntsandstein (groupe I), les grès siliceux associés au conglomérat (groupe II) et les grès "argileux" (groupe III).

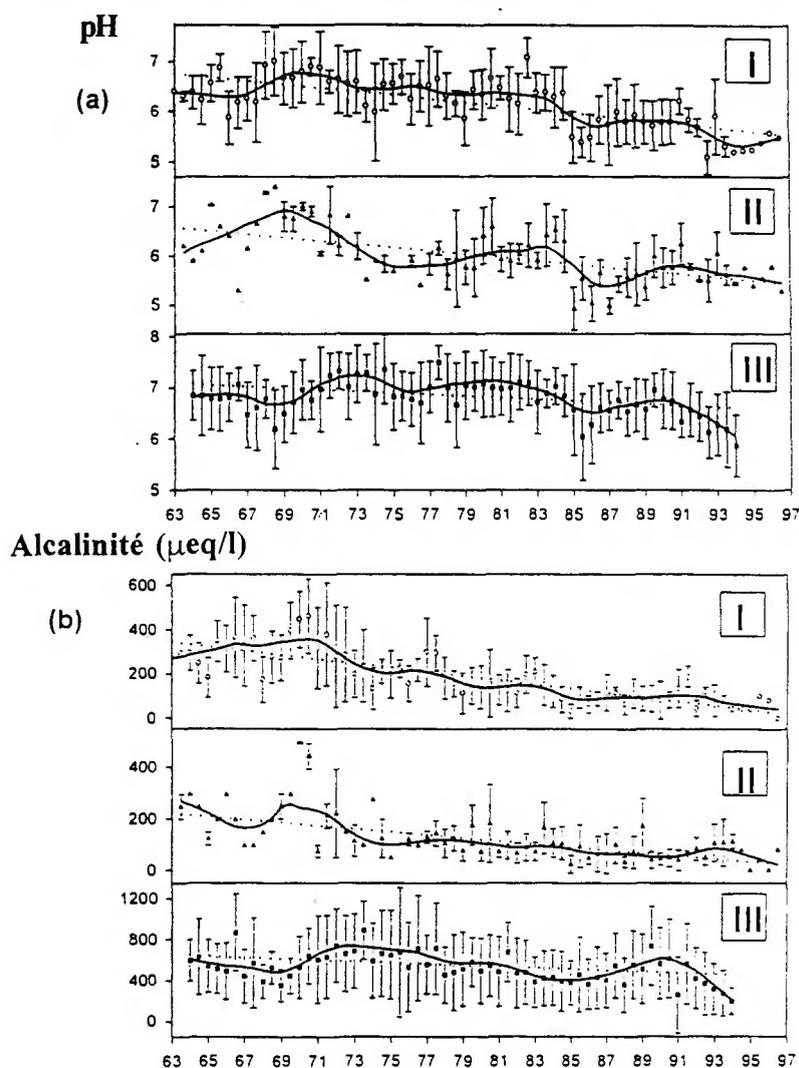
Les tendances sur le pH et l'alcalinité sont résumées dans le tableau 21 :

**Tableau 21** - Baisses de pH, d'alcalinité et de dureté totale (TH) observées pour 26 sources sur différents types de grès dans le massif des Vosges

Roche drainée	Baisse de pH	Baisse d'alcalinité	Baisse du TH
Grès vosgien	de 7,0 à 5,1 (-18,0%)	de 540 à 0 (-93,0%)	de 1030 à 220 (-50,0%)
Grès+conglomérat	de 7,4 à 4,9 (-17,5%)	de 5400 à 10 (-89,0 %)	de 1030 à 200 (-61,0)
Grès "argileux"	de 7,4 à 5,9 (-7,5 %)	de 890 à 190 (-33,0%)	de 1170 à 360 (-30,0%)

\* Alcalinité et TH en  $\mu\text{eq/l}$  (d'après Probst *et al.*, 1999)

Les régressions linéaires calculées en fonction du temps  $t$  (correspondant au pas de temps du calcul, soit le nombre de semestres) dans chacun des cas sont représentées dans la figure 69 :



**Figure 69.** Tendances à long terme pour le pH et l'alcalinité, selon des moyennes mensuelles par période de 6 mois (d'après Probst *et al.*, 1999)

I - Grès vosgien

$$\text{pH} = 6,77 - 0,018t \quad (n = 26, r2 = 0,74) \quad (75)$$

$$\text{Alc.} = 349 - 4,77t \quad (n = 26, r2 = 0,88) \quad (76)$$

$$\text{TH} = 625 - 4,59t \quad (n = 26, r2 = 0,83) \quad (77)$$

## II - Grès vosgien+conglomérat

pH = 6,59 - 0,017t (n = 26, r2 = 0,62) (81)

Alc. = 224 - 2,95t (n = 26, r2 = 0,79) (79)

TH = 632 - 5,68t (n = 26, r2 = 0,55) (80)

## III - Grès "argileux"

pH = 7,10 - 0,008t (n = 26, r2 = 0,28) (81)

Alc. = 654 - 3,22t (n = 26, r2 = 0,25) (82)

TH = 997 - 4,38t (n = 26, r2 = 0,32) (83)

Les relations obtenues sont comparables pour les sources qui drainent le grès vosgien (avec ou sans conglomérat). Elles montrent des pertes importantes plus particulièrement vis-à-vis de l'alcalinité. Ceci confirme des résultats obtenus dans les lacs des Vosges (Kreiser *et al.*, 1995). Parallèlement, les pertes de cations basiques (TH) sont aussi importantes pour ces deux groupes (50 à 60 %). Cette tendance est manifeste depuis le début des années 70. Enfin, les pertes sont moins importantes pour les grès "argileux" (30 % environ pour l'alcalinité et le pH) et l'effet n'est sensible pour l'alcalinité que depuis le milieu des années 80. Les nitrates et les sulfates dans les eaux de sources ne montrent aucune tendance particulière, les valeurs observées restant à peu près stables sur les 30 années de mesures.

## 3513. Discussion

L'étude de ces sources sur grès montre des tendances d'acidification d'autant plus importantes au cours du temps que la roche drainée est pauvre en minéraux altérables. Ainsi, les sources sur grès vosgien montre des chutes de pH et des pertes d'alcalinité depuis plus de 20 ans.

Pour celles sur grès argileux, les pertes d'alcalinité ont été beaucoup plus limitées et n'ont débuté que depuis moins d'une dizaine d'années environ. Dans ce dernier cas, les chutes de pH ont été observées avec quelques années de décalage au début des années 90.

Aucun changement climatique ou de gestion forestière significatif n'ayant affecté l'environnement de ces sources, ces résultats peuvent être reliés aux variations des apports atmosphériques acides. En effet, le début des baisses de pH et d'alcalinité sur les matériaux les plus sensibles correspond au pic d'émission atmosphérique de SO<sub>2</sub> observé entre les années 1970 et 1975, après une augmentation constante depuis la fin des années 50 (Canh, 1991, dans Ulrich et Williot, 1993). Ensuite, les émissions ont décliné avant un nouveau pic au début des années 80. Depuis, la baisse des émissions atmosphériques de SO<sub>2</sub> est régulière. Le délai entre les émissions et le début de l'acidification des sources pourrait correspondre au processus de titration relative aux différences de pouvoir tampon selon les types de roches en cause.

L'absence de baisse des concentrations en sulfate dans ces eaux de sources pourrait être liée à une mobilisation des sulfates accumulés dans les sols pendant ces années d'apport important en SO<sub>2</sub>. Ceci a pu être montré par des suivis intensifs de bassins versants dans le massif des Vosges (Probst *et al.*, 1992).

Ainsi, les sources paraissent plus acides encore que ce qui est observé pour les ruisseaux dans les mêmes secteurs. L'alcalinité est aujourd'hui proche de 0 pour ces sources sur grès vosgien, et on n'observe pas sur les données de signes de réversibilité éventuelle. Les diminutions de pH et d'alcalinité plus tardives sur les grès argileux ne paraissent pas encore stabilisées. En outre, il faut noter l'acidité encore plus prononcée des sources sur granites (voir Tab. 20). Il est donc crucial de savoir si des signes de réversibilité peuvent être observés à partir d'autres données. Pour cela, nous avons examiné l'évolution de la composition chimique des ruisseaux échantillonnés à plusieurs reprises ces 10 dernières années.

## 352. Les ruisseaux des Vosges échantillonnés en 1988, 1992 et 1997

Le pH, l'alcalinité et les concentrations en éléments majeurs des eaux de 18 ruisseaux des Vosges ont été analysées pour trois campagnes d'échantillonnage réalisées en période d'étiage à l'automne en 1988, 1992 et 1997. Pour l'étude qui suit nous avons écarté 4 ruisseaux dont les données manquent pour 1997. Les ruisseaux étudiés se répartissent pour quatre d'entre eux sur les grès vosgien et pour les dix autres sur les granites acides du centre du massif.

### 3521. Evolution du pH et de l'alcalinité

Le pH des ruisseaux a légèrement augmenté pour la grande majorité des ruisseaux de 1988 à 1997. L'augmentation est plus forte sur les granites que sur les grès, avec un gradient positif du Nord au Sud (Schmitt, 1998). Ceci se traduit de la façon suivante :

- pour 4 ruisseaux, pH et alcalinité sont restés stables (dont les deux bassins versants sur grès argileux),
- pour 7 ruisseaux, le pH a augmenté de 5 à 10 %,
- pour 3 ruisseaux dont l'un a manifestement été chaulé en 1992 (écart de 2 unités de pH entre 1988 et 1992), le pH s'est amélioré de façon apparemment plus nette (+15%).

Les deux derniers cas concernent des granites. On note aussi une amélioration pour l'alcalinité de ces ruisseaux, mais celle-ci est peu perceptible car les valeurs mesurées sont généralement inférieures à 30  $\mu\text{eq/l}$ . Cette évolution est plus nette sur les granites que sur les grès vosgien.

### 3522. Evolution des cations divalents et des sulfates

Parallèlement à l'évolution du pH et de l'alcalinité, l'évolution des éléments majeurs au cours du temps a montré que (Tab. 22, d'après Schmitt, 1998) :

- le sodium ne présentait pas de tendance marquée,
- calcium, magnésium et potassium présentaient une tendance à la baisse pour la plupart des ruisseaux, respectivement -16% et -18% pour les deux premiers,
- les chlorures ont diminué au cours du temps (-13%), et de façon plus importante encore les sulfates (-28%) et les nitrates (-29%).

**Tableau 22** - Variation du pH, de l'alcalinité et des concentrations en éléments majeurs en fonction du type de roche pour 14 ruisseaux du massif des Vosges entre 1988 et 1997 (d'après Schmitt, 1998)

Nature du socle	N° des ruisseaux	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol/l}$ )	Mg ( $\mu\text{mol/l}$ )	Ca ( $\mu\text{mol/l}$ )	Na ( $\mu\text{mol/l}$ )	K ( $\mu\text{mol/l}$ )	Cl ( $\mu\text{mol/l}$ )	NO <sub>3</sub> ( $\mu\text{mol/l}$ )	SO <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol/l}$ )	pH	(Ca+Mg) /SO <sub>4</sub>
Grès vosgien	4,7	0	-17	-1	-3	-1	-16	-17	-14	2	3
Grès vosgien/Senones	10;11	-2	-3	-4	-5	3	-19	10	-18	-1	12
Granite fondamental	18;22,23; 24	-1	-27	-30	-3	-6	-10	-53	-43	5	16
Granite Ventron/Bramont	31;34	-1	-13	-14	-2	-13	-15	-16	-40	10	117
Granite fondamental/Valtin/Bramont	36	2	-27	5	0	/	-12	-50	-34	16	7

Pour le calcium et le magnésium comme pour les sulfates, les plus fortes diminutions sont observées sur les granites acides (granite fondamental, Valtin, Ventron, Bramont). Elles atteignent -15 à -30% pour le calcium et le magnésium. Sur grès argileux, les diminutions observées sont faibles (-1 à -4%) de même que pour le calcium sur grès vosgien. En revanche, on note une perte marquée pour le magnésium sur grès vosgien (-17%). Le diagramme de Piper pour les cations montre bien cette tendance (Fig. 70).

Pour les sulfates, sur granites, les diminutions de concentration sont importantes (généralement -35 à -45%). Elles sont moindres sur les grès (-10 à -20%).

L'effet de la pluviométrie sur les concentrations en éléments majeurs a été étudié. Pour le calcium, le magnésium et les sulfates, les concentrations ont diminué parallèlement à la diminution de la pluviométrie totale annuelle sur les grès. Sur les granites, ces concentrations augmentent entre 1988 et 1992, puis diminuent en 1997.

Ainsi, les remontées légères constatées sur le pH et l'alcalinité (Fig. 70) pourraient être reliées à une diminution des apports atmosphériques d'azote et de soufre, en relation avec une diminution parallèle du calcium et du magnésium. C'est ce que suggère le diagramme de Piper réalisé pour les anions, en particulier concernant les sulfates (Fig. 71).

Ainsi, les indices d'une amélioration portent sur une baisse sensible des dépôts atmosphériques sulfatés. Toutefois, cela s'accompagne aussi d'une baisse des apports atmosphériques en cations basiques. De ce fait, l'effet sur le pH et l'alcalinité des eaux des ruisseaux reste actuellement précaire dans le massif des Vosges.

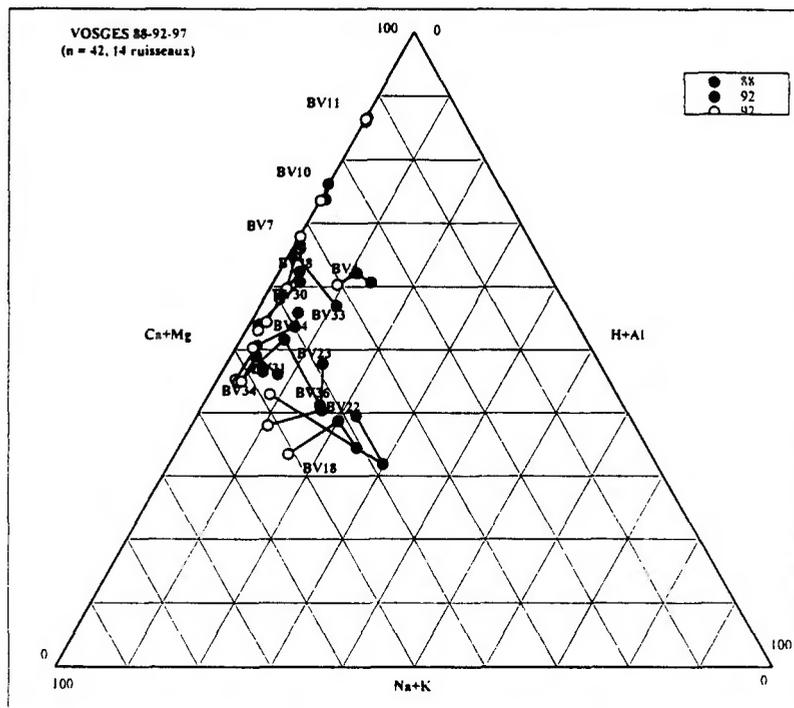


Figure 70. Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour 14 ruisseaux du massif des Vosges pour 1988, 1992 et 1997 (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993 ; Schmitt, 1998)

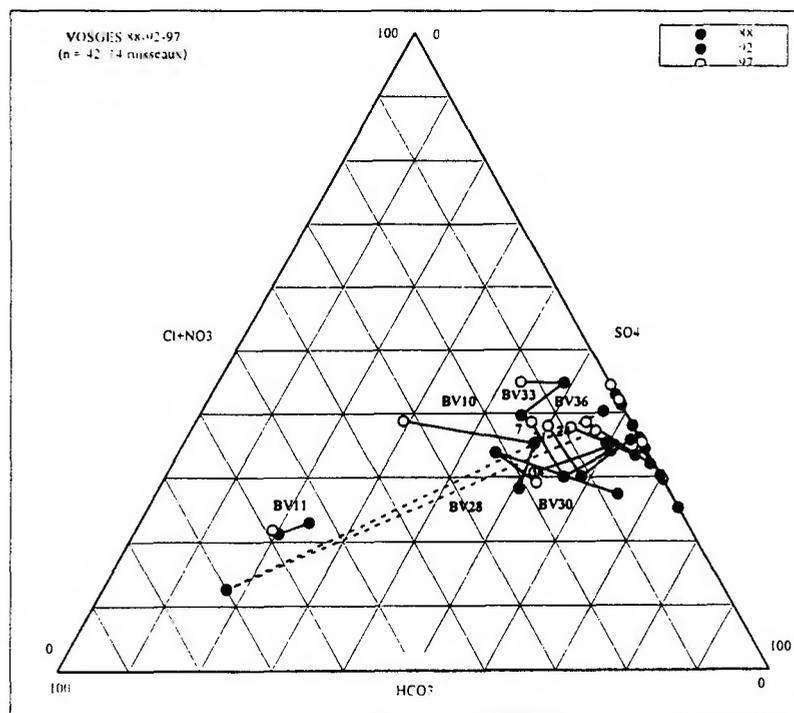


Figure 71. Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour 14 ruisseaux du massif des Vosges pour 1988, 1992 et 1997 (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993 ; Schmitt, 1998)

## CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les eaux de surface de quelques régions françaises (Vosges, Ardennes et Massif Central) sensibles à l'acidification ont été étudiées. Nous avons d'abord présenté leurs caractéristiques chimiques (1). Ensuite une modélisation empirique régionalisée du pH et de l'alcalinité a été effectuée (2), puis les pertes d'alcalinité ont été calculées (3). Enfin, des séries d'analyses d'eaux de sources ont été étudiées dans les Vosges et l'évolution de leurs caractères chimiques sur 30 ans a été montrée (4).

1. Dans les Ardennes et dans les Vosges, pH et alcalinité présentent les plus basses valeurs observées. Dans les Ardennes, le pH des eaux de ruisseau le plus faible est de 3,95, l'alcalinité la plus faible de -0,112 meq/l. Dans les Vosges, ces valeurs sont respectivement de 4,56 pour le pH et de -0,027 pour l'alcalinité. Dans ces deux régions, 20 à 30 % des ruisseaux échantillonnés sont acides. En relation avec les pH les plus bas, les valeurs les plus fortes en Al sont observées dans les Ardennes (0,113 meq/l), puis dans les Vosges (0,054 meq/l). Les eaux les plus riches en anions d'acides forts ( $\text{SO}_4^{2-}$  en particulier, et  $\text{NO}_3^-$ ) se localisent dans les parties les plus acides des Vosges et des Ardennes. Le Massif Central présente quant à lui pour les pH les plus faibles des valeurs comprises entre 5,9 et 6,4. Pour l'alcalinité, les valeurs les plus faibles se situent entre 0,030 et 0,040 meq/l. Ainsi, aucun des ruisseaux échantillonnés dans les différentes régions du Massif Central ne présente d'eaux acides. Aucune teneur significative en aluminium n'a été détectée dans les eaux de ruisseaux du Massif Central quelle que soit la région.

2. Après la caractérisation des eaux, une modélisation régionalisée du pH et de l'alcalinité a été effectuée sur la base des travaux récents de Fillion-Guigues (1998). Des relations spécifiques entre ces deux paramètres ont été établies pour les Vosges, les Ardennes et le Massif Central.

Les relations établies indiquent l'existence d'une hiérarchie du pouvoir tampon des eaux de ruisseaux entre les différents massifs. A pH égal, l'alcalinité des eaux de ruisseaux est la plus faible dans les Vosges et la plus élevée dans les Ardennes et dans les Cévennes, les eaux de quatre des régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez et Margeride) occupant une position intermédiaire. Cette hiérarchie pH/alcalinité s'explique en grande partie du fait de la nature des formations géologiques drainées : grès et granites très acides et abrasion glaciaire dans les Vosges, granites moins acides dans le Massif Central et schistes dans les Ardennes. Enfin, nous avons pu montrer que la contribution du carbone organique dissous (COD) et de l'aluminium était limitée à 10 % des ruisseaux, qu'elle pouvait être importante pour le COD dans certains cas (grès vosgien), mais limitée dans tous les ruisseaux pour l'aluminium.

3. Les pertes d'alcalinité ont ensuite été calculées pour les ruisseaux des différentes régions. Ceci suppose successivement une correction des apports atmosphériques pour tous les éléments chimiques afin d'estimer dans les cours d'eau la part revenant au bassin versant, une estimation de la teneur en cations basiques *ante*-acidification ( $\text{BC}_0$ ) puis de l'alcalinité initiale ( $\text{Alc}_0$ ), celle-ci étant fonction de  $\text{BC}_0$ . Enfin, le calcul du changement d'alcalinité qui correspond à la différence entre l'alcalinité initiale *ante*-acidification ( $\text{Alc}_0$ ) et l'alcalinité actuelle ( $\text{Alc}_{\text{act}}$ ), est effectué. Les ruisseaux qui ont le moins perdu d'alcalinité sont ainsi ceux qui présentent les pH et les alcalinités les plus importants (pH > 6,5).

Parmi les ruisseaux étudiés, les proportions de ceux qui semblent avoir conservé leur alcalinité d'origine divergent fortement selon les massifs : un seul ruisseau dans les Ardennes, 25 % des ruisseaux dans les Vosges et près de 75 % dans le Massif Central. Les eaux des ruisseaux étudiés ont donc bien perdu de leur pouvoir tampon dans les différents massifs sensibles considérés du territoire français.

Pour l'ensemble des massifs, les roches présentant le moins de minéraux facilement altérables et les moins riches en cations basiques sont les plus sensibles à l'acidification des eaux de surface. Il s'agit des grès et granites acides dans les Vosges, des schistes alumineux dans les Ardennes et, à un moindre titre, des granites de La Pierre-qui-Vire, de Luzy et du Haut-Folin (Morvan), de Millevaches et de St Sylvestre (Limousin), de l'Hermitage, des Bois Noirs et du Livradois (Forez-Livradois) dans le Massif Central. De plus, les sols développés à partir de ces roches sont également potentiellement acides et plutôt pauvres en cations basiques. A l'inverse cependant, dans ces milieux sensibles, on observe pourtant des ruisseaux qui ne présentent ni signes d'acidification, ni pertes d'alcalinité.

4. Enfin, l'étude de l'évolution temporelle des eaux de surface (étude des sources d'eau potable sur 30 ans dans les grès du massif vosgien) montre des baisses de pH et d'alcalinité continues et très importantes (-90 % pour le grès vosgien, le plus sensible à l'acidification). Les tendances observées sur trois séries d'analyses d'eau de ruisseaux ces 10 dernières années montrent une baisse simultanée des teneurs en anions d'acides forts et en cations basiques, et correspondent à de très légères remontées de pH et d'alcalinité. La réversibilité "naturelle" de l'acidification reste cependant encore très hypothétique.

## Chapitre 4

# CARACTERISATION DES SYSTEMES SOL-ALTERITE-ROCHE ET ESTIMATION DES TAUX D'ALTERATION

<i>Résumé</i>	120
<i>41. Les données et les méthodes utilisées</i>	121
411. Choix des sites	121
412. Méthodes	122
<i>42. Altération des matériaux géologiques et des sols des systèmes sensibles</i>	123
421. Typologie des bassins versants dans les Vosges	123
4211. Critères retenus et choix des bassins	
4212. Cartographie et lois de répartition des sols	
4213. Les sols par bassin versant type : principaux caractères	
422. Les principaux systèmes roche-sol-végétation du territoire français	133
4221. Typologie générale des écosystèmes à l'échelle du territoire français	
4222. Représentativité des placettes CATAENAT étudiées	
423. Détermination des valeurs d'altération pour les sols, les altérites et les roches	139
4231. Classement des profils de sols étudiés d'après les paramètres géochimiques	
4232. Tendances de l'évolution des minéraux	
4233. Reconstitution de la composition minéralogique des profils de sols	
4234. Estimation des potentiels d'altération d'après le modèle PROFILE	
424. Discussion	152
4241. Validation à partir de la chimie des eaux de ruisseau	
4242. Comparaison avec quelques autres profils d'altération issus de la littérature	
4243. Comparaison de résultats obtenus avec d'autres normes	
4244. Intérêt, qualité et limites des résultats obtenus	
<i>43. Extrapolation des résultats au territoire français</i>	159
431. Hypothèses retenues	159
432. Description des relations obtenues	159
433. Contrôle de vraisemblance et discussion	161
<i>Conclusions</i>	164

## RESUME

Comme pour les eaux de surface, les données d'analyses de sols, d'altérites et de roches permettant d'estimer des valeurs d'altération sont assez rares en France (Tardy, 1969 ; Lelong et Souchier, 1970 ; Brêthes, 1973 ; Dejou *et al.*, 1977 ; ... plus récemment, El Gh'mari, 1995 ; Fichter, 1997 ; Ezzaïm, 1997...). Les données nécessaires sont les suivantes :

- d'une part, des analyses chimiques totales de sols, d'arènes et de roches ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ),
- d'autre part, des analyses de sols "standards" sur la granulométrie, la matière organique, le pH, les cations ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ), la capacité d'échange (CEC) et le taux de saturation (S/T).

Sur la base de la cartographie des zones sensibles réalisée dans les Vosges (Chap.2), une typologie des sols forestiers du massif vosgien a été établie avec une cartographie des sols de bassins versants représentatifs (Party *et al.*, 1994, 1996) à partir desquels des lois d'extrapolation ont été définies en tenant compte en particulier des formations superficielles (Party *et al.*, 1995). Une étude plus allégée du même type a été menée dans les Ardennes et le Massif Central.

Par la suite, les sensibilités des sols à l'acidification ont été étendues aux grands ensembles écologiques du territoire français d'une part en utilisant le croisement des cartographies existantes (topographie, géologie, sols, végétation...), et d'autre part en s'appuyant sur les données des réseaux RENECOFOR (Ulrich *et al.*, 1995 ; Lebourgeois *et al.*, 1997 ; Ponette *et al.*, 1997 ; Brêthes et Ulrich, 1998) et CEE (Badeau et Landmann, 1996 ; Badeau, 1999, à paraître ; Badeau et Ulrich, 1998), puis en les complétant avec les données acquises dans ce travail, en particulier vis-à-vis du calcul des valeurs de l'altération (Fillion *et al.*, 1998).

L'altération a été étudiée selon les grands types de matériaux géologiques et pédologiques du territoire français. Tout d'abord, les données géochimiques et pédologiques existantes de profils d'altération ont été rassemblées. Ensuite, 12 placettes du sous-réseau CATAENAT ont été utilisées comme sites de référence. Chaque situation a été caractérisée en utilisant les méthodes paramétriques de la géochimie. Ceci nous a ensuite conduit à une reconstitution de la minéralogie des sols, des arènes et des roches, c'est-à-dire de l'ensemble du profil d'altération, selon différents modèles de norme (Barth modifié, Uppsala model...). A partir de ces reconstitutions, des valeurs d'altération ont été calculées à l'aide du modèle PROFILE. Le taux d'altération s'exprime en quantités de cations basiques libérés par altération des minéraux primaires et secondaires, mais exclut les processus d'échange. Les résultats obtenus sont les suivants (en  $\text{keq/ha.an}$ ) :

- sables purs et sols podzolisés (ex. sables des Landes) : de 0,01 à 0,10
- grès siliceux et sols podzolisés (ex. grès des Vosges) : de 0,10 à 0,20
- granites acides et sols podzolisés : altération de 0,20 à 0,40
- granites  $\pm$  acides, gneiss, micaschistes, schistes et sols bruns acides à ocreux : deux groupes, de 0,40 à 0,60 et de 0,60 à 1,00
- limons siliceux acides et sols lessivés hydromorphes : de 1,00 à 1,60
- roches volcaniques basiques et sols bruns  $\pm$  saturés : de 1,60 à 2,00
- roches carbonatées et sols bruns calcaïques à calcaires : de 2,00 à plus de 5,00.

Ces valeurs ont ensuite été comparées à celles fournies par d'autres méthodes lorsque les données nécessaires étaient disponibles, telles que :

- la chimie des ruisseaux à l'exutoire des bassins versants,
- d'autres profils d'altération existants dans la littérature,
- des résultats obtenus avec d'autres normes.

Ceci a été successivement réalisé sur placettes ou bassins versants de référence dans les cas suivants :

- les grès dans les Vosges,
- les granites dans les Vosges et le Massif Central (Limousin, Morvan, Margeride, Forez),
- les schistes et les limons d'altération dans les Ardennes,
- les autres formations, en montagne (dans les Alpes) et en plaine (Sud-Ouest et Bassin Parisien).

Dans chaque cas, les valeurs de l'altération ont été estimées. A l'issue de ce travail, une typologie des valeurs d'altération extrapolable aux principaux écosystèmes du territoire français en est dérivée à partir d'un modèle utilisant des paramètres analytiques courants en pédologie.

## INTRODUCTION

En vue d'estimer les taux d'altération spécifiques des écosystèmes naturels terrestres du territoire français, une typologie de bassins versants de référence vis-à-vis de leur sensibilité potentielle à l'acidification a été définie tout d'abord dans les Vosges. Une dizaine de bassins versants ont fait l'objet d'une caractérisation de deux à trois profils de sols chacun. Dans un second temps, les différents systèmes sol-altérite-roche propres au territoire français ont été caractérisés. Pour cela, nous avons défini une typologie des écosystèmes naturels terrestres présentée comme étant la résultante des combinaisons entre les matériaux géologiques, les sols (INRA, 1967, 1995, 1998), les types de végétation potentielle (Rey et Dupias, 1985 ; Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987 ; IFEN, 1998) et les peuplements forestiers du territoire français. Le croisement de ces 2 typologies, matériaux géologiques-sols et végétation potentielle-peuplements forestiers, a permis de définir les principales situations rencontrées sur le territoire français pour effectuer un choix des placettes suffisamment représentatives parmi celles du réseau RENECOFOR.

Ensuite, pour chacun de ces types, la minéralogie des sols, des arènes et des roches a été reconstituée par calcul normatif (Barth, 1959, 1960, modifié par Stussi) à partir d'analyses chimiques totales. Par rapport à d'autres types de normes (Cross *et al.*, 1902, in Barker, 1983 ; Olsson et Melkerud, 1990, Räsänen *et al.*, 1995, Tarvaïnen *et al.*, 1996) celle-ci a été spécialement adaptée aux conditions géochimiques françaises. Ensuite le modèle PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1988) a été utilisé pour l'estimation des valeurs d'altération. Ces données sont essentielles, en particulier pour établir les charges critiques d'acidité pour les sols forestiers, car elles servent de base à la cartographie des charges critiques en Europe (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1995, 1997).

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les bassins versants types définis dans les Vosges et les profils de sols décrits au sein de ces bassins afin d'illustrer les gammes de variations dans les situations à risques d'acidification (celles-ci ayant été initialement identifiées par la mesure du pH et de l'alcalinité des eaux de surface à l'exutoire du bassin). Dans un second temps, pour 12 placettes du réseau CATAENAT sélectionnées, les caractéristiques des roches, des sols, des groupements végétaux et leur sensibilité à l'acidification seront décrites en rapport avec les grands ensembles écologiques du territoire français. Ensuite, le calcul des taux d'altération pour chacune des 12 placettes sera réalisé. Les résultats obtenus seront alors comparés à d'autres ensembles de valeurs, calculées à partir d'autres données régionales. Enfin, un modèle d'extrapolation à l'échelle du territoire français est proposé et discuté sur la base d'une modélisation à partir de paramètres analytiques des 102 profils de sols du réseau RENECOFOR.

## 41. LES DONNEES ET LES METHODES UTILISEES

En vue d'obtenir des taux d'altération applicables à l'ensemble du territoire français pour évaluer des charges critiques d'acidité, ces valeurs doivent être établies à partir de sites représentatifs des milieux à risques d'acidification. Dans ce but, certains bassins versants représentatifs des Vosges et certaines placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR ont été sélectionnés comme sites de référence. Pour cela, les données chimiques et pédologiques déjà acquises dans le cadre du suivi de ce sous-réseau ont été complétées par des déterminations chimiques et minéralogiques des roches, des altérites et des sols. *In fine*, l'objectif est d'établir, à partir des résultats obtenus sur ces placettes, un modèle d'extrapolation des résultats qui soit applicable à l'ensemble des placettes des réseaux RENECOFOR (102 placettes) et CEE (540 placettes du Programme International Concerté (PIC) "Forêts" de l'Union Européenne, complémentaire du réseau RENECOFOR).

### 411. Choix des sites

Deux ensembles de données ont été utilisés :

- les profils de sols caractérisant différents types de bassins versants dans les Vosges définis à l'aide de l'analyse menée au chapitre 2,
- les profils de sols des mêmes placettes du réseau CATAENAT étudiées pour leurs eaux de surface, dont les caractéristiques ont été présentées au chapitre 3.

Les bassins versants des Vosges ont d'abord été étudiés pour plusieurs raisons :

1. la typologie des sols y est bien établie (Bonneau *et al.*, 1979) et leurs caractéristiques chimiques ont été bien étudiées (Gac, 1968 ; Souchier, 1970 ; Lelong et Souchier, 1970),
2. la géochimie des roches (GrandClaude, 1971 ; Stussi, 1995) et des eaux de surface (Gac, 1968 ; Tardy, 1969 ; Bourrié, 1978 ; Fritz *et al.*, 1984 ; Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1995 ; Boudot *et al.*, 1997) y est abondamment documentée,
3. de nombreux travaux sur l'altération des minéraux y ont été menés de façon détaillée (Gac, 1968 ; Tardy, 1969 ; Bourrié, 1978 ; El'Ghmari, 1995 ; Fichter, 1997 ; Turpault *et al.*, 1995...), ce qui permet de disposer de données de référence pour l'approche des charges critiques,
4. enfin, ces travaux ont aussi été menés ces dernières années en parallèle à des recherches sur les cycles biogéochimiques en milieu forestier (Ranger *et al.*, 1994, 1995 ; Dambrine *et al.*, 1995 ; Probst *et al.*, 1995).

Comme pour les eaux, les placettes du réseau CATAENAT ont été choisies d'une part parce qu'elles couvrent la majorité des situations à risque d'acidification du territoire français, et d'autre part parce qu'elles se situent pour certaines d'entre elles au sein de massifs déjà bien étudiés quant à la géochimie des roches et des eaux de surface (Vosges, Ardennes, régions du Massif Central). En outre, elles sont assez bien renseignées vis-à-vis des sols. Toutefois, les 12 placettes sélectionnées ont fait l'objet de déterminations complémentaires vis-à-vis des sols. Les valeurs d'altération ont tout d'abord été déterminées sur ces placettes, puis les valeurs obtenues ont ensuite été extrapolées aux 102 placettes de l'ensemble du réseau RENECOFOR en vue de valider les résultats à partir de données analytiques plus courantes en pédologie que les analyses chimiques totales ou les analyses minéralogiques nécessaires à l'estimation des taux d'altération des sols.

#### 412. Méthodes

Pour l'ensemble des sites retenus (bassins versants et placettes), un travail en plusieurs étapes a été développé pour les sols, les arènes et les roches.

##### *Première étape : prélèvements sur le terrain*

1. échantillonnage des arènes, des roches, après identification du bassin versant sélectionné,
2. échantillonnage de profils de sols types après cartographie des bassins versants dans les Vosges et pour les placettes CATAENAT, ré-échantillonnage de l'un des deux profils de sols ouverts sur chaque placette, bien que ces profils aient déjà été échantillonnés dans le cadre de la caractérisation des placettes par l'Office National des Forêts (ONF). Ce nouvel échantillonnage visait 2 objectifs complémentaires : disposer d'un échantillonnage homogène pour la réalisation des analyses sans risques de distorsion des résultats entre échantillons non prélevés simultanément, et disposer d'échantillons couvrant la totalité des horizons existants de la surface du sol à l'arène et à la roche en place non altérée, en particulier.
3. prospection sur l'ensemble de la surface du bassin versant pour s'assurer de ses limites hydrographiques, de son homogénéité et de la représentativité des profils de sols prélevés.

##### *Deuxième étape : analyses en laboratoire*

L'ensemble des échantillons de sols et d'arène ont été séchés à l'air au laboratoire pendant plusieurs semaines, puis tamisés à 2 mm pour les sols. Les échantillons de sols, d'arènes et de roches ont ensuite été broyés dans un mortier d'agate et réduits en poudre, préalablement aux analyses géochimiques totales réalisées au laboratoire de chimie des roches du Centre de Géochimie de la Surface (EOST-CNRS) de Strasbourg par ICP-AES. Ces analyses ont été effectuées pour les éléments majeurs, exprimés en % d'oxyde, soit SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et les éléments traces, exprimés en ppm, soit Sr, Ba, V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Sc, Y, Zr, Mn. Les analyses physico-chimiques des sols correspondants ont été extraites des rapports RENECOFOR (Ponette *et al.*, 1997 ; Brêthes et Ulrich, 1997). Tous les protocoles d'échantillonnage et d'analyse y sont décrits en détail.

##### *Troisième étape : traitement des résultats analytiques*

A partir des résultats d'analyses totales des sols, des arènes et des roches, il faut d'abord caractériser le potentiel d'altération minérale à l'aide d'une méthode à la fois simple, fiable et relativement rapide. Pour

cette estimation, l'approche développée est la suivante :

1. détermination de la composition minéralogique quantitative (De La Roche, 1964 ; Saavedra *et al.*, 1973 ; De La Roche *et al.*, 1980 ; Debon et Lefort, 1983, 1988), puis calcul normatif pour la détermination de la composition minéralogique de l'échantillon (Barth, 1960, adaptée par Stussi),
2. détermination de la composition minéralogique en pourcentage de l'échantillon,
3. modélisation des bilans d'altération à partir du modèle PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1988, 1993 ; Sverdrup *et al.*, 1993).

La détermination de la composition minéralogique quantitative est habituellement établie de deux façons :

- soit d'après les formules générales des minéraux habituellement présents selon les données de la littérature : c'est l'option que nous avons retenue ici. Cette méthode reste cependant dépendante d'analyses minéralogiques antérieures dans des milieux équivalents ne correspondant pas strictement à l'échantillon analysé. En revanche, des approximations très correctes peuvent être obtenues assez rapidement pour plusieurs dizaines d'échantillons, même si les minéraux de référence ne sont pas strictement ceux des échantillons analysés. La méthode utilisée, élaborée à l'origine pour les roches, a été adaptée pour les sols (cette méthode est décrite en annexe),
- soit d'après les formules théoriques après séparation et analyse des constituants effectivement présents. Cette option nécessite d'une part des spectres d'analyse des argiles déterminés par diffraction des rayons X après séparation granulométrique, et d'autre part des analyses modales, c'est-à-dire un dénombrement par comptage des minéraux effectivement présents pour chaque échantillon, à partir de lames minces observées au microscope optique. Cette méthode présente ainsi l'inconvénient d'être longue et peu adaptée au traitement systématique de plusieurs dizaines d'échantillons. De plus, les résultats de cette méthode, bien qu'*a priori* plus précise que la précédente, peuvent dans certains cas être disparates car ils dépendent de plusieurs facteurs : grain, taille, nature, orientation des minéraux de l'échantillon, etc

Pour vérifier la validité des reconstitutions minéralogiques effectuées, nous avons enfin procédé à deux types de vérifications :

- la comparaison avec des profils d'altération plus anciens afin de vérifier régionalement la qualité des résultats obtenus et de discuter des différences observées,
- l'utilisation d'un autre modèle de norme, UPPSALA (Olsson et Melkerud, 1990), élaboré pour le calcul des valeurs d'altération en Suède avec le modèle PROFILE, afin de vérifier si les compositions minéralogiques obtenues restaient comparables.

#### *4ème étape : extension des calculs d'altération à l'ensemble des sols du territoire français*

En vue de valider l'ensemble du travail réalisé sur les quelques sites représentatifs étudiés, la mise en évidence de relations entre les données d'altération obtenues et des paramètres analytiques plus couramment déterminés sur les sols est indispensable. En effet, ceci doit permettre d'appliquer les résultats de façon fiable à des ensembles étudiés avec moins de détail et de ce fait valider les extrapolations cartographiques. Cette étape vise également à vérifier, à partir des valeurs d'altération ainsi modélisées, l'estimation initiale de la représentativité de l'échantillon des sites retenus vis-à-vis des principales conditions environnementales du territoire français.

## **42. ALTERATION DES MATERIAUX GEOLOGIQUES ET DES SOLS DES SYTEMES SENSIBLES**

### **421. Typologie des bassins versants dans les Vosges**

#### **4211. Critères retenus et choix des bassins**

Dans le but de déterminer des situations types, c'est à dire caractéristiques de situations à risque vis à

vis de l'acidification, un inventaire le plus complet possible des bassins versants, des sources par types de roches et de la qualité des eaux de surface a été mené, en première approche, dans les Vosges (Party *et al.*, 1994). Cette prospection a permis le choix de quelques situations représentatives du massif vosgien dans le but d'acquérir des valeurs d'altération nécessaires au calcul des charges critiques d'acidité. Les données acquises par la suite (Stussi, 1995 ; Gégout, 1995 en particulier) ont confirmé la validité de cette première approche.

Un petit nombre de bassins versants de référence, les plus représentatifs possibles des situations environnementales rencontrées dans le massif vosgien ont donc été choisis sur l'ensemble des Vosges d'après leur substratum géologique et la qualité des eaux de surface drainantes (pH, alcalinité). Cette sélection a été menée également en relation avec d'autres facteurs environnementaux. Ces facteurs sont d'ordre pédologique (les analyses géochimiques totales des roches sous-jacentes permettant de définir une échelle de valeurs d'altération), géomorphologique (altitude, pente, exposition) et phytoécologique. A ces fins, une analyse factorielle des correspondances a été réalisée sur les bassins versants dont les eaux de ruisseaux ont fait l'objet d'analyses chimiques complètes (Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993). Après avoir vérifié leur représentativité statistique par rapport à l'ensemble des bassins inventoriés, ce sont ces bassins qui ont servi de support au choix des "bassins versants types". Les bassins ont ainsi été retenus en fonction de plusieurs critères :

- représentativité géographique,
- choix prioritaire de bassins déjà étudiés et analysés en détail pour la chimie des eaux de surface et pour les profils de sols,
- choix de couples de bassins proches sur grès et granites acides, avec ou sans formations superficielles glaciaires et présence d'opposition de versants,
- proximité des stations de mesure des précipitations et du dépôt atmosphérique,
- absence de source de pollution ponctuelle.

Au total, une quinzaine de sites ou bassins versants ont été retenus dans le massif des Vosges (Fig. 72) en fonction de la gamme de sensibilité à l'acidification (classe 1 pour les plus sensibles à 5 pour les moins sensibles, Party *et al.*, 1994). Pour ce choix, nous avons tenu compte en particulier de l'existence de quatre sites de recherche :

- la station du Donon sur grès (classe 1),
- la station du col du Bonhomme (n° 27 vers La Bresse) sur granite du Valtin (classe 2),
- le bassin versant du Strengbach (n° 13) à Aubure sur granite du Brézouard (classe 4),
- le bassin versant du Ringelbach (n° 21) principalement sur granites des Crêtes (classe 3).

Pour tenir compte de la variété des conditions environnementales décrites ci-dessus, 10 autres bassins-versants ont été ajoutés (voir localisation sur la figure 72) :

- **sur grès**, 4 bassins versants (classes 1 à 3) comprenant 10 profils de sols décrits et analysés,
  - *sur grès vosgien*, dont l'un présente des formations glaciaires résiduelles : n° 4 aux sources de la Mossig, n° 7 dans la vallée des Chevaux vers Cirey,
  - *sur grès vosgien, conglomérat et grès intermédiaire* : n° 5 à Chanson Combelle,
  - *sur grès vosgien et grès de Senones* : n° 11 dans le Val de Senones vers le Donon.
- **sur granites**, 6 bassins versants sur d'autres granites que ceux évoqués dans les 4 sites de recherche, comprenant 15 profils de sols décrits et analysés,
  - *sur les granites acides*,
  - *sur le granite fondamental* : un couple de bassins n° 22 et 24 (classe 3), associé à des formations glaciaires, près du col de Sapois vers Gérardmer,
  - *sur les granites du Bramont et de Ventron* : bassins n° 32 et 33 (classe 1) dans la forêt de Longegoutte vers Remiremont,
  - *sur d'autres roches silicatées*,
  - *sur le granite des Ballons et différents matériaux d'origine volcanique* : n° 37 et 38 (classe 5)

dans la vallée de Masevaux vers le ballon d'Alsace.

Ainsi, toute la gamme des sensibilités à l'acidification est couverte (classe 1 à 5), pour l'essentiel des types de roches, des formations superficielles et des situations géographiques du massif vosgien (Vosges du Nord, Vosges moyennes, Vosges du Sud). Ces bassins sont aussi représentatifs de la qualité des eaux de ruisseaux inventoriées sur ce massif et renseignées par des analyses chimiques complètes sur deux périodes, l'automne et le printemps, au cours des années 1988 et 1992. Compte tenu des acquis antérieurs concernant les roches et les eaux de surface (Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Party *et al.*, 1993, 1994, 1995 ; Stussi, 1995), l'extrapolation des résultats pour les Vosges sur la base de ces bassins versants de référence paraît donc réaliste.

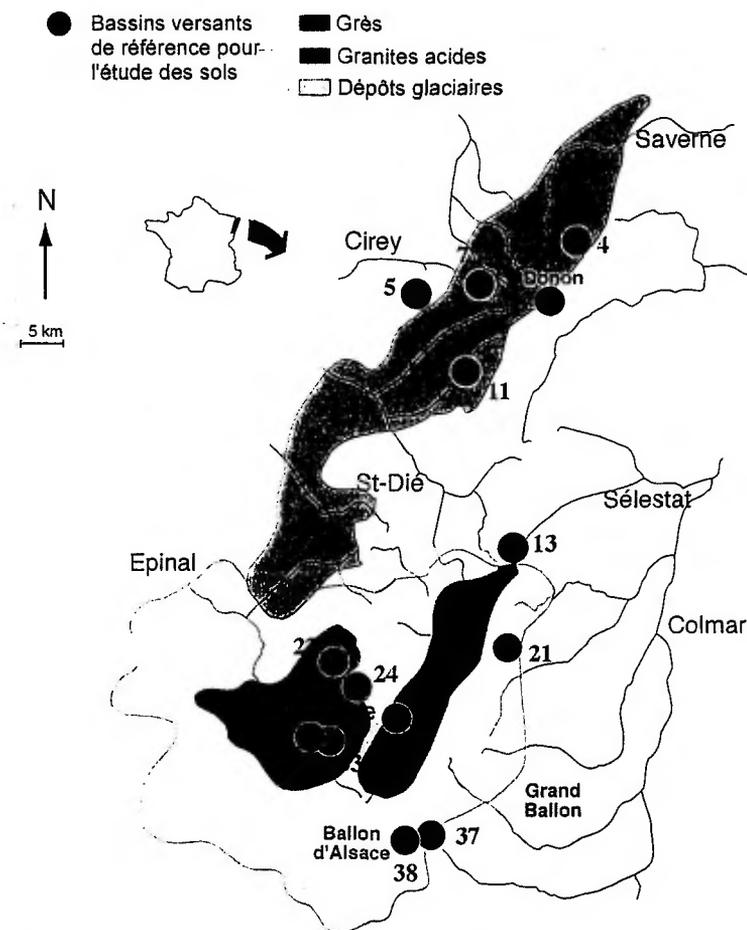


Figure 72. Répartition géographique des bassins versants sélectionnés sur grès et sur granites dans les Vosges

#### 4212. Cartographie et lois de répartition des sols

Une cartographie des sols à l'échelle du 1/25 000 a été réalisée sur ces bassins versants avec une caractérisation de profils pédologiques et des arènes sur 1 à 4 sites par bassin versant (et ce pour 4 à 6 horizons). A titre d'exemple, nous présentons ici la répartition des sols observée sur le bassin n° 11 pour la partie sur grès et sur le bassin n° 22 pour les sites sur granite (Party *et al.*, 1994). Ces deux bassins sont situés sur 2 types de roches largement représentées dans le massif vosgien, le grès vosgien et le granite fondamental, et présentent une couverture végétale de sapins et d'épicéas. Ces deux essences couvrent environ 80 % des surfaces du massif. Dans chaque bassin, trois profils de sols ainsi que l'arène d'altération et la roche en place ont été prélevés à des fins analytiques. Ils correspondent aux situations de sols les plus souvent rencontrées dans ces bassins.

Sur les grès, la distribution des sols s'établit de la façon suivante (Fig. 73) :

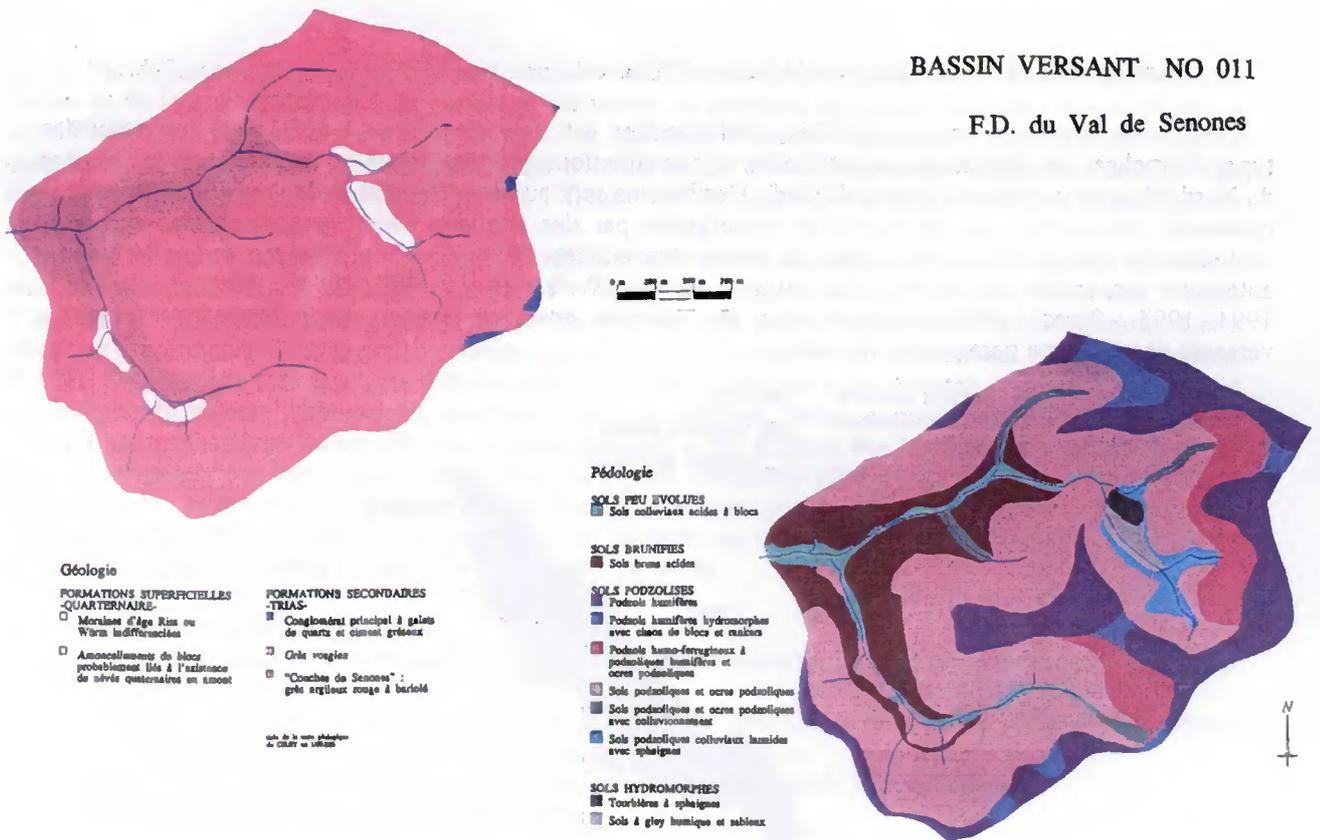


Figure 73. Cartographie et répartition des types de roches et de sols dans le bassin versant n° 11 sur grès

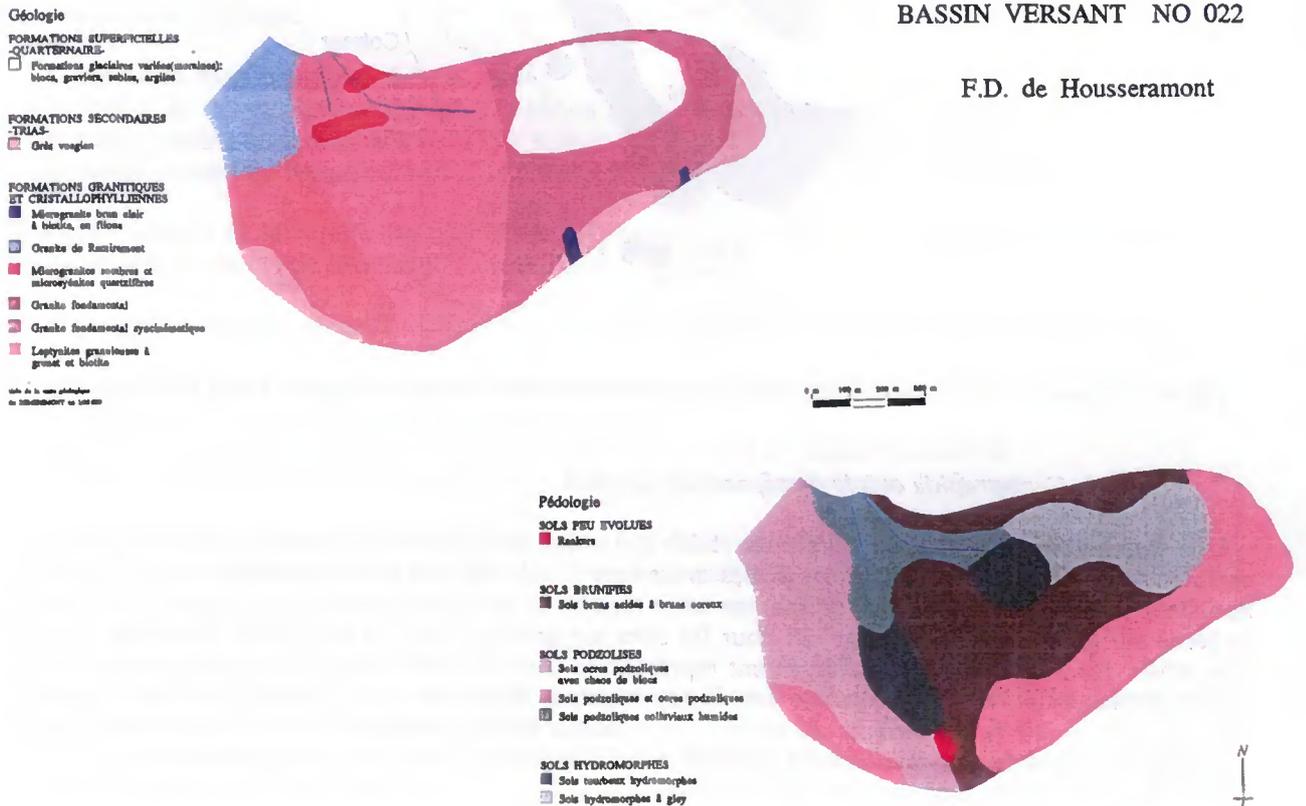


Figure 74. Cartographie et répartition des types de roches et de sols dans le bassin versant n° 22 sur granites

- sur les pentes faibles ou quasi nulles (partie supérieure des versants ou sommets), ce sont les podzols humifères et humo-ferrugineux (podzosols humiques et humo-duriques) qui dominent, avec une hydromorphie marquée en position de col (ou "d'ensellement") associée en mosaïque à des rankers (rankosols) et des chaos de blocs (régosols) ;
- sur les pentes fortes des versants, on trouve des sols podzoliques et des sols ocres podzoliques (podzosols ocriques) avec des éboulis à gros blocs de grès (colluviosols podzoliques) ; ces deux sols sont liés, le passage de l'un à l'autre étant possible sur quelques dizaines de mètres,
- en fond de thalweg et dans le bas des pentes, ce sont des sols colluviaux, d'abord peu évolués en amont (colluviosols et colluviosols fluviqes), passant progressivement vers l'aval à des sols podzoliques ou ocres podzoliques (podzosols ocriques), et enfin à des sols acides à blocs (alocrisols).

Ce schéma, à quelques variantes près, peut être généralisé à tous les bassins élémentaires sur grès vosgien (n° 1, 7 et 11) et a fait l'objet de plusieurs tests de cartographie statistique (Thomas, 1998). Il faut cependant le compléter par l'influence potentielle des grès argileux sur lesquels se développent des sols bruns acides ou ocres (brunisol ± saturés et alocrisols). C'est ainsi que les grès intermédiaires situés en plateau sommital à l'amont des grès vosgiens et du conglomérat supportent des sols souvent associés à une hêtraie pure (bassin n° 5 par exemple). De même, les grès de Senones, plutôt situés sur les versants des thalwegs à l'aval des grès vosgiens (bassin n° 11), sont surmontés de sols bruns (brunisol mésosaturés) qui se superposent exactement à la couche de Senones, exception faite des dépôts d'éboulis ou de moraines sur lesquels les sols podzoliques (podzosols ocriques et alocrisols) réapparaissent.

Enfin, il faut distinguer les cirques d'érosion glaciaire et les moraines. Même si leur extension est limitée, des sols podzoliques colluviaux hydromorphes (colluviosols podzosoliques et rédoxyques) et localement des tourbières à sphaignes (histosols) s'y développent (bassins n° 4 et 11). Ces milieux restent humides quasiment toute l'année et se situent dans les fonds de cuvettes à très faible pente (2 à 3%) ou sur les bas de pentes (5 à 10 % au plus). Ils ont une très nette influence sur l'acidification des eaux drainantes : les pH sont tous voisins de 5,0 pour le grès vosgien, les plus acides (entre 3,7 et 4,3) étant observés dans les secteurs à sphaignes. En revanche, après quelques centaines de mètres de circulation des eaux dans les grès argileux, les pH augmentent nettement (entre 6,7 et 7,3, à l'exutoire du bassin). Ainsi, un test d'extrapolation et de validation réalisé sur la feuille pédologique de St Dié a pu montrer (Thomas *et al.*, 1996 ; Thomas, 1998 ; Thomas *et al.*, 1999, sous presse) :

- l'importance de la surface et de la position relative des substrats riches ou pauvres en cations basiques dans le bassin versant,
- l'influence marquée du type de sol renforçant l'acidification du milieu sur les substrats les plus pauvres en minéraux altérables.

**Sur les granites**, la situation est plus complexe du fait de leurs variétés et de leurs distributions dans le massif.

Dans le bassin versant n°22, sur granite fondamental, la distribution des sols s'établit de la façon suivante (Fig. 74) :

- les sommets de buttes coiffés d'un dôme relictuel de grès vosgien présentent des sols ocres podzoliques (podzosols ocriques) ; ils passent progressivement à des sols bruns ocres (alocrisols) à blocs de granite en contrebas sur pentes faibles ;
- sur les pentes fortes des versants, on trouve des sols podzoliques et des sols ocres podzoliques (podzosols ocriques) avec des éboulis à gros blocs de granite ; les deux ensembles sont liés, le passage de l'un à l'autre étant possible sur quelques dizaines de mètres ;
- en fond de thalweg et du haut en bas des pentes, ce sont des sols hydromorphes à gley (réductisols) devenant parfois tourbeux (histosols stagniques) sur matériaux glaciaire ; des pointements rocheux avec des rankers (rankosols-régosols) séparent localement les thalwegs.

Une cartographie détaillée menée sur les autres bassins versants granitiques confirme le schéma ci-dessus. Il est valable pour de nombreux bassins élémentaires d'exposition NW et à hauts de pentes faibles du socle vosgien (granites acides, fondamental et associés - Remiremont, Epinal, Ventron, Bramont, Valtin, Brézouard -, certainement en relation avec des phénomènes d'ablation glaciaire).

Les bassins d'exposition opposée (SE) présentent des pentes plus fortes avec des sols ocres

podzoliques colluviaux hydromorphes (colluviosols podzoliques et rédoxyques) développés sur des "formations de versants" d'origine périglaciaire et paraissent moins sensibles à l'acidification. Enfin, comme c'est le cas par exemple pour le bassin versant du Strengbach à Aubure, il faut aussi prendre en compte les dépôts morainiques d'accumulation susceptibles d'assurer un pouvoir tampon efficace des eaux, malgré une acidification marquée des sols *sensu stricto* du bassin (Probst *et al.*, 1995b ; Dambrine *et al.*, 1995b).

En revanche, les autres granites (granites des Crêtes, des Ballons...), plus riches en minéraux altérables, correspondent à des bassins versants où l'on trouve plus fréquemment des sols bruns acides ou ocreux (alocrisols et brunisols  $\pm$  saturés), plus rarement en association avec des sols ocres podzoliques ou podzoliques (podzosols ocriques). Une évolution plus poussée vers les podzols (podzosols humiques, duriques ou humo-duriques) reste localisée à quelques situations topographiques bien spécifiques, plateaux ou replats locaux, sauf lorsqu'une fraction un peu plus argileuse a pu s'accumuler.

Le potentiel d'altération résultant de l'ensemble sol-roche formé pour chaque bassin versant reste plus difficile à déterminer, puisque chaque bassin est souvent composé de plusieurs types de roches sans limites topographiques bien définies. De ce fait, la résultante à l'échelle du bassin versant de leurs taux d'altération respectifs devra tenir compte de plusieurs facteurs, en particulier :

- la surface respective des différents couples roches-sols, éventuellement des formations superficielles identifiables sur le bassin par rapport à la topographie,
- la position relative des différents compartiments sol-roche-formation superficielle dans le bassin, leur richesse en minéraux altérables, et le poids respectif de ces ensembles dans la résultante d'altération (un filon de nature plus basique même de surface limitée peut être déterminant pour l'ensemble du comportement du bassin vis à vis de l'acidification) (Mansuy, 1992),
- la taille, la forme, la pente et l'altitude du bassin versant, mais aussi son degré de fissuration, facteurs ayant pour effet d'augmenter les surfaces et les temps de contact eaux-minéraux dans les différents compartiments.

Dans le bassin n°32 par exemple, la présence du granite des Crêtes (riche en plagioclases), bien qu'il soit encadré à l'amont par un dôme de grès vosgien acide (mais de faible extension) et à l'aval par le granite acide de Ventron (sur lequel l'eau doit cependant circuler rapidement), peut expliquer en partie le fait que le pH du ruisseau à l'exutoire se situe autour de 7,0.

#### 4213. Les sols par bassin versant type : principaux caractères

Sur chacun des bassins-versants cartographiés, des profils de sol type ont été sélectionnés pour caractériser les sols selon leur répartition par types de roches et de formations superficielles (25 profils dans 10 bassins versants). Nous présentons ici 10 de ces profils. Ils sont représentatifs de quatre grands ensembles de roches caractérisant 4 bassins différents, soit :

- *sur grès* : bassin versant n°11 (profils n°11.1, 11.2 et 11.3),
- *sur granites acides* :
  - bassin versant n°22 (profils n°22.2, 22.3 et 22.5) sur granite fondamental et formations glaciaires
  - bassin versant n°33 (profils n°33.2 et 33.3) sur granites des Crêtes et granite de Ventron,
- *sur roches d'origine volcanique* : bassin versant n°38 (profils n°38.1 et 38.2) sur brèches, spilites et diabase.

**Dans le bassin-versant n°11 sur grès**, les profils ont été décrits et échantillonnés de la façon suivante : l'un au sommet (P.11.3, podzol humifère), l'autre à mi-pente (P.11.2, sol ocre podzolique) sur grès vosgien, le troisième (P.11.1, sol brun ocreux) à la base du bassin sur grès de Senones.

**Tableau 23** - Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur grès dans le bassin versant n°11

Profil n°	pH	Texture	MO %	C/N	S/T %	CEC meq/100g	Al/CEC %	Ca, Mg meq/100 g
11.1	4,5 à 5,0	SA sur 100 cm	8 en surface	20 en surface	10-15	2 à 5	80 à 100	Faible, sauf en surface du fait de la MO (Ca 0,30 / Mg 0,10)
11.2	4,8 à 5,6	S	5 en surface	15-20 en surface	10-15	1 à 2	80-90, 60 en surface	Très faible, sauf en surface avec la MO (Ca 0,20 / Mg 0,05)
11.3	3,8 à 5,0	S	12 en surface	20 en surface	5-10	5 à 6, puis 2	70-90, 30 à 50 en surface	Faible, sauf en surface avec la MO (Ca 0,30-0,90 / Mg 0,20)

S : sable, A : argile, MO : matière organique, C/N : rapport carbone/azote, S/T : taux de saturation en cations basiques échangeables, Al/CEC : rapport aluminium échangeable/capacité d'échange du sol, Ca : calcium échangeable, Mg : magnésium échangeable

Le tableau 23 présente les caractéristiques des sols sur grès. Ces sols sont plus acides lorsqu'ils sont situés à proximité de l'amont du bassin et sur grès vosgien. Toutefois, dans le cas présent, les teneurs en Al libre vis-à-vis de la capacité d'échange (CEC) indiquent que la podzolisation n'est pas des plus prononcées.

En contrebas, les sols développés sur grès de Senones présentent une texture plutôt sablo-argileuse (SA) moins sensible à l'acidification. Les capacités d'échange et les taux de saturation sont faibles à très faibles. Elles sont presque saturées en Al échangeable, alors que les teneurs en Ca et Mg sont faibles, voire très faibles (respectivement 0,05 et 0,01 meq/100 g et moins), à l'exception des horizons de surface en raison de la présence non négligeable de matière organique.

**Dans le bassin versant n°22 sur granite**, les profils de sol décrits sont ainsi positionnés : au sommet (P.22.3, sol hydromorphe à gley) dans une dépression humide sommitale, en haut de pente (P.22.2, sol ocre podzolique) sur granite fondamental, et en fond de vallon (P.22.5, sol podzolique à pseudogley sur moraine).

**Tableau 24** - Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur granite fondamental et formations superficielles acides dans le bassin versant n°22

Profil n°	pH	Texture	MO %	C/N	S/T %	CEC meq/100g	Al/CEC %	Ca, Mg meq/100 g
22.5	3,8 à 5,0 5,5 à 7,0 vers R	SA / S	12 en surface	15 à 25 en surface	5 à 10	5 à 8, puis 2 à 3	80 à 90, puis 60, 10 vers R	Faible, sauf en surface du fait de la MO (Ca 0,20 / Mg 0,10)
22.3	4,2 à 5,0	LSA à LAS / S	8 à 10 en surface	15 en surface	4 à 5	5, puis 2	80 à 90, puis 50 vers C	Très faible, sauf en surface avec la MO (Ca 0,05 / Mg 0,01)
22.2	4,2 à 5,5	SA / S	12 en surface	15 à 20 en surface	5 à 10	6 à 8, puis 2 à 5	80 à 90, 50-60 vers C	Faible, sauf en surface avec la MO (Ca 0,10 / Mg 0,20)

S : sable, A : argile, L : limon, MO : matière organique, C/N : rapport carbone/azote, S/T : taux de saturation en cations basiques échangeables, Al/CEC : rapport aluminium échangeable/capacité d'échange du sol, Ca : calcium échangeable, Mg : magnésium échangeable, R : roche, C : horizon d'altération

Comme le montre le tableau 24, les sols les plus acides sont situés sur le matériau d'origine glaciaire qui recouvre le granite fondamental, notamment dans les dépressions et les tourbières du bassin (P.22.3). Celles-ci sont caractérisées par des sols dont les horizons B et B/C comportent une fraction limono-argileuse (textures LSA à LAS) et constituent une couche en partie imperméable. Sur ce bassin, les teneurs en Fe et Al libres indiquent une podzolisation plus prononcée sur sols drainants (P.22.2) que sur sol hydromorphe (P.22.5). Ainsi, cette podzolisation n'apparaît pratiquement pas dans le profil 22.3.

Les autres sols sont développés sur une altérite plutôt sablo-argileuse (SA), généralement moins sensible à l'acidification. Les taux de saturation et les capacités d'échange restent faibles. Elles sont presque saturées en Al échangeable, à l'exception des horizons de surface riches en matière organique et

des horizons profonds. Ces derniers sont issus de l'altération de la roche, permettant la libération de cations basiques qui se fixent sur le complexe absorbant et limitent la saturation en aluminium (entre 50-60 % et 10 % en profondeur vis-à-vis de 80-90 % vers la surface pour le rapport Al/CEC). En conséquence, les teneurs en Ca et Mg sont faibles, voire très faibles vers la surface (respectivement 0,05 et 0,01 meq/100 g, quelquefois moins) et un peu plus élevées en profondeur.

**Dans le bassin-versant n°33 également sur granite**, les profils ont été réalisés sur les deux grands types de granite en présence : le granite des Crêtes (P. 33.2, sol brun ocreux) proche du sommet gréseux et le granite de Ventron à mi-pente (P. 33.3, sol ocre podzolique).

**Tableau 25 - Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur granites des Crêtes et de Ventron (BV n°33)**

Profil n°	pH	Texture	MO %	C/N	S/T %	CEC meq/100g	Al/CEC %	Ca, Mg meq/100 g
33.2	3,8 à 5,0	SA / S	6 à 8 en surface	15 en surface	5 à 10, 15 vers R	3 à 8, puis 2 à 3	80 à 100, puis 60	Faible, sauf en surface du fait de la MO (Ca 0,20 / Mg 0,10) et en CR (Ca 0,30 / K 0,12)
33.3	3,8 à 5,0 5,6 vers R	AS / SA à SL / S	20 à 25 en surface	15 à 20 en surface	5 à 10, 50 vers R	5 à 15, puis 2 à 4	80 à 100, 50 en C, 10 vers R	Faible, sauf en surface du fait de la MO (Ca 0,60 / Mg 0,30) et en CR (Ca 1,75 / Mg 0,25)

S : sable, A : argile, L : limon, MO : matière organique, C/N : rapport carbone/azote, S/T : taux de saturation en cations basiques échangeables, Al/CEC : rapport aluminium échangeable/capacité d'échange du sol, Ca : calcium échangeable, Mg : magnésium échangeable, R : roche, C : horizon d'altération

Ces sols sont essentiellement acides dans les horizons intermédiaires B et BC. La fraction argileuse (textures AS à SA) de l'altérite assure en profondeur un meilleur pouvoir tampon que dans les bassins décrits précédemment. Pour ces sols, les analyses de Fe et d'Al libres indiquent que le processus de podzolisation est encore relativement prononcé.

Les taux de saturation et les capacités d'échange sont élevés en surface et au contact de la roche sous-jacente. Elles sont presque saturées en Al échangeable dans les horizons B et BC, alors qu'en surface sous l'influence de la matière organique et en profondeur sous l'influence de l'arène, les rapports Al/CEC sont significativement plus faibles (50-60 % à 10 %). Ainsi, les teneurs en Ca et Mg échangeables présentent une répartition inverse de celle de l'aluminium échangeable : faibles, voire très faibles en B et BC (respectivement 0,05 et 0,01 meq/100 g), plus élevées en surface et surtout dans l'arène au contact de la roche. C'est la différence essentielle entre les sols développés sur grès et ceux développés sur granites : la CEC est plus élevée sur granite ; pour un taux de saturation donné, il y a donc une quantité plus importante de Ca et Mg échangeables par unité de surface.

Contrairement au bassin n°22, ce bassin semble peu influencé par la présence de formations glaciaires. En revanche, la présence d'un double réservoir d'eau dans des matériaux différents semble jouer un rôle prépondérant sur les eaux de surface. L'un d'eux se situe dans les grès sommitaux et se vidangerait plutôt au printemps en donnant un caractère plus acide aux eaux du ruisseau (pH voisin de 5,0-5,5) ; l'autre proviendrait des granites, à meilleur pouvoir tampon, et prendrait progressivement le relais jusqu'à l'étiage (pH des eaux mesuré jusqu'à 6,5-7,0). Ces caractères géologiques sont ainsi favorables à une acidification moins prononcée. D'autres facteurs peuvent aussi être avancés, en particulier une couverture feuillue relativement importante sur l'ensemble du bassin.

**Dans le bassin-versant n°38 sur roches d'origine volcanique**, deux profils ont été étudiés : l'un à l'amont du bassin en contrebas des chaumes et de la hêtraie (P.38.2, sol brun cryptopodzolique), l'autre près de l'exutoire du bassin sous hêtraie-sapinière (P.38.1, sol brun ocreux à ocre podzolique).

**Tableau 26** - Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur brèches, spilites et diabases (BV n°38)

Profil n°	pH	Texture	MO %	C/N	S/T %	CEC meq/100g	Al/CEC %	Ca, Mg meq/100 g
38.2	4,2 à 5,5	ALS / LAS	15 à 20 en surface	12 à 15 en surface	15 à 25	13, puis 3 à 5	50 à 80, puis 60	Moyen, en surface avec MO (Ca 1,60 / Mg 1,20 / K 0,30) et en CR (Ca 0,40)
38.1	4,5 à 5,0 5,5 vers R	ALS / SAL	15 en surface	15 en surface	15 à 20, 60 vers R	8, puis 2 à 3	80 de A vers BC, 20 en CR	Faible, sauf en surface du fait de la MO (Ca 0,60 / Mg 0,30) et en CR (Ca 0,30)

S : sable, A : argile, MO : matière organique, C/N : rapport carbone/azote, S/T : taux de saturation en cations basiques échangeables, Al/CEC : rapport aluminium échangeable/capacité d'échange du sol, Ca : calcium échangeable, Mg : magnésium échangeable, R : roche, C : horizon d'altération

Le tableau 26 indique que les sols développés sur roche d'origine volcanique présentent des caractères moins défavorables vis-à-vis de l'acidification que les précédents. Plusieurs indicateurs confortent en effet cette affirmation : S/T > 20 % et pH proche de 5,5 aux alentours de 50 cm de profondeur, arène argilo-limono-sableuse épaisse, teneurs plus élevées en Ca, Mg et K dans tous les horizons. Toutefois, les teneurs en Fe et en Al libres indiquent une podzolisation même si celle-ci paraît modérée. Dans ce bassin versant, même si la différence paraît faible avec les autres bassins versants décrits, les caractères pédologiques, spécifiques de ce type de bassin versant, confèrent un meilleur pouvoir tampon à la totalité de leur surface. Ces caractères n'étaient pas observés sur les autres bassins versants, ou de manière occasionnelle dans les horizons profonds au contact de la roche.

Les 10 profils de sols présentés ci-dessus ont été décrits selon leur degré de sensibilité à l'acidification, tel qu'il a pu être défini lors des études antérieures sur les eaux de surface (ruisseaux et sources, Party *et al.*, 1993, 1994, 1995) et les roches (Stussi, 1995). Les caractéristiques des eaux de surface et des sols d'un même bassin décrites ci-dessus concordent généralement. Autrement dit, plus le ruisseau est acide, plus les sols du bassin versant sont sensibles à l'acidification (texture sableuse et faible capacité d'échange). Toutefois, sur roches silicatées acides, quelques particularités apparaissent en ce qui concerne les horizons organiques de surface et les arènes situées au contact de la roche. Ces horizons présentent une capacité d'échange supérieure au reste du profil, ce qui permet d'assurer un meilleur pouvoir tampon vis-à-vis des eaux de surface. C'est le cas lorsque le sol a été formé à partir d'une roche en place dont la composition chimique et minéralogique ne la classe pas parmi les faciès les plus acides (granite des Crêtes par exemple).

En revanche, une roche très pauvre en minéraux altérables ou recouverte par des matériaux d'origine glaciaire peu perméables limite la capacité de neutralisation de l'acidité des solutions de sol. Ce cas est fréquemment rencontré sur le versant lorrain des Vosges (Mansuy, 1992). C'est ce que nous avons aussi montré au chapitre 3 pour les eaux de surface. Toutefois, si les formations superficielles sont perméables, comme c'est le cas sur le versant alsacien (exemple du bassin versant du Strengbach à Aubure), celles-ci sont alors un facteur de neutralisation de l'acidité (Feger, 1994 ; Probst, 1995). Enfin, dans le cas de matériaux riches en minéraux altérables comme le sont les roches d'origine volcanique ou encore la plupart des gneiss des Vosges, la podzolisation des sols et l'acidification des eaux de surface sont relativement modérées. Le complexe adsorbant des sols est en effet un peu mieux pourvu en cations basiques échangeables et, en conséquence, le pouvoir tampon qui en résulte est plus élevé.

De façon générale, les relations sols-roches-eaux, pour les sources ou pour les ruisseaux, reposent, par ordre d'importance, sur les principes d'interprétation suivants :

- *sur les grès vosgiens*

Les sols sont très acides. Le pH est compris entre 3,8 et 4,2 en surface et ne dépasse pas 5,0 en profondeur. Ce sont des sols podzoliques et dans certains cas des podzols. Les ruisseaux à pH ≤ 5,0 et à alcalinité voisine de 0 présentent les concentrations en nitrates les plus importantes. Ces gammes de fortes concentrations (50 à 100 μmoles.l<sup>-1</sup>) sont observées dans des bassins versants où les plantations d'épicéas ont remplacé la hêtraie-sapinière sur des surfaces significatives et souvent depuis plusieurs dizaines d'années (Koerner, 1994, Koerner *et al.*, 1997). Les eaux de sources correspondantes peuvent être un peu mieux tamponnées (pH et alcalinité proches de 5,6 et 30 meq.l<sup>-1</sup> respectivement, Probst *et*

al., 1999). La roche drainée, composée en grande partie de silice (jusqu'à 95 %) et pauvre en minéraux altérables, est très sensible à l'acidification (classe 1).

- *sur des faciès de grès "argileux"*

Les sols sont moins acides (pH avoisinant 4,5 à 5,0 en surface, jusqu'à 5,6 en profondeur). Ce sont des sols bruns ocreux à ocre podzoliques. Le pH et l'alcalinité des ruisseaux des bassins versants correspondants sont significativement plus élevés que dans le cas précédent (pH > 6,8 et alcalinité > 150-200  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ). En revanche, les concentrations en nitrates peuvent rester du même ordre de grandeur. Les eaux de sources sont relativement bien tamponnées (pH > 6,5 et alcalinité > 150  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) ; elles drainent une roche à minéraux plus altérables et donc moins sensible à l'acidification (classe 3).

- *sur les granites acides*

Hormis ceux recouverts par des matériaux glaciaires ou en présence de tourbières, les sols sont un peu moins acides que sur les grès vosgiens. Leur pH est voisin de 4,0 à 5,0 dans les 50 premiers centimètres, et atteint des valeurs de 5,5 aux alentours de 1 m de profondeur. Ce sont des sols bruns ocreux à ocre podzoliques qui se développent souvent sur des formations glaciaires plus ou moins imperméables, empêchant ainsi la circulation des solutions de sol en profondeur (c'est ce qu'on nomme le "crassin", Mansuy, 1992 ; Probst *et al.*, 1995). Par voie de conséquence, les eaux de surface issues directement de ces sols acides sont généralement acides (pH 4,5 à 5,0 et alcalinité  $\leq 0$ ). Les eaux de sources correspondantes sont également très peu tamponnées (pH 5,0 et alcalinité = 0). Les concentrations en nitrates (30 à 50  $\mu\text{moles.l}^{-1}$ ) sont à peu près moitié moindres que sur grès, mais correspondent encore souvent aux mêmes types de formations végétales, à savoir les plantations d'épicéas. Les roches drainées, pauvres en minéraux altérables, sont relativement sensibles à l'acidification (classes 2 et 3).

- *sur les autres granites, les gneiss et autres roches d'origine volcanique*

Ces sols sont les moins acides (pH autour de 4,5 à 5,5). Ce sont des sols bruns acides, ocreux à cryptopodzoliques, qui se développent sur un matériau moins sableux à l'origine. Les ruisseaux et les sources présentent des pH et des alcalinités élevés (pH 6,8 à 7,2 ; alcalinité de 200 à 300  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , voire plus). Les concentrations en nitrates n'apparaissent qu'en traces (Party *et al.*, 1996 ; Probst *et al.*, 1999). La nature de l'altérite, de texture plus fine, est susceptible de favoriser les temps de résidence de l'eau ainsi que les surfaces de contact eau/minéraux d'une part, et l'occupation du sol par les feuillus ou la prairie d'autre part. Enfin, les roches mères sont peu sensibles à l'acidification en raison de la présence d'un fort pourcentage de minéraux altérables (classes 4 et surtout 5).

**Tableau 27** - Tendances des caractéristiques du pH des sols, du pH et de l'alcalinité des eaux de surface des bassins versants des Vosges par grands ensembles géologiques et classes des sensibilités à l'acidification des BV

Matériaux	Type de sol	pHsol	pHeau ruisseau/source	Alcalinité ( $\mu\text{eq/l}$ ) ruisseau/source	Classe de sensibilité
Grès siliceux	Podzolique	3,8-4,2	< 5,0 / 5,6	< 0 / 30	1
Grès argileux	Brun ocreux à ocre podzolique	4,5-5,0	6,8 / 6,5	100-150 / 150-200	3
Granites acides	Brun ocreux à ocre podzolique	4,0-5,0	4,5-5,0 / 5,0	0 / 0	2/3
Autres granitoïdes	Brun acide à cryptopodzolique	4,5-5,5	6,8-7,2 / 6,8	200 / 300	4/5

Afin de définir une hiérarchisation de bassins versants types sensibles à l'acidification, les investigations précédentes ont permis d'établir quelques grandes relations entre les caractéristiques des sols, des roches et des eaux de surface. Elles sont en partie déduites des caractéristiques pédologiques mesurées sur les bassins versants décrits ci-dessus. En effet, l'étude des sols confirme la nécessité d'une analyse multicritère environnementale des bassins versants. Chacun des paramètres intervenant doit être hiérarchisé au sein du bassin versant. Cette hiérarchie diffère d'un bassin versant type à l'autre. Enfin, chacun des compartiments du bassin n'intervient pas indépendamment des autres compartiments. Pour

atteindre notre objectif, soit un classement de la sensibilité des écosystèmes, au moins trois voies d'investigation sont possibles :

1. une étude des écosystèmes par le biais des changements observables ou mesurables sur les peuplements végétaux ;
2. une étude de l'évolution de la qualité des flux d'eau drainant le bassin versant et ses différents compartiments (pluies, pluviolossivats, solutions de sols, eaux de drainage, eaux de sources et de ruisseaux),
3. une étude des phases solides constitutives des bassins versants (roches, altérites et sols) en vue de déterminer des bilans d'altération.

Ces trois méthodes sont complémentaires. Les deux premières ont été développées sur sites de recherche (Probst *et al.*, 1995a, b ; Dambrine *et al.*, 1995a, b ; Dupouey *et al.*, 1998) et sur réseaux systématiques depuis une dizaine d'années (Landmann et Bonneau, 1995). La troisième méthode a fait l'objet de travaux dans certaines régions françaises (Vosges, Ardennes, Morvan, ...), pour quelques profils d'altération dans chacun des massifs cités. Pour la détermination des charges critiques d'acidité pour les sols, c'est cette troisième voie que nous avons retenue.

#### 422. Les principaux systèmes sol-roche-végétation du territoire français

Pour l'ensemble du territoire français, outre les données disponibles sur les sols vosgiens, 5 profils de sols ont été réalisés dans les Ardennes forestières en suivant les mêmes principes (Party *et al.*, 1994 ; Février, 1996). De plus, 12 placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR (Ulrich, 1995) ont été retenues pour leur représentativité vis-à-vis des différentes sensibilités à l'acidification des écosystèmes français. Des échantillonnages complémentaires ont été réalisés sur les profils de sols de sites de référence. Ainsi, pour l'ensemble du territoire français, 42 profils ont été décrits et analysés (25 dans les Vosges, 5 dans les Ardennes, 12 pour le reste du territoire français). Ce travail permet une caractérisation des différents sols au sens pédologique du terme (évolution et mode de répartition sur site ou bassin versant) et le calcul de leurs taux d'altération spécifiques. Cette démarche a pour but d'établir des relations entre ces taux d'altération et des données analytiques de sols plus courantes, permettant d'extrapoler ces résultats de façon fiable à l'ensemble du territoire français compte tenu des autres facteurs de l'environnement.

Jusqu'à présent, les valeurs ont été estimées en référence à quelques cas bien connus dans les Vosges (Dambrine *et al.*, 1993 ; Party *et al.*, 1994, 1997). Ces données ont permis d'établir une hiérarchie des écosystèmes vraisemblable qui a été consolidée par l'exploitation des données géochimiques de roches cristallines (Stussi, 1995, 1997). Pour réaliser ces mesures, trois étapes ont été nécessaires :

- réaliser des analyses chimiques totales sur les roches, les arènes et les horizons de sols des profils retenus pour le territoire français,
- reconstituer la minéralogie de chaque échantillon par calcul normatif,
- appliquer un modèle d'altération, tel que PROFILE, pour déterminer les taux d'altération qui permettront un calcul des charges critiques par la méthode du SSMB.

#### 4221. Typologie générale des écosystèmes à l'échelle du territoire français

Etablir une typologie de bassins versants pour l'ensemble de la France aussi détaillée que pour les Vosges, c'est à dire un site de référence pour 200 à 300 km<sup>2</sup> de forêts environ à une échelle régionale, était peu réaliste dans le temps imparti à ce travail de thèse compte tenu des données à acquérir. Un changement d'échelle était donc nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé deux ensembles de données :

- les cartes disponibles à l'échelle du 1/1 000 000 pour le territoire français, que ce soit pour la géologie (BRGM, 1967, 1980, 1996), les sols (INRA, 1968, 1995, 1998, version 3.2) ou la végétation (Gausson, 1949 ; Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987),
- les placettes des réseaux d'observation forestiers, en particulier les 102 placettes du réseau RENECOFOR (Ponette *et al.*, 1997 ; Brethes *et al.*, 1998 ; Dobremez *et al.*, 1997 ; Ulrich *et al.*, 1998).

Ces placettes représentent un site de référence pour 1 500 km<sup>2</sup> de forêts environ à une échelle

nationale et leurs données permettent de valider une extrapolation spatiale à partir des quelques sites types utilisés. Elles peuvent aussi aider à préciser la typologie établie avec des données chiffrées. Enfin, l'utilisation de ce réseau RENECOFOR permettra d'étendre à court terme les résultats obtenus aux 540 placettes du réseau CEE compte tenu de la similarité des méthodes employées pour ces deux réseaux (Badeau, 1999 à paraître). Ceci aura pour avantage de revenir à une précision de l'ordre de l'échelle régionale, c'est-à-dire un site de référence pour 200 à 250 km<sup>2</sup> de forêts. A l'échelle nationale, selon l'ordre adopté pour le massif des Vosges, nous avons donc d'abord différencié les types de matériaux géologiques, puis les types de sols qui se développent sur ces matériaux et enfin les types de végétation forestière auxquels ils sont associés.

### *1. Les types de matériaux géologiques et de sols*

Nous avons utilisé les légendes de la carte géologique et de la carte pédologique de France de façon conjointe. En effet, si la carte géologique seule permet de différencier l'origine des matériaux présents, selon leur âge et leur nature en profondeur, les formations superficielles ne sont pas toujours prises en compte. Nous avons donc utilisé la carte pédologique de France. Cette carte présente les données de base concernant la nature des matériaux parentaux des sols. Ensuite, nous avons pris en compte les types de sols généralement rencontrés. Nous avons ainsi successivement envisagé pour chaque formation géologique :

- son caractère meuble ou cohérent,
- sa nature calcaire ou acide,
- son type de granulométrie dominante et la présence de discontinuités texturales,
- les grandes familles de sols préférentiellement associées à ces matériaux.

Ceci nous a conduit à une typologie des matériaux géologiques et des sols à l'échelle nationale qui distingue une trentaine de types de matériaux et d'ensembles de sols différents (Tab. 28).

### *2. Les types de végétation potentielle*

Les cartes de synthèse qui présentent les ensembles végétaux pour l'ensemble du territoire ne sont actuellement pas satisfaisantes. En effet, la carte de la végétation au 1/1 000 000 de Gaussen est déjà ancienne (1949). D'autres types de cartes (Rey et Dupias, 1985 ; Houzard, 1986 ; Ozenda *et al.*, 1987) sont à trop petite échelle (1/5 000 000) et de ce fait trop générales. Elles ont par ailleurs le défaut de ne pas être disponibles à un format numérique. Enfin, les cartes d'occupation du sol, telles que Corine Landcover (IFEN, 1997) ou celles de l'Inventaire Forestier National disponibles depuis peu pour tous les départements français (IFN, 1999), ne distinguent que la nature actuelle des peuplements forestiers (feuillue, résineuse ou mélangée) et les types de traitements forestiers (futaie, taillis sous futaie, taillis), ainsi que certaines formations associées à la forêt (peupleraies par exemple).

Nous avons donc dû construire cette carte de synthèse en commençant par établir une typologie simple des groupements végétaux potentiels du territoire français. Les légendes utilisées dérivent de la légende de la carte de Gaussen et de celle de Houzard. Ceci nous a conduit à distinguer une vingtaine d'ensembles différents (Tab.29). Les plantations forestières fréquemment observées y ont été associées.

**Tableau 28** - Les grands types de matériaux géologiques et les sols du territoire français (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998 et INRA, 1998)

<i>Formations géologiques et types de sols</i>	
<b>IA- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles, calcaires</b>	
<b>1</b>	Dunes (à environnement calcaire du Crétacé) - ARENOSOLS calcaires (SALISOLS et SODISOLS)
<b>2</b>	Alluvions récentes et anciennes (à environnement général calcaire) - FLUVISOLS et THALASSOSOLS
<b>3</b>	Conglomérat (Oligocène, Eocène moyen et supérieur, sidérolithique), argileux et calcaire RENDOSOLS, CALCISOLS, (CALCOSOLS)
<b>4</b>	Loess (calcaire) RENDOSOLS, CALCI et CALCOSOLS, néoLUVISOLS, LUVISOLS typiques, LUVISOLS-REDOXYSOLS
<b>IB- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles, acides</b>	
<b>5</b>	Dunes (du Miocène et du Pliocène, acides)
<b>6</b>	Sables du Pliocène, de l'Eocène et du Crétacé inférieur
<b>7</b>	Sables des Landes
<b>8</b>	Sables et grès de l'Oligocène (type Fontainebleau au centre du Bassin Parisien) PODZOSOLS humiques, humo-duriques, ocriques, ALOCRISOLS et ARENOSOLS podzoliques
<b>9</b>	Formations à silex (Eocène, sableuses) - PODZOSOLS luviques ou planosoliques, rédoxiques
<b>10</b>	Formations à silex (Eocène, à sables sur argile) ALOCRISOLS, néoLUVISOLS (podzoliques et rédoxiques), PLANOSOLS
<b>11</b>	Formations à silex (Miocène, à limons sur argile)
<b>12</b>	Lehms et limons des plateaux (acides) LUVISOLS-REDOXYSOLS, LUVISOLS rédoxiques
<b>13</b>	Alluvions anciennes (acides) - BRUNISOLS ± saturés, LUVISOLS (le plus souvent rédoxiques), REDUCTISOLS
<b>14</b>	Terrasses glaciaires et Villafranchiennes (plaine) - BRUNISOLS fersialitiques et FERSIALSOLS luviques
<b>15</b>	Formations glaciaires (acides, montagne) - ALOCRISOLS principalement
<b>16</b>	Alluvions récentes (à environnement général acide) - FLUVISOLS principalement
<b>IIA LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, calcaires</b>	
<b>17</b>	Calcaires et craies du Crétacé supérieur
<b>18</b>	Calcaires durs du Jurassique RENDOSOLS, CALCISOLS, (CALCOSOLS) ; ALOCRISOLS sur calcaire > 1500 m d'altitude
<b>19</b>	Marnes, calcaires et argiles du Trias supérieur et moyen CALCISOLS, néoLUVISOLS, PELOSOLS (PHAEOSOLS), PLANOSOLS (le plus souvent rédoxiques)
<b>20</b>	Flysch (de type calschistes ou calshales) et schistes lustrés - BRUNISOLS saturés
<b>IIIB LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, acides</b>	
<b>21</b>	Schistes (du Permien à l'Ordovicien) - ALOCRISOLS et BRUNISOLS oligosaturés
<b>22</b>	Schistes, phyllades et quartzites du Briovérien et du Cambrien PODZOSOLS ocriques, ALOCRISOLS luviques, LUVISOLS podzoliques
<b>23</b>	Grès sableux et siliceux (Grès vosgien du Trias inférieur et de l'Ordovicien) PODZOSOLS ocriques (ou meubles), ALOCRISOLS
<b>24</b>	Grès argileux (Trias inférieur) - BRUNISOLS ± saturés (luviques et rédoxiques)
<b>III- LES FORMATIONS METAMORPHIQUES</b>	
<b>25</b>	Micaschistes - ALOCRISOLS et BRUNISOLS oligosaturés
<b>26</b>	Gneiss et migmatites - ALOCRISOLS (BRUNISOLS) et PODZOSOLS ocriques
<b>27</b>	Granites acides (à biotite) - PODZOSOLS ocriques (ALOCRISOLS)
<b>28</b>	Granites autres - ALOCRISOLS (PODZOSOLS ocriques)
<b>29</b>	Granodiorites, diorites, gabbros, péridotites et amphiboles - BRUNISOLS (typiques) RANKOSOLS possibles partout en montagne
<b>IV- LES FORMATIONS VOLCANIQUES</b>	
<b>30</b>	Rhyolites et tufs - ALOCRISOLS et BRUNISOLS (andiques), ANDOSOLS
<b>31</b>	Basaltes, scories, andésites, labradorites, phonolites, ophiolites, dolérites, diabases BRUNISOLS ± saturés

**Tableau 29** - Les grands types de végétation potentielle et les peuplements forestiers du territoire français (d'après des données de Gaussen, 1949 ; Rey et Dupias, 1985 ; Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987)

<i>Séries de végétation potentielle et peuplements forestiers associés</i>	
<b>I</b>	<b>LES LANDES ET ZONES HUMIDES DE PLAINE</b>
<b>1</b>	Dunes et landes littorales
-	<i>Séries des zones dunaires - Koelerion essentiellement</i>
<b>2</b>	Marais, tourbières et landes humides à bouleaux
-	<i>Séries des zones humides - Phragmition, Juncion, Ulici-Ericion ; Vaccinio-Pinion, Sphagno-Betulion</i>
<b>II</b>	<b>LES SERIES DE VEGETATION DES PLAINES ET COLLINES</b>
<b>3</b>	Chênaies à chêne pédonculé dominant
CHP	<i>Série planitiaire du Chêne Pédonculé - Quercion robori-petraeae, Carpinion betuli et Alno-padian</i>
<b>4</b>	Chênaies-charmaies ou ormaies à chêne sessile principalement
CHS	<i>Série du Charme et de la chênaie acidophile à Ch. sessile - Quercion robori-petraeae, Carpinion betuli</i>
<b>5</b>	Chênaies à chênes sessile et pubescent
CHS	<i>Série du Charme et de la chênaie acidophile à Ch. sessile - Quercion robori-petraeae, Carpinion betuli</i>
	<i>Série supraméditerranéenne occidentale du Chêne pubescent - Quercion pubescenti-petraeae</i>
<b>6</b>	Chênaies à chêne sessile, pédonculé ou pubescent et chêne tauzin
CHS	<i>Série la chênaie acidophile à Chênes sessile et tauzin - Quercion robori-pyrenaicae</i>
	Introductions forestières fréquentes : PS, PM, PL ; plus rares : EPC, DOU (Douglas), CHR (Chêne Rouge)
<b>7</b>	Hêtraies chênaies et hêtraies
HET	<i>Séries mésophile et acidophile du Hêtre - Luzulo-Fagenion et Lonicero-Carpinenion</i>
	<i>Séries calcicoles du Hêtre - Cephalanthero-Fagenion, Daphno-Carpinenion et Tilio-Acerion</i>
	Introductions forestières fréquentes : EPC, DOU ; plus rares : SP
<b>III</b>	<b>LES SERIES DE VEGETATION MEDITERRANEENNES</b>
<b>8</b>	Chênaies pubescentes
CHp	<i>Série delphino-jurassienne du Chêne pubescent</i>
	<i>Série supraméditerranéenne orientale du Chêne pubescent - Quercion pubescenti-petraeae</i>
	<i>Série méditerranéenne du Chêne pubescent - Quercion pubescentis et ilicis</i>
	Introductions forestières fréquentes : PS, PM, PL, PN (Pin noir d'Autriche) ; plus rares : EPC, DOU
<b>9</b>	Chênaies vertes
CHv	<i>Série du Chêne vert et du Genévrier de Phénicie - Quercion ilicis</i>
	Introductions forestières fréquentes : PA, PN ; plus rares : CED (Cèdres)
<b>10</b>	Suberaies
CHI	<i>Série du Chêne liège - Quercion suberis</i>
<b>11</b>	Pinèdes à pins méditerranéens
PA	<i>Série du Pin d'Alep - faciès du Quercion ilicis</i>
PL	<i>Série du Pin laricio de Corse - Galio-Pinetum larici</i>
	Introductions forestières fréquentes : PM
<b>12</b>	Pinèdes à pin maritime
PM	<i>Série du pin mésogéen - Ericenion, Pinenion maritimi</i>
<b>IV</b>	<b>LES SERIES DE VEGETATION DES MONTAGNES</b>
<b>13</b>	Sapinières et hêtraies sapinières à érable
SP	<i>Série de la hêtraie-sapinière (érable) - Fagion sylvaticae (Abieti-Fagenalia)</i>
<b>14</b>	Pessières
EPC	<i>Série de la pessière-sapinière (séries subalpines du sapin et de l'épicéa) - Vaccinio-Piceion</i>
	Introductions forestières fréquentes : EPC, DOU
<b>15</b>	Pinèdes à pin sylvestre
PS	<i>Séries (mésophile, calcicole) du pin sylvestre - Erico-Pinion, Ononido- Seslerio et Cephalanthero-Pinion</i>
<b>16</b>	Pinèdes à pins de montagne
Pm	<i>Pin à crochets - Série préalpine du Pin à crochets - Erico-Pinion, Rhododendro-Vaccinon</i>
	<i>Pin Mugo - Série du Pin mugo - Juniperion nanae, Rhododendro-Vaccinon</i>
<b>17</b>	Mélézins
MEL	<i>Série du Mélèze (et du Pin Cembra) - Rhododendro-Vaccinon</i>
<b>18</b>	Alpages
-	<i>Séries de l'Alpin (calcicole et silicicole)</i>

**Feuillus** : CHP : chêne pédonculé, CHS : chêne sessile, CHp : chêne pubescent, CHv : chêne vert, CHI : chêne liège, CHR : chêne rouge d'Amérique, HET : hêtre.

**Résineux** : SP : sapin pectiné, EPC : épicéa commun, DOU : douglas, PS : pin sylvestre, PL : pin laricio de Corse, PA : pin d'Alep, PM : pin maritime, PN : pin noir d'Autriche, Pm : pins de montagne, MEL : mélèze, CED : cèdre.

**4222. Représentativité des placettes CATAENAT étudiées**

Le réseau RENECOFOR comporte 102 placettes. 27 d'entre elles font partie du sous-réseau CATAENAT spécialement mis en place pour l'étude et le suivi de la Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique des Ecosystèmes NATurels Terrestres (Ulrich, 1995). Pour 10 de ces placettes, les pluies hors couvert et sous le couvert forestier sont analysées ; ce sont les placettes dites de niveau 2. Pour les 17 autres placettes, en plus des précipitations, les solutions de sols sont analysées à 20 et 70 cm de profondeur ; ce sont les placettes dites de niveau 3. Les 75 autres placettes qui ne comportent pas ces analyses spécifiques sont dites de niveau 1.

Le choix des placettes pour l'étude des sols a été réalisé selon deux critères principaux :

- la présence des mesures de dépôts atmosphériques qui permettront de vérifier d'éventuels dépassements des seuils de charges critiques ; pour cela, les placettes de niveau 2 et 3 ont été retenues en priorité,
- une répartition sur l'ensemble du territoire français dans les principaux écosystèmes susceptibles de présenter une sensibilité à l'acidification, à des distances comprises entre 30 et plus de 500 km des côtes de façon à assurer la meilleure représentativité possible.

Le tableau 30 présente d'une part, en référence au tableau 29, les principaux ensembles de végétation, et d'autre part, les grands ensembles pédo-géologiques du tableau 28. Les 27 placettes du réseau CATAENAT y ont été notées, les 12 étudiées dans ce travail apparaissent en gras.

**Tableau 30** - Choix potentiels et représentativité des placettes CATAENAT étudiées vis-à-vis des types de matériaux géo-pédologiques et des types de végétation forestière du territoire français (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

	CHP	CHS	HET	CHp	CHv	CHI	PA-PL	PM	SP	EPC	PS	Pm-M		
	3	4-5-6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16-17		
<b>Roches meubles calcaires</b> 1-2-3-4	/													
<b>Sables purs acides</b> 5-6-7-8	CPS77		/										PS44 PS76 PS67	
<b>Form. à silex</b> 9-10	/													
11-12	CHP59	CHS41	/										PM72	
<b>Alluvions anc.</b> 13-14	/		HET54	/										
glac. 15, réc. 16	CHP40	/		/										SP38
<b>Calcaires durs</b> 17-18-19-20	/													
<b>Schistes et grès</b> Schistes 21	/												BV Vosges	
Schist./quartz. 22	CHS35		HET30	/										EPC08
Grès siliceux 23	/												SP57	
Grès argileux 24	/													
<b>Granitoïdes</b> Micasch. gneiss	/													
Granit. acides 27	/		DOU71	/										PL20 EPC87
Autres granit.	/													
<b>Roches volc.</b> 30-31	/												SP68 EPC63	

**Feuillus** : CHP : chêne pédonculé, CHS : chêne sessile, CHp : chêne pubescent, CHv : chêne vert, CHI : chêne liège, CHR : chêne rouge d'Amérique, HET : hêtre.

**Résineux** : SP : sapin pectiné, EPC : épicéa commun, DOU : douglas, PS : pin sylvestre, PL : pin laricio de Corse, PA : pin d'Alep, PM : pin maritime, PN : pin noir d'Autriche, Pm : pins de montagne, MEL : mélèze, CED : cèdre.

*In fine*, 6 groupes de combinaisons peuvent être distingués :

1. feuillus méditerranéens (0 placettes) : pas de placettes étudiées,
2. roches calcaires (7 placettes) : pas de placettes étudiées,
3. roches dures acides / résineux (6 placettes) : EPC08, EPC63, EPC87, SP57, SP68,
4. roches dures acides / feuillus (3 placettes) : HET30, (DOU71, chênaie potentielle plantée en Douglas),
5. roches meubles acides / résineux (6 placettes) : PM40a, SP38,
6. roches meubles acides / feuillus (5 placettes) : CHS41, CHP40, CPS77.

Les deux premiers groupes ont été exclus. Le groupe 1, en effet, ne présente aucune placette, que ce soit dans le réseau CATAENAT ou dans l'ensemble du réseau RENECOFOR. Le groupe 2 réunit les écosystèmes sur roches calcaires qui ne sont généralement pas concernés par les effets de l'acidification.

Les 20 autres placettes sont couvertes par des feuillus (pour 1/3) et des résineux (pour 2/3). Parmi les 9 placettes des groupes 3 et 4 sur roches dures acides, 7 ont été retenues. Elles concernent les Vosges (SP57 et SP68), les Ardennes (EPC08) et le Massif Central (HET30, EPC63, DOU71 et EPC87). L'échantillonnage des sols, arènes et roches de ces placettes a été réalisé en relation avec les prospections pour les eaux de surface dans ces mêmes massifs. La Bretagne et la Corse n'ayant pas été prospectées pour les eaux de surface comme le Massif Central, les placettes correspondantes CHS35 et PL20 n'ont pas été retenues. Pour les groupes 5 et 6, cinq placettes ont été retenues : SP38 pour disposer d'une référence dans un autre massif montagneux, les Alpes, PM40a et CPS77 pour disposer de placettes sur sables très acides en plaine, CHS41 et CHP 40 pour représenter les formations de plaine limoneuses. En effet, concernant les placettes de montagnes autres que Vosges, Ardennes et Massif Central, celles existant dans les Alpes, le Jura ou les Pyrénées sont dans un environnement calcaire. Pour les placettes sur sables purs acides, PM40a nous a paru plus importante que PM72 ou PS44 car représentative de surfaces bien plus étendues ; PS67a, très proche des Vosges et des grès déjà très étudiés, a été écartée ; PS76 n'a pas été retenue du fait de pollutions industrielles locales non négligeables. Enfin, pour les placettes de plaine limoneuse, CHP40 a été préférée à CHP59 à cause de pollutions locales et HET54a a été écartée car trop proche des régions déjà bien renseignées. Ce choix permet de représenter la totalité des formations pédo-géologiques sensibles à l'acidification et l'essentiel des essences forestières (chênes sessile et pédonculé, hêtre, douglas, sapin pectiné, épicéa commun et pin maritime) selon les principales conditions environnementales françaises (Tab.29).

**Tableau 31** - Principales caractéristiques des 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées(d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

N°	Région	Alt. (m)	Géologie	Sols (humus)	Phytosociologie
CHP40	Vallée de l'Adour (Sud-Ouest)	20	Alluvions récentes	Sol brun alluvial hydromorphe à gley (eumull-mésomull)	<i>Carpinion betuli</i>
CHS41	Bassin Parisien (Blois)	127	Limons des plateaux	Sol lessivé à pseudogley (moder)	<i>Quercenion robori-petraeae</i>
CPS77	Bassin Parisien (Fontainebleau)	80	Sables de Fontainebleau	Sol lessivé podzolique (moder)	<i>Quercenion robori-petraeae</i>
DOU71	Morvan (Massif Central)	650	Granite	Sol ocre podzolique (moder)	<i>Quercenion robori-petraeae</i>
EPC08	Massif des Ardennes	480	Schistes et phyllades	Sol ocre podzolique (moder)	<i>Quercenion robori-petraeae</i>
EPC63	Chaîne des Puys (Massif Central)	950	Scories et basalte	Sol brun andique (dysmull-hémimoder)	<i>Luzulo-Fagion sylvaticae</i>
EPC87	Limousin (Massif Central)	650	Granite	Sol ocre podzolique (hémimoder)	<i>Luzulo-Fagion sylvaticae</i>
HET30	Cévennes (Massif Central)	1400	Quartzites micaschistes	Sol ocre podzolique (dysmoder-moder)	<i>Luzulo-Fagion sylvaticae</i>
PM40c	Landes du Sud-Ouest	150	Sables des Landes	Podzol humo-ferrugineux à gley profond (mor)	<i>Ericenion ciliaro-tetralicis</i>
SP38	Belledonne (Alpes)	1100	Glaciaire micaschistes	Sol brun acide à faiblement lessivé (amphimull)	<i>Geranio-Fagion sylvaticae</i>
SP57	Vosges du Nord-Ouest	400	Grès vosgien	Sol brun acide (oligomull)	<i>Luzulo-Fagion sylvaticae</i>
SP68	Vosges du Sud (Ballons)	680	Schistes Grauwackes	Sol brun mésotrophe (mésomull-oligomull)	<i>Abieti-Fagetum</i>

Trois ensembles ne sont cependant pas représentés : les pins de montagne et le mélèze (Pm-MEL,

aucune placette dans le réseau CATAENAT, une seule dans le réseau RENECOFOR sur matériau calcaire) ; le pin laricio de Corse (PL, une seule placette en Corse dans le réseau CATAENAT, une autre dans le réseau RENECOFOR) ; et le pin sylvestre (PS, 3 placettes dans le réseau CATAENAT, 11 autres dans le réseau RENECOFOR). Si les deux premiers ensembles sont relativement marginaux, le troisième, nettement plus représenté, devra être intégré ultérieurement. Pour le pin sylvestre, aucune des trois placettes existantes dans le réseau CATAENAT n'a pu être retenue pour des raisons de pollution locale importante (PS76, PS67a) ou de représentativité des substrats sous-jacents (PS44). En fait, le choix pourrait se porter ultérieurement sur une placette du réseau RENECOFOR, par exemple la placette PS88.

#### 423. Détermination des valeurs d'altération pour les sols, les altérites et les roches

Les mesures *in situ* concernant la nature de l'altération et sa vitesse ne sont pas envisageables avec les techniques actuellement disponibles. Les taux d'altération sont donc estimés à partir d'analyses chimiques et minéralogiques et de modèles qui permettent d'obtenir des valeurs d'altération potentielle. Ces estimations peuvent être calibrées à partir des mesures de flux d'eau, de la composition des solutions de sols et des eaux de surface et des bilans hydrochimiques réalisés sur bassins versants ou sur stations.

Des données complètes de minéralogie et de filiation de minéraux, en relation avec l'altération météorique, restent relativement rares en France pour des profils d'altération de sols, d'altérites et de roches. Elles concernent quelques travaux relativement dispersés, menés pour l'essentiel au cours des années 70-80 (notamment Gac, 1968 (5 profils) ; Tardy, 1969 (5 profils) ; Lelong et Souchier, 1970 (3 profils) ; Brêthes, 1973 (6 profils) ; Dejou *et al.*, 1977 (4 profils)...) et plus récemment dans les années 90 (par exemple El Gh'mari, 1995 ; Fichter, 1997 ; Ezzaïm, 1997). Au total, 25 à 30 profils sont renseignés dans la littérature pour l'ensemble du territoire français. Il était indispensable de compléter ces données à l'échelle des grandes régions sensibles à l'acidification pour notre objectif.

##### 4231. Classement des profils de sols étudiés d'après les paramètres géochimiques

###### 1. Définitions préalables

Un échantillon de sol, d'altérite ou de roche peut être caractérisé de deux façons :

- par sa composition pétrographique ou minéralogique, selon un assemblage minéral qualitatif (nature des minéraux en présence) et quantitatif (abondance de ces différents types de minéraux déterminée par analyse modale),
- par sa composition chimique ou minéralogique totale.

L'assemblage minéral qualitatif correspond à une évaluation approximative des éléments minéraux présents. La détermination quantitative par analyse modale correspond à un dénombrement visuel des minéraux sous microscope. Elle fournit une première estimation des proportions de minéraux dans un échantillon. En raison de sa relative imprécision, plusieurs analyses modales sont nécessaires par échantillon et la réalisation de plusieurs dizaines de lames minces est indispensable.

Afin de connaître directement la nature et l'évolution des minéraux en présence dans les sols et les altérites, il est nécessaire de considérer les teneurs élémentaires obtenues dans des systèmes de représentation multi-élémentaires. C'est ce que permettent les méthodes paramétriques. Ces méthodes correspondent à un système de variables mono- ou multi-élémentaires combinées dans des représentations à deux ou trois variables (variations de valeurs absolues ou relatives). L'influence de plusieurs types principaux d'altération peut alors être déterminée. Ces systèmes permettent aussi une référence aux minéraux impliquant les variations chimiques observées.

Ainsi, la nature des minéraux étant connue, il est possible, à partir de ces analyses chimiques, de reconstituer la composition minéralogique d'un échantillon à partir d'un calcul normatif selon un ou plusieurs minéraux de référence. Enfin, à partir de ces compositions minéralogiques, on peut estimer une valeur d'altération par horizon de sol ou par type d'altérite ou encore de roche par une modélisation géochimique.

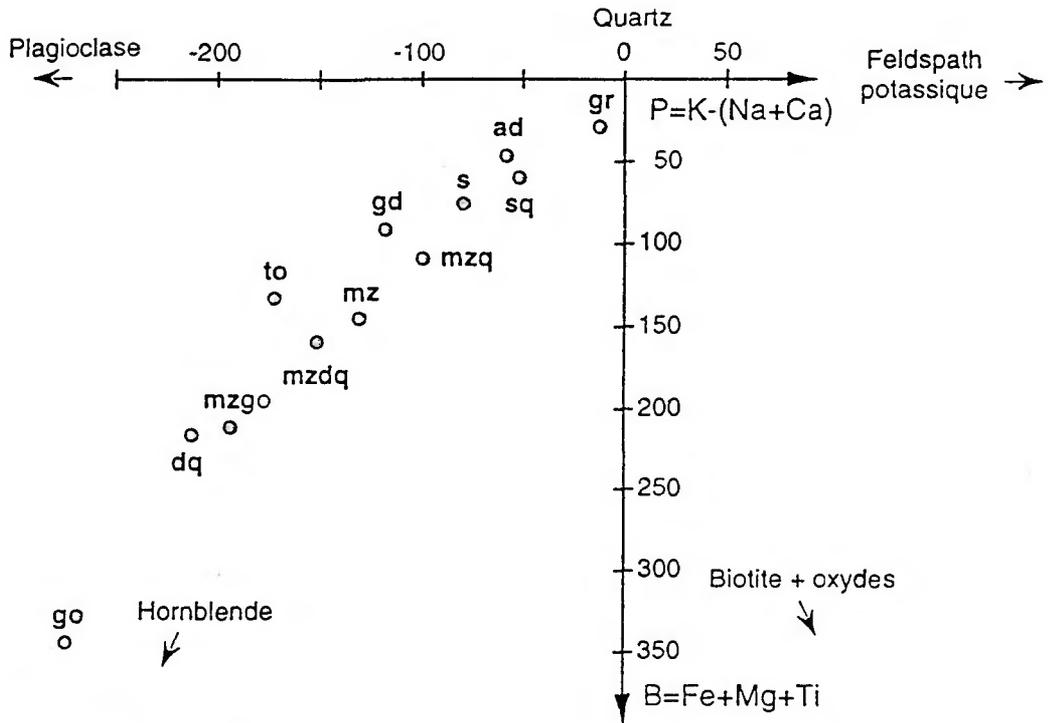


Figure 75. Diagrammes de classification chimique P vs B des roches de type granitique. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

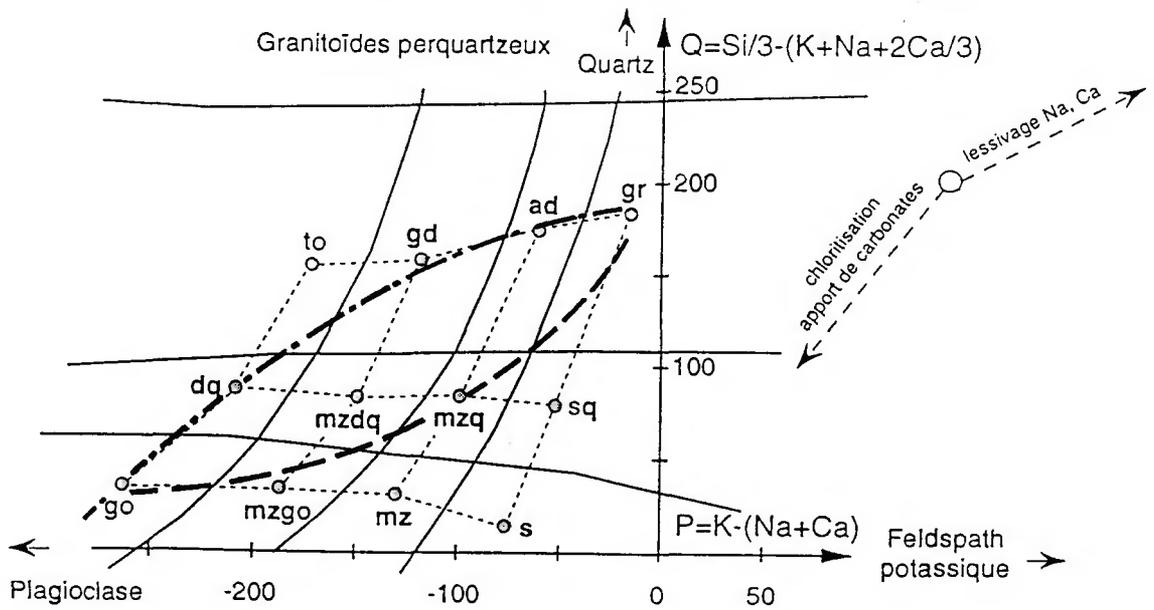


Figure 76. Diagrammes de classification chimique Q vs P des roches de type granitique. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

gr = granite ; ad = adamellite ; gd = granodiorite ; to = tonalite ; sq = syénite quartzique ; mzq = monzonite quartzique ; mzdq = monzodiorite quartzique ; dq = diorite quartzique ; s = syénite ; mz = monzonite ; mzgo = monzogabbro ; go = gabbro

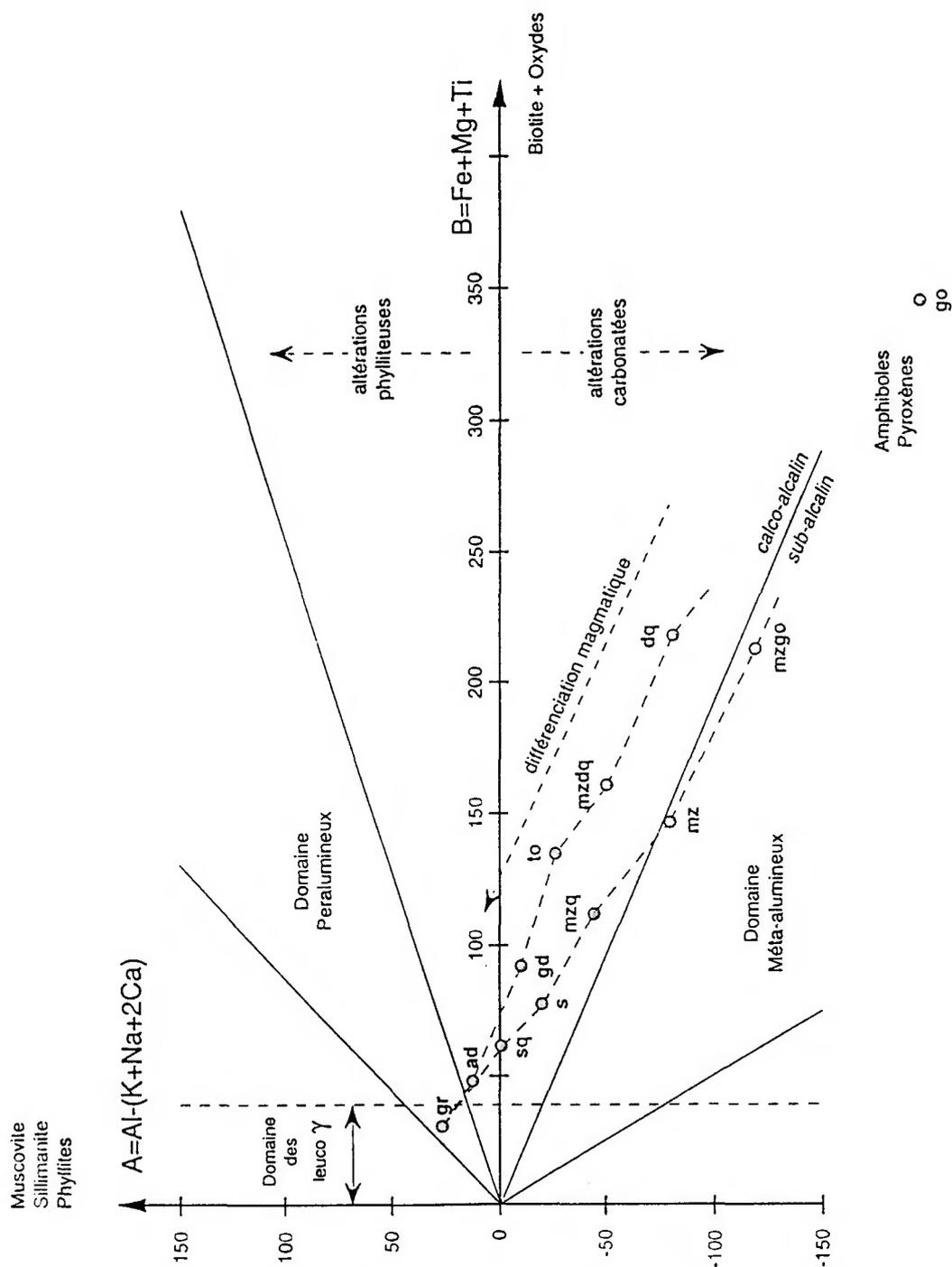


Figure 77. Diagrammes de classification chimique A vs B des roches de type granitique. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

gr = granite ; ad = adamellite ; gd = granodiorite ; to = tonalite ; sq = syénite quartzique ; mzq = monzonite quartzique ; mzdq = monzodiorite quartzique ; dq = diorite quartzique ; s = syénite ; mz = monzonite ; mzgo = monzogabbro ; go = gabbro

## 2. Principe des représentations paramétriques pour les placettes RENECOFOR considérées

Les représentations paramétriques permettent une présentation comparative des caractéristiques chimiques et minéralogiques des différents échantillons de roches, d'arène et d'horizons de sols prélevés sur un même profil d'altération. Les classements obtenus font référence à des classifications de roches de type granitique et facilitent les comparaisons des compositions de matériaux de différentes origines. Pour cela, plusieurs variables représentatives d'une partie de la composition en minéraux des échantillons ont été utilisées (Debon et Lefort, 1983 ; 1988). Il s'agit des combinaisons suivantes (Fig. 75, 76 et 77) :

- $Q = Si/3 - [K+Na+2Ca/3]$ , qui exprime la plus ou moins grande prépondérance de la silice, non liée aux feldspaths et aux minéraux ferromagnésiens, c'est-à-dire essentiellement au quartz (Q),
- $P = K - [Na+Ca]$ , exprime la balance entre les plagioclases (P) et les feldspaths potassiques (et les micas),
- $B = Fe+Mg+Ti$ , exprime l'importance des éléments ferromagnésiens, biotite (B) et oxydes ou hornblende,
- $A = Al - [K+Na+2Ca]$ , représente un indice d'aluminosité (A), soit l'excès d'Al après soustraction de l'Al total lié aux feldspaths.

A partir de ces variables, plusieurs diagrammes ont été construits :

- B en fonction de P permet d'apprécier l'importance des minéraux ferromagnésiens et des feldspaths, vis-à-vis de Mg par exemple (Fig. 75),
- Q en fonction de P permet de caractériser d'un point de vue chimique et minéralogique les échantillons considérés et oppose chloritisation et apports de carbonates au lessivage de Na et Ca (Fig. 76). Ces variables permettent ainsi une estimation quantitative de l'abondance respective du quartz et des minéraux ferromagnésiens.
- A en fonction de B permet de représenter l'excès ou le déficit d'aluminium dans les feldspaths (Fig. 77).

Les valeurs de A sont positives en présence de minéraux riches en Al (biotite alumineuse, muscovite, chlorites, phyllites d'altération...) : c'est le domaine peralumineux des altérations phylliteuses (cas des sols acidifiés). En revanche, les valeurs de A sont négatives en présence de minéraux pauvres en Al (pyroxènes, amphibole...) : c'est le domaine méta-alumineux des altérations carbonatées.

Ces variables permettent ainsi de mettre en évidence l'importance des altérations phylliteuses (altération des feldspaths en séricite, argiles et quartz) ou carbonatées des roches, en admettant comme hypothèse l'invariance de Fe, Mg et Ti au cours de l'altération.

Dans les diagrammes faisant intervenir Q, B et P, ces altérations se traduisent par un déplacement des compositions chimiques selon des vecteurs parallèles au vecteur lessivage de Na et Ca (Fig. 75, 76 et 77). A l'origine, ces diagrammes ont été mis au point pour effectuer une classification chimique des roches plutoniques (Debon et Lefort, 1983 ; 1988 ; De La Roche, 1964 ; De La Roche *et al.*, 1980 ; Saavedra *et al.*, 1973 ; Streckeisen, 1976). La plupart des sols étudiés sont développés à partir d'une roche mère silicatée. Ainsi, nous avons tenté d'appliquer cette méthode pour comparer la position relative des échantillons des différents matériaux meubles (arènes, sols) avec la roche non altérée d'origine quand l'échantillonnage le permettait. Les évolutions géochimiques au sein d'un même profil d'altération et entre des profils de sol de régions différentes peuvent ainsi être comparées.

## 3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont présentés pour les trois diagrammes dans les figures 78, 79 et 80. Le diagramme de la figure 78 permet de mettre en évidence la prépondérance de la silice dans les profils de sols analysés, après soustraction de la silice liée aux feldspaths et aux micas pour le premier diagramme. Par ailleurs, le second diagramme (Fig. 79) montre l'abondance relative des minéraux ferromagnésiens (biotite, amphibole, magnétite, ilménite).

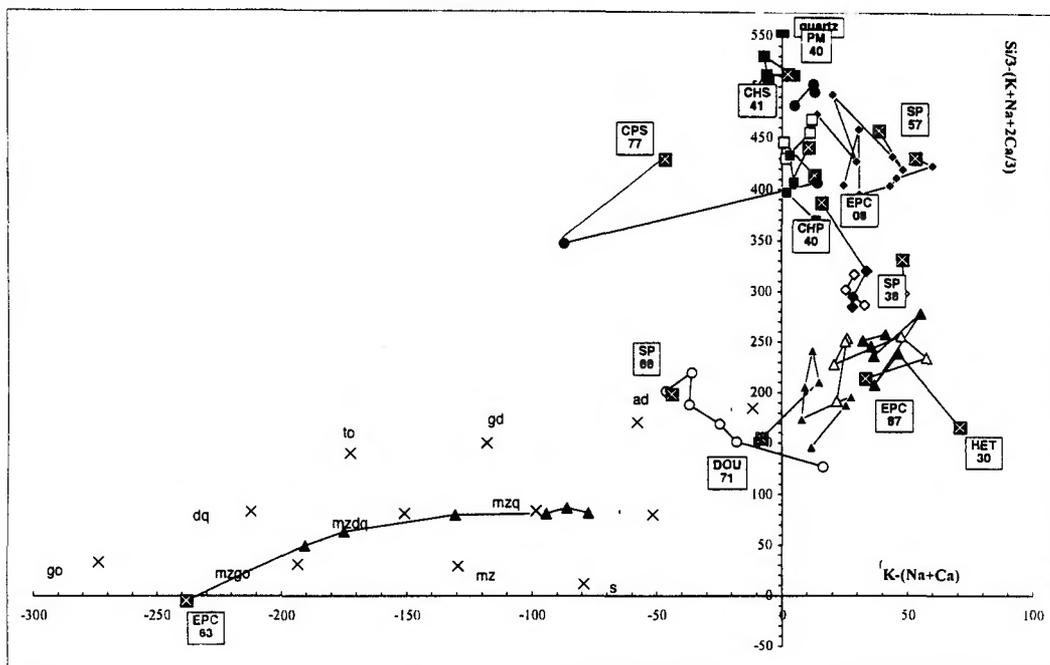


Figure 78. Diagramme de classification chimique des profils de sols Q vs P de quelques placettes du réseau RENECOFOR. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après la méthode de Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

NB : les carrés noirs représentent la roche dure, auxquels sont rattachés ensuite les horizons de profondeur jusqu'à la surface

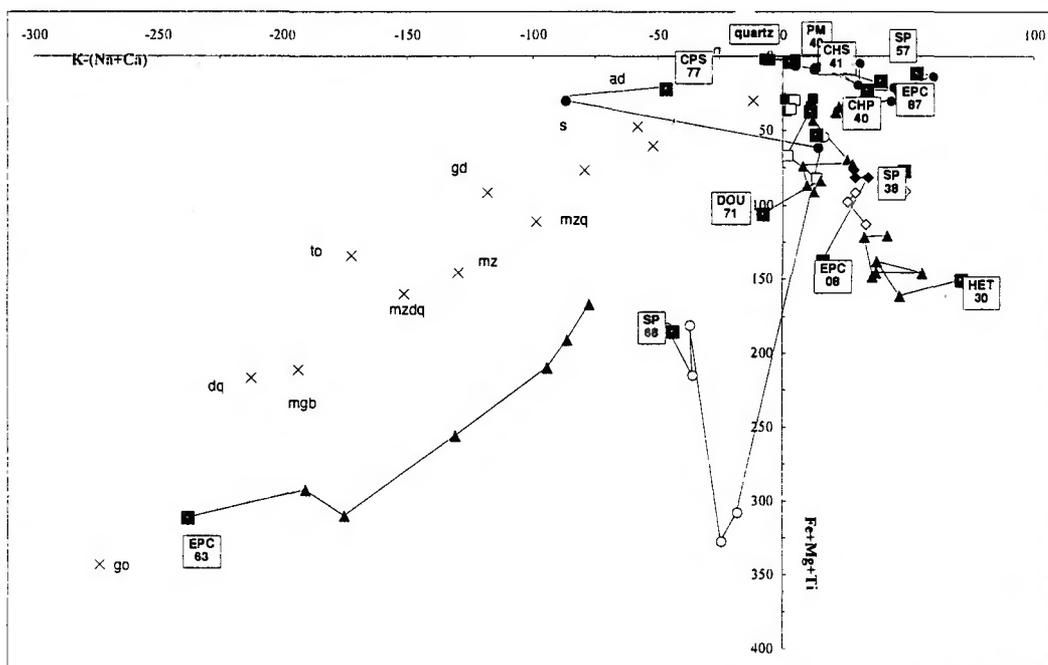
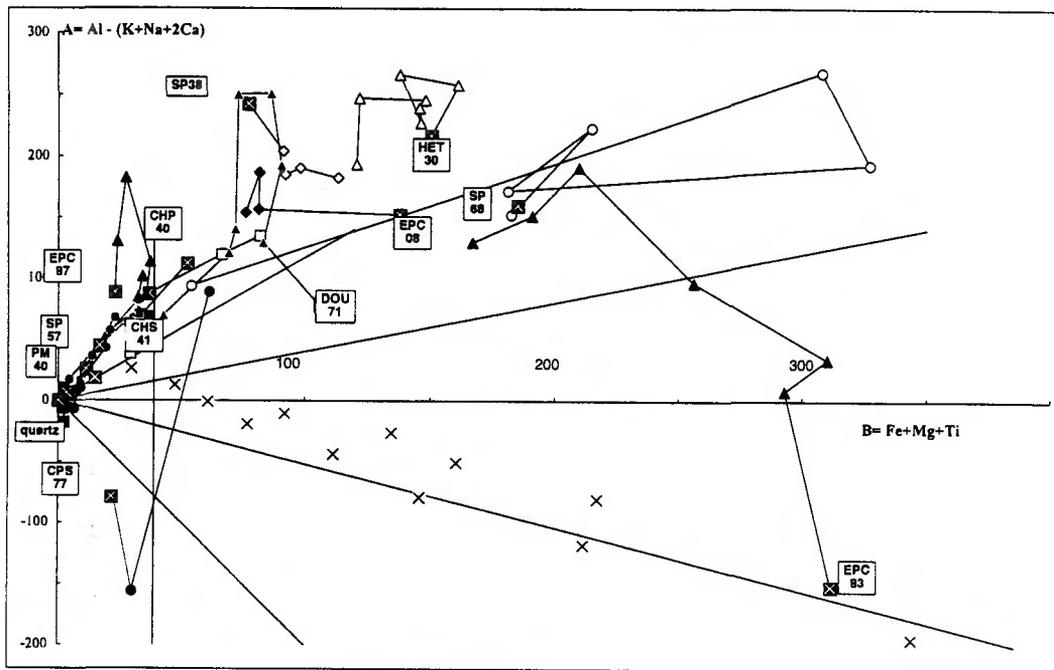


Figure 79. Diagramme de classification chimique des profils de sols P vs B de quelques placettes du réseau RENECOFOR. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après la méthode de Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

NB : les carrés noirs représentent la roche dure, auxquels sont rattachés ensuite les horizons de profondeur jusqu'à la surface



**Figure 80.** Diagramme de classification chimique des profils de sols A vs B de quelques placettes du réseau RENECOFOR. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après la méthode de Debon et Lefort, 1983, *in* Stussi, 1995)

NB : les carrés noirs représentent la roche dure, auxquels sont rattachés ensuite les horizons de profondeur jusqu'à la surface

D'après la figure 78, trois groupes de profils peuvent être distingués :

1. un premier groupe proche du pôle quartz, avec des valeurs positives pour  $K-(Na+Ca)$ , composé, dans l'ordre de proximité, des placettes suivantes : PM40, CPS77, SP57 (profil V7), EPC08 (profil A1), CHS41, CHP40, correspondant à des sols de type podzolisé ou lessivé,
2. un second groupe relativement éloigné du pôle quartz, mais proche du pôle granite, présentant toujours des valeurs positives pour  $K-(Na+Ca)$ , et composé des placettes suivantes : EPC08 (profils A6 et A2), SP38, DOU71, HET30, EPC87, correspondant à des sols de type brun acide à brun ocreux,
3. un dernier groupe très éloigné du pôle quartz, proche des roches de type basique, avec des valeurs négatives de  $K-(Na+Ca)$ , composé des placettes suivantes : SP68 (profils V38-1 et 2), EPC 63, correspondant à des sols de type brun plutôt saturé.

Sur la figure 79, ces trois groupes restent identifiables, chacune des stations occupant à peu près la même position relative, à l'exception notable de la placette EPC87 qui rejoint le premier groupe. Enfin, sur les figures 78 et 79 on peut noter quelques particularités :

- la placette EPC08 (profil A6) appartient au premier groupe pour la surface du profil, et au deuxième groupe pour la profondeur ; cette tendance est notée aussi pour la placette CHS41 ;
- les horizons de surface de la placette CPS77 appartiennent au premier groupe alors que les horizons profonds ont tendance à rejoindre le troisième groupe.

#### 4232. Tendances de l'évolution des minéraux

Les figures 78 et 79 mettent en évidence la pauvreté en minéraux altérables des échantillons de sols et de roche du premier groupe, en particulier ceux de la station PM40 sur sables des Landes qui présentent 95 à 98 % de quartz et en conséquence une quantité de feldspaths très limitée. Viennent ensuite les stations développées sur les grès du territoire français (grès de Fontainebleau CPS77, grès d'Anor dans les Ardennes EPC08, (profil A1), grès vosgien SP57, (profil V7) qui présentent une proportion légèrement

supérieure de feldspaths. Enfin, les stations développées sur limons hydromorphes appauvris dans le Centre (Bassin Parisien, CHS41) et le Sud-Ouest (vallée de l'Adour, CHP40) de la France sont moins riches en Si et présentent elles aussi une faible proportion de feldspaths.

Le deuxième groupe est caractérisé par une proportion en minéraux altérables plus importante. Les stations sur granites du Massif Central (DOU71 dans le Morvan, HET30 dans les Cévennes, EPC87 dans le Limousin), sur micaschistes et formations glaciaires dans les Alpes (SP38, chaîne de Belledonne) et schistes "ardoisiers" dans les Ardennes (EPC08, profils A2 et A6) présentent dans cette succession une proportion de feldspaths potassiques de plus en plus importante.

Le troisième groupe enfin est constitué de sols issus de roches basiques comportant une forte proportion de minéraux altérables (présence de plagioclases et teneurs en CaO élevées dans l'analyse chimique totale). Il s'agit des stations sur matériaux d'origine volcanique dans les Vosges du Sud (grauwackes du massif des Ballons SP68, profils V38-1 et 2) et dans le Massif Central (scories et basalte des volcans d'Auvergne EPC63). La placette EPC87 (profil de sol sur granite du Plateau de Millevaches) montre un déficit très net en minéraux ferro-magnésiens analogue à celui qui peut être observé sur le grès vosgien. Cette caractéristique est probablement une des origines principales des carences magnésiennes constatées ces dernières années sur les peuplements de douglas de cette région (Marques et Ranger, 1995 ; Marques, 1996). De plus, le sens d'évolution du profil d'altération, de la base à la surface, laisse supposer un lessivage important des faibles quantités de Na et de Ca présentes (Ezzaïm, 1997). Une fois le complexe absorbant désaturé, il ne reste donc plus qu'une réserve peu importante de minéraux altérables et une quantité de cations basiques relativement faible, essentiellement liée à la présence de feldspaths potassiques et peut-être à l'existence de minéraux traces.

Les particularités notées pour les placettes EPC08 (profil A6), CHS41 et CPS77 correspondent à des superpositions de matériaux d'origine différente :

- limons siliceux sur schistes altérés des Ardennes pour EPC08,
- limons siliceux sur formation résiduelle à silex argileuse pour CHS41,
- sables de Fontainebleau, puis limons sableux d'origine loessique, puis formation à meulière pour CPS77.

Les directions plus ou moins marquées du deuxième ou troisième horizon des profils du premier groupe vers le pôle quartz correspondent soit à la présence de l'horizon A2 de sols podzolisés, soit (mais de façon moins fréquente) à l'horizon E de sols lessivés.

La figure 80 montre essentiellement la nature phylliteuse des altérations, sauf pour EPC63 et CPS77 (altération carbonatée en profondeur pour ce dernier). Le paramètre A ( $Al - (K + Na + 2Ca)$ ) représente l'excès d'Al, après soustraction de l'aluminium lié aux feldspaths, de telle sorte que :

- si A est voisin de 0, il n'y a que des feldspaths, ou ils sont présents en grande majorité (PM40, SP57, CPS77 en surface) ;
- si A est supérieur à 0 (peralumineux), on est en présence de muscovite, de séricite, de phyllites ou de biotite alumineuse (CHS41, CHP40, EPC87, DOU71, SP38, HET30, EPC08, SP68, EPC63 en surface) ;
- si A est inférieur à 0 (méta-alumineux), on est en présence d'amphibole, de pyroxène, de sphène ou encore de calcite (CPS77 et EPC63 en profondeur).

Plus une composition se rapproche de l'un des pôles représentatifs des minéraux, plus ce minéral a d'importance dans la roche ou le profil de sol considérés (variations additives en direction du minéral ajouté).

Enfin, la plupart des profils sur granites se caractérisent par des formes en V, ce qui peut être le résultat de l'évolution de l'altération et/ou de la pédogenèse :

- 1° temps : séricitisation - kaolinisation de l'orthose.
- 2° temps : néoformation d'illite ou altération ménagée de la muscovite en illite.

Les répartitions, orientées vers le pôle des minéraux phylliteux, des compositions chimiques observées dans les diagrammes  $Q = f(A)$  et  $K/(Al - Na) = f[(Fe + Mg)/(Al - Na)]$  (Fig. 81 et 82) sembleraient confirmer ces hypothèses.

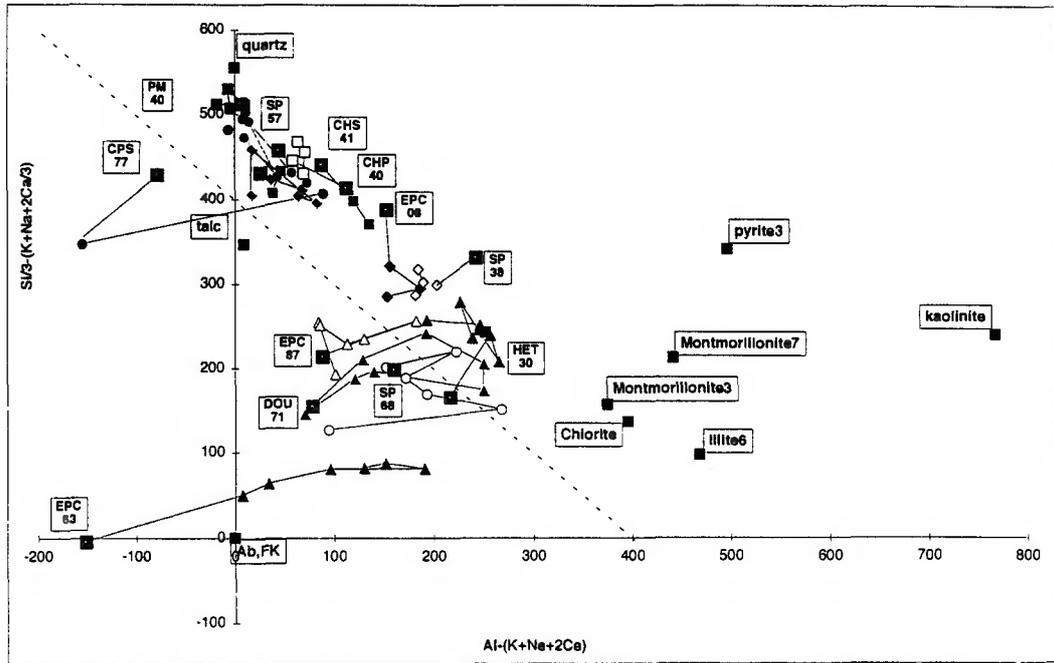


Figure 81. Diagrammes de classification minéralogique Q vs A des profils de sols de quelques placettes du réseau RENECOFOR. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après la méthode de Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

NB : les carrés noirs représentent la roche dure, auxquels sont rattachés ensuite les horizons de profondeur jusqu'à la surface

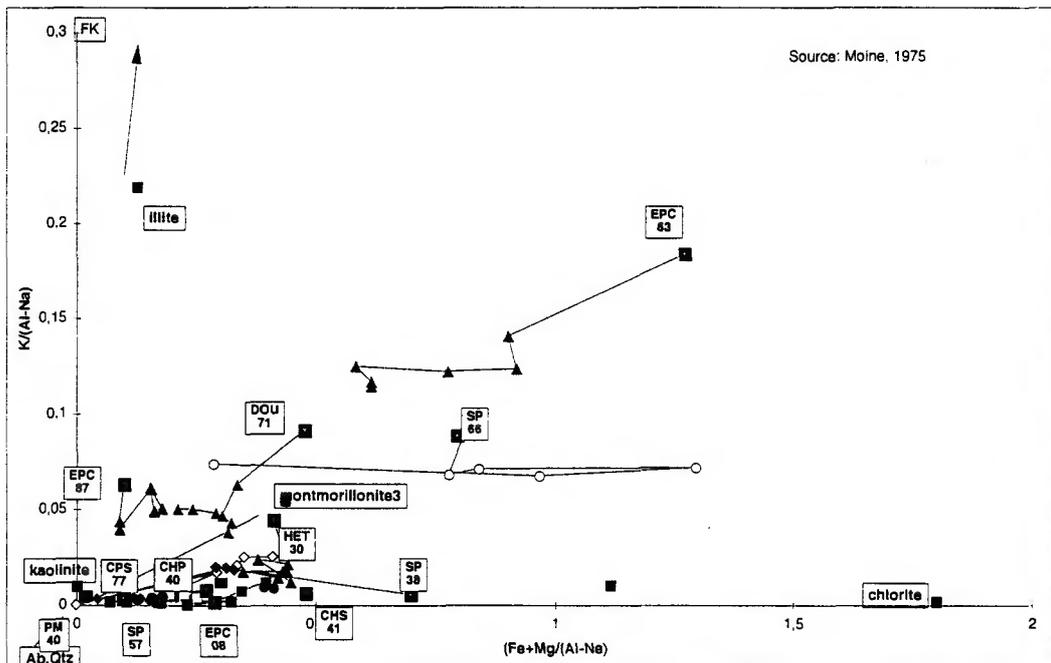


Figure 82. Diagrammes de classification minéralogique K/(Al-Na) vs (Fe+Mg)/(Al-Na) des profils de sols de quelques placettes du réseau RENECOFOR. Variables exprimées en nombre de millications pour 100 g d'échantillon (d'après la méthode de Debon et Lefort, 1983, in Stussi, 1995)

NB : les carrés noirs représentent la roche dure, auxquels sont rattachés ensuite les horizons de profondeur jusqu'à la surface

Des similitudes entre les différents profils de sol apparaissent alors :

- les profils sur roches basiques d'origine volcanique, scories, basaltes (EPC63) et **grauwackes** (SP68, profil V38), essentiellement à dominance de chlorite avec plus ou moins de montmorillonite,
- les profils plus siliceux à des degrés divers : du point de vue de la nature de leurs phyllites,
  - ▣ à dominante d'illite (SP57(V7-1), CPS77 *pro parte*, EPC87, PM40 *pro parte*),
  - ▣ à dominante de montmorillonite (HET30, SP38, CHP40, DOU71),
  - ▣ intermédiaire entre illite et montmorillonite (CHS41 et EPC08(A6)).

Dans tous ces sols, il semble que la kaolinite ne soit pas ou très peu représentée.

Ces diagrammes paramétriques ont permis d'évaluer la sensibilité à l'acidification des 12 placettes sélectionnées dans le réseau RENECOFOR. Cette évaluation s'est faite soit par l'importance du pôle siliceux, soit par la nature des minéraux d'origine dans la roche et des minéraux issus de l'altération dans les arènes et dans les sols. Il importe maintenant de reconstituer la composition minéralogique de **chaque** échantillon, de façon à déterminer par modélisation les valeurs d'altération potentielle appropriées à chaque cas. Pour cela, nous avons procédé au calcul d'une mésonorme pour les roches d'une part (norme à biotite-muscovite), les altérites et les sols d'autre part (norme à chlorite-illite).

### 4233. Reconstitution de la composition minéralogique des profils de sols

#### 1. Préalables

Pour déterminer les valeurs d'altération potentielle d'un sol, il est important de considérer tous les horizons minéraux depuis la surface jusqu'à la roche saine non altérée. Ceci nécessite généralement la réalisation de prélèvements dans des fosses ou des coupes naturelles sur une profondeur d'au moins 2,5 à 4 m pour obtenir des échantillons de roches (R) aussi peu altérées que possible, des couches plus ou moins arénisées (BC et C) et des échantillons de sols au sens strict (A, E ou B).

Du fait de la nature de ces échantillons, deux mésonormes ont été établies (voir principe de la mésonorme en annexe, Barth, 1960, modifiée par Stussi) :

- l'une dite à biotite-muscovite, prenant comme minéral de référence une biotite, applicable aux roches non altérées (R), éventuellement aux arènes proches de la roche (C),
- l'autre dite à chlorite-illite, prenant comme minéral de référence une chlorite, applicable aux horizons de sols (A, E ou B), mais aussi aux arènes sous-jacentes (BC ou C).

La norme à biotite-muscovite peut être calculée pour toute roche contenant de la biotite et/ou de la hornblende. Si le corindon présente une valeur positive, on fait intervenir de la muscovite en plus de la biotite. Si la roche est vraiment très altérée, ce qui est relativement rare, on introduit de la kaolinite avec l'Al restant non affecté aux feldspaths, à la biotite ou à la muscovite. Si le corindon présente une valeur négative, on fait intervenir la hornblende et/ou du sphène (Barth, 1959, 1960).

En ce qui concerne la norme à chlorite-illite, le cas où la valeur du corindon est négative n'a pas été envisagé, car le calcul de chlorite et d'illite exige implicitement que la valeur du corindon soit positive. En présence de carbonates (ce qui n'était le cas que dans un seul des horizons traités), on introduit au préalable de la calcite (éventuellement de la dolomite) à condition de disposer de la teneur en CO<sub>2</sub>. Sauf exception, l'absence de kaolinite dans ce calcul de norme a confirmé les résultats obtenus avec les diagrammes paramétriques : ceci signifie que le calcul avec chlorite et illite seules peut être équilibré correctement dans la grande majorité des cas sans faire intervenir la kaolinite. Ainsi, même si ce minéral est en réalité présent, c'est très vraisemblablement dans de très faibles proportions (Tardy *et al.*, 1969 ; Dejou, 1967 ; Dejou *et al.*, 1977).

En l'absence d'analyses de composition chimique des minéraux sur les échantillons traités, les normes à biotite-muscovite ou à chlorite-illite ont été construites en utilisant une composition de biotite ou de chlorite extraite de Deer *et al.* (1974) pour des matériaux analogues.

Concernant le choix des minéraux issus de l'altération, nous avons retenu une norme à chlorite-illite,

mais deux alternatives étaient également envisageables :

- une norme à montmorillonite-illite,
- une norme à vermiculite-illite.

Dans l'absolu, il aurait fallu tester successivement la construction de ces trois normes sur tous les échantillons, afin de les employer spécifiquement dans chacun des cas les plus adaptés. Dans la réalité, les variations de résultats obtenues en utilisant ces trois normes devraient logiquement être faibles puisqu'elles associent une smectite à l'illite. C'est la norme à chlorite-illite qui a été appliquée, car plus simple et plus immédiate à construire. Par ailleurs, elle s'applique bien par défaut à tous les cas. Toutefois, une procédure par calcul matriciel pourrait donner des résultats plus précis, car les choix initiaux sont faits sur plusieurs minéraux (chlorite, illite, kaolinite etc...). Mais l'ajustement des contrôles pas à pas est plus délicat et il faut souvent apporter de nombreux aménagements pour chaque cas traité.

Dans le cas le plus simple, la norme à chlorite-illite, la chlorite dérive d'un excès de Mg. Nous avons donc défini la composition des minéraux selon des exemples analysés antérieurement (El Gh'mari, 1995; Fichter, 1997 ; Ezzaïm, 1997) :

- sol sur granite du Brézouard à Aubure (El'Ghmari, 1995 ; Fichter, 1997)
  - ▣ les muscovites ou illites contiennent entre 6,5 et 10,0 % de  $K_2O$ , et entre 0,2 et 1,6 % de  $MgO$ ,
  - ▣ la transformation de l'illite en vermiculite est isomagnésienne, c'est-à-dire que la vermiculite perd du K interfoliaire et s'enrichit en Al,
  - ▣ la smectite contient 3,8 % de  $MgO$ , la chlorite 25,0 % de  $MgO$ .
- sol sur tufs du Beaujolais (Ezzaïm, 1997),
  - ▣ les muscovites ont 1,8 % de  $MgO$  et 10,8 % de  $K_2O$ ,
  - ▣ les biotites présentent 10,1 % de  $MgO$ , 9,5 % de  $K_2O$  et 19,0 % de  $FeO$ ,
  - ▣ les vermiculites hydroxyalumineuses ont 10,8 % de  $MgO$  et 0,4 % de  $K_2O$  et 19,0 % de  $Fe_2O_3$ , ce qui traduit la possible dégradation d'une biotite,
  - ▣ la chlorite contient 15,0 % de  $MgO$ .

Sur ces exemples, le principe général suivant a pu être constaté : les minéraux secondaires les plus riches en K évoluent rapidement. De ce fait, les muscovites ne sont pas (ou peu) altérées tant qu'il y a des biotites, moins résistantes à l'altération. Les vermiculites sont des micas qui ont perdu du K, souvent en quantité importante. En conséquence, les formules structurales à retenir pour les vermiculites, comme pour les chlorites, varient en fonction de la composition du minéral de départ. Les compositions chimiques de ces minéraux peuvent donc être très variables. Dans les sols, une teneur en Mg relativement plus basse que dans la roche d'origine peut être retenue, car la couche brucitique est en effet supposée s'altérer facilement (Dejou *et al.*, 1977).

## 2. Résultats obtenus

Le calcul normatif a donc permis de reconstituer les compositions minéralogiques pour les horizons A et B des sols, pour les arènes (horizon C) et pour les roches (horizon R).

Nous avons considéré ici seulement l'horizon C responsable de l'essentiel de l'altération dans la plupart des cas (Tab. 32). Comparés à des sols développés dans des milieux géologiques semblables pour lesquels la minéralogie a fait l'objet d'études de cas détaillées (Aoudjit, 1993 ; El Gh'mari, 1995 ; Fichter, 1997 ; Ezzaïm, 1997), les résultats obtenus se situent dans des gammes de composition minéralogique très vraisemblables. Toutefois, ces chiffres peuvent varier légèrement. Cette hiérarchie permet néanmoins l'application de modèles de détermination du potentiel d'altération, tel PROFILE que nous avons choisi d'appliquer ici.

Le tableau 32 montre les minéraux susceptibles d'être reconstitués. On constate que 4 d'entre eux sont très rarement reconstitués sur ces placettes, à savoir certains oxydes de fer ou de titane (magnétite et rutile), la dolomie et la calcite (minéraux calcimagnésiens) ou bien encore la kaolinite. C'est cependant le cas du profil CPS77 pour la kaolinite et la calcite en profondeur. En revanche, les principaux minéraux habituellement rencontrés en milieu silicaté sont reconstitués : le quartz, les feldspaths (orthoses ou plagioclases, albite et anorthite), les minéraux argileux (illite et chlorite), les oxydes de fer et titane (hématite et ilménite) et les phosphates (apatite) en faible proportion. Cette

norme correspond à un choix de minéraux qui ne peut être exhaustif. Dans le cas présent, les micas (muscovites et biotites) ou les smectites de type vermiculite ou montmorillonite ne sont pas reconstitués. Des observations systématiques aux rayons X pourraient permettre de confirmer ces choix.

**Tableau 32** - Minéralogie reconstituée à l'aide d'une mésonorme à chlorite-illite des horizons C des sols du réseau CATAENAT

Sols/horizon C	CHP40	CHS41	CPS77	DOU71	EPC08	EPC63	EPC87	HET30	PM40	SP38	SP57	SP68
Quartz	77,65	84,79	80,07	36,33	69,96	8,72	40,61	42,81	93,30	59,23	84,28	37,10
Orthose	0,00	0,00	3,87	19,24	0,00	7,80	26,16	0,00	3,15	0,00	9,28	0,00
Albite	3,15	0,68	2,15	22,25	2,10	25,91	16,19	7,99	1,46	6,76	0,80	30,23
Anorthite	2,37	1,99	0,65	0,00	0,38	33,14	0,00	0,00	1,26	0,00	0,00	0,00
Illite	11,59	9,17	0,00	13,51	15,14	0,00	14,60	31,52	0,53	24,17	4,23	15,15
Chlorite	0,71	0,49	0,32	2,86	3,48	9,93	0,52	6,48	0,11	1,82	0,40	7,29
Apatite	0,05	0,00	0,02	0,38	0,27	2,36	0,20	0,33	0,00	0,09	0,04	0,40
Ilménite	1,53	0,41	0,33	1,41	1,39	5,17	0,33	3,05	0,11	2,01	0,23	2,66
Magnétite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hématite	2,94	2,49	0,91	3,32	7,29	6,97	1,39	7,83	0,07	5,91	0,73	7,17
Rutile	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Calcite	0,00	0,00	9,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dolomie	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kaolinite	0,00	0,00	1,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

#### 4234. Estimation des potentiels d'altération d'après le modèle PROFILE

##### 1. Principe du modèle

L'estimation des potentiels d'altération a été réalisée en utilisant le modèle PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1988). Ce modèle a pour but de quantifier l'altération des minéraux primaires et secondaires, sous l'hypothèse d'un bilan de masse à l'équilibre. Il permet de reconstituer, à partir des analyses chimiques totales des sols et des roches, la composition chimique des solutions de sols, horizon par horizon, jusqu'au ruisseau, en tenant compte des prélèvements d'éléments minéraux par la biomasse. C'est donc un bilan entrées-sorties d'éléments qui est dressé au sein de chaque horizon. Les principales données nécessaires à son application sur une station sont les suivantes :

- précipitations et drainage annuel,
- dépôt atmosphérique annuel,
- prélèvements par la biomasse,

et, pour les horizons de sols,

- température, pression de CO<sub>2</sub> et teneur en eau,
- composition minéralogique, granulométrie, densité apparente et épaisseur,
- carbone organique dissous, éventuellement constante d'équilibre de la réaction d'échange H<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup>.

Cet ensemble de données permet ainsi de reconstituer la quantité d'éléments potentiellement disponible par altération supergène des minéraux de l'arène et des différents horizons de sols. Comme la connaissance des compositions minéralogiques des profils de sols est souvent rare, le modèle PROFILE permet d'adapter facilement la composition des minéraux, le plus important n'étant pas de donner le minéral exact, mais plutôt la classe de minéraux dans laquelle se trouvent Mg, K et Ca. A titre indicatif, le "mineral stack" de PROFILE (version 4.1) donne pour la chlorite, la biotite, la muscovite et la vermiculite les proportions moyennes de Mg, Al, Si et K indiquées dans le tableau 33.

**Tableau 33** - Proportions de Mg, Al, Si et K utilisées dans le modèle PROFILE pour la chlorite, la biotite, la muscovite et la vermiculite

Minéral	Mg	Al	Si	K
Chlorite	0,500	0,233	0,300	0,000
Biotite	0,400	0,330	1,000	0,200
Muscovite	0,100	0,266	3,000	0,800
Vermiculite	0,250	2,000	3,250	0,500

Pour les autres paramètres indispensables aux différents calculs, nous avons utilisé les données du réseau RENECOFOR issues de Ulrich *et al.* (1995), Lebourgeois (1997), Ponette *et al.* (1997) et Brêthes et Ulrich (1998).

Les sorties du modèle sont multiples et présentent notamment :

- le drainage d'éléments à la base du sol (sommaires ou détaillées),
- les prélèvements par la biomasse simulés,
- les valeurs de l'altération (globale ou par horizons et par élément),
- la reconstitution de la composition chimique du ruisseau correspondant.

## 2. Valeurs d'altération dans les sols des 12 placettes du réseau CATAENAT

Les taux d'altération ont été calculés par PROFILE (Tab. 34) pour tous les horizons selon les épaisseurs des horizons de profils décrits (Brêthes et Ulrich, 1998) et les analyses chimiques totales, mais aussi leur densité apparente, leur réserve utile, leur surface spécifique calculée d'après la texture et une estimation de la pression de CO<sub>2</sub> et des flux d'eau pour chaque horizon. Enfin, le drainage, les précipitations annuelles et les dépôts atmosphériques pour chaque placette

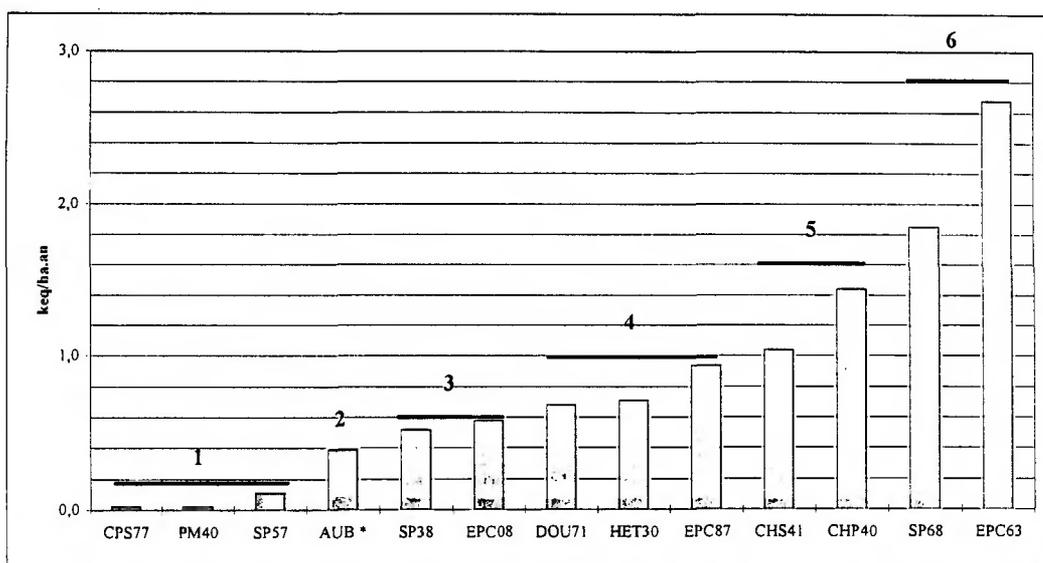
**Tableau 34** - Taux d'altération d'après le modèle PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1988) pour l'ensemble des horizons des profils de sols de 12 placettes du réseau CATAENAT (Aubure\*, selon El Gh'mari, 1995)

(keq/ha.an)	Ca	Mg	K	Na	BC <sub>w</sub>	Si	PO <sub>4</sub>
CHP40	0,861	0,081	0,026	0,476	1,44	9,401	0,061
CHS41	0,387	0,090	0,073	0,494	1,04	8,453	0,026
CPS77	0,004	0,000	0,008	0,006	0,02	0,177	0,001
DOU71	0,123	0,065	0,125	0,361	0,68	6,231	0,071
EPC08	0,152	0,019	0,021	0,383	0,58	5,137	0,098
EPC63	1,322	0,239	0,188	0,930	2,68	17,563	0,441
EPC87	0,130	0,015	0,264	0,529	0,94	9,896	0,066
HET30	0,095	0,266	0,118	0,226	0,71	4,976	0,063
PM40	0,008	0,000	0,007	0,006	0,02	0,197	0,000
SP38	0,088	0,053	0,025	0,356	0,52	4,920	0,041
SP57	0,013	0,009	0,065	0,024	0,11	1,094	0,010
SP68	0,239	0,389	0,117	1,109	1,85	16,170	0,105
AUBURE *	0,090	0,040	0,150	0,120	0,39	1,096	0,148

Selon les types de cortèges minéralogiques définis sur sables Pliocène, sur sables gréseux, sur granite acide avec sols podzolisés, sur granites plus alcalins avec sols bruns acides ou bruns ocreux, sur limons siliceux avec sols lessivés hydromorphes et enfin sur matériaux volcaniques basiques avec sols bruns plus ou moins saturés, 7 classes de flux d'altération peuvent être retenues (Fig. 83) :

1. Sables purs (Pliocène) et sols podzolisés (PM40) : BC<sub>w</sub> de 0,0 à 0,1 keq/ha.an, avec des valeurs très faibles pour tous les éléments,
- 1'. Grès siliceux et sols podzolisés (SP57, CPS77) : BC<sub>w</sub> de 0,1 à 0,2 keq/ha.an, avec des valeurs faibles pour tous les éléments,

2. Granites acides et sols podzolisés (Aubure) :  $BC_w$  de 0,2 à 0,4 keq/ha.an, avec des valeurs faibles au moins pour Mg (aussi pour Na),  
Granites  $\pm$  alcalins, gneiss, micaschistes, schistes et sols bruns acides ou ocreux :
- 3 -  $BC_w$  de 0,4 à 0,6 keq/ha.an, avec des valeurs un peu faibles pour Mg (aussi pour K) (SP38, EPC08),
- 4 -  $BC_w$  de 0,6 à 1,0 keq/ha.an, avec des valeurs moyennes sur tous les éléments (HET30, DOU71, EPC87),
5. Limons siliceux et sols lessivés hydromorphes (CHS41, CHP40) :  $BC_w$  de 1,0 à 1,6 keq/ha.an, avec des valeurs d'altération généralement élevées, mais plus faibles pour Mg et K vis-à-vis de Ca,
6. Roches volcaniques basiques et sols bruns  $\pm$  saturés (SP68, EPC63) :  $BC_w$  de 1,6 à plus de 2,0 keq/ha.an, avec des valeurs d'altération élevées pour tous les éléments,
7. Roches carbonatées et sols bruns calciques-calcaires (SP05, non mesuré) :  $BC_w$  de plus de 2,0, voire plus de 5,0 keq/ha.an, avec des valeurs d'altération très élevées pour tous les éléments.



1 à 7 : classes des flux d'altération (classe 7, supérieure à 10 keq/ha.an, non représentée)

Figure 83. Valeurs d'altération calculées pour 12 placettes du réseau CATAENAT regroupées par classes de flux

Les résultats paraissent ainsi cohérents avec les résultats régionaux acquis antérieurement (Party *et al.*, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, Thomas, 1998) et les classes de valeurs issues des données présentées en Europe (Norton, 1980 ; Kinniburgh et Edmunds, 1986 ; Lucas et Cowell, 1984). Ces résultats permettront de calculer une charge critique d'acidité par station et pour chacune des classes de flux d'altération.

## 2. Valeurs d'altération dans les quatre bassins versants de référence des Vosges

Les taux d'altération ont été calculés à l'aide du modèle PROFILE pour l'ensemble des horizons de 10 profils de sol dans 4 bassins de référence choisis dans les Vosges. Les résultats sont mentionnés dans le tableau 35.

Les résultats obtenus sur bassins versants montrent des flux d'altération conformes aux résultats obtenus sur placettes, à savoir :

1. Grès siliceux et sols podzolisés (BV11) :  $BC_w$  d'environ 0,1-0,2 keq/ha.an (profils 11.2 et 11.3), avec des valeurs un peu plus fortes pour les grès argileux de Senones (profil 11.1 à environ 0,5-0,6 keq/ha.an),

2. Granites acides et sols podzolisés sur granite fondamental et recouvrements glaciaires (BV22) :  $BC_w$  de 0,3-0,4 keq/ha.an (profils 22.2 et 22.5), avec des valeurs faibles pour Mg et Ca, plus élevées dans les dépressions humides (profil 22.3, 0,9-1,0 keq/ha.an),

3. Granites  $\pm$  alcalins (granites des Crêtes et de Ventron) et sols bruns acides ou ocreux :  $BC_w$  de 0,9-1,0 keq/ha.an, avec des valeurs un peu faibles pour Mg (profils 33.2 et 33.3 du BV33),

4. Roches volcaniques basiques et sols bruns  $\pm$  saturés (BV38) :  $BC_w$  de plus de 2,0 (profil 38.1) à près de 5,0 keq/ha.an (profil 38.2), avec des valeurs élevées pour tous les éléments.

**Tableau 35** - Taux d'altération calculés avec le modèle PROFILE pour l'ensemble des horizons de 10 profils de sol de 4 bassins versants vosgiens de référence

(keq/ha.an)	Ca	Mg	K	Na	BC <sub>w</sub>	Si	PO <sub>4</sub>
11.1	0,011	0,106	0,344	0,087	0,55	5,618	0,000
11.2	0,006	0,022	0,111	0,038	0,18	1,949	0,000
11.3	0,007	0,036	0,063	0,024	0,13	1,293	0,000
<b>BV11*</b>	<b>0,007</b>	<b>0,041</b>	<b>0,156</b>	<b>0,045</b>	<b>0,22</b>	<b>2,550</b>	<b>0,000</b>
22.2	0,032	0,011	0,190	0,077	0,31	3,330	0,026
22.3	0,086	0,044	0,514	0,310	0,95	10,353	0,051
22.5	0,018	0,014	0,240	0,104	0,38	4,289	0,007
<b>BV22*</b>	<b>0,040</b>	<b>0,031</b>	<b>0,384</b>	<b>0,222</b>	<b>0,48</b>	<b>7,740</b>	<b>0,038</b>
33.2	0,083	0,132	0,530	0,231	0,98	9,644	0,057
33.3	0,209	0,034	0,318	0,625	1,07	11,989	0,028
<b>BV33*</b>	<b>0,159</b>	<b>0,073</b>	<b>0,404</b>	<b>0,467</b>	<b>1,05</b>	<b>11,040</b>	<b>0,040</b>
38.1	0,270	0,466	0,290	1,216	2,24	20,170	0,122
38.2	0,477	1,221	0,684	1,894	4,28	34,886	0,242
<b>BV38*</b>	<b>0,332</b>	<b>0,693</b>	<b>0,408</b>	<b>1,419</b>	<b>2,85</b>	<b>24,585</b>	<b>0,158</b>

11.1 à 11.3 : profils de sols du bassin versant n° 11 sur grès dans les Vosges

22.2 à 22.5 : profils de sols du bassin versant n° 22 sur granite fondamental dans les Vosges

33.2 et 33.3 : profils de sols du bassin versant n° 33 sur granites des Crêtes et de Ventron fondamental dans les Vosges

38.1 et 38.2 : profils de sols du bassin versant n° 38 sur matériaux volcaniques dans les Vosges du Sud

\* les taux d'altération des bassins versants (BV) ont été reconstitués au prorata des surfaces occupées par les matériaux géologiques et les sols

Ces résultats concordent avec les valeurs obtenues précédemment pour des sols analogues dans les placettes du réseau RENECOFOR et permettent de tenir compte de situations environnementales non encore renseignées comme les grès argileux et les granites acides des Vosges.

#### 424. DISCUSSION

Afin de valider les valeurs d'altération obtenues, nous avons voulu apprécier les écarts entre les résultats des différentes méthodes d'approche et s'assurer ainsi de l'incertitude relative. Pour cela, plusieurs voies sont possibles :

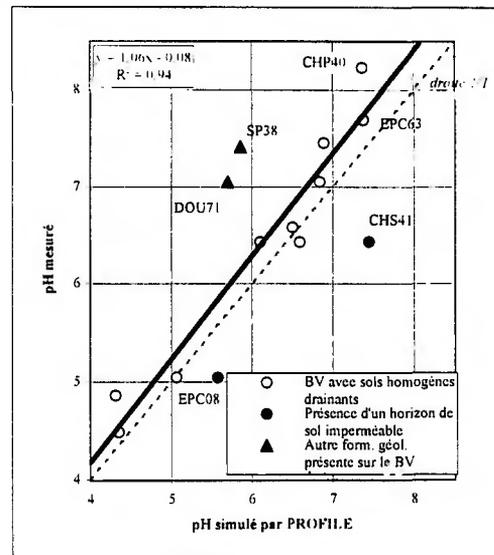
- comparer les résultats concernant la qualité chimique des eaux du ruisseau théorique reconstituée par le modèle PROFILE, notamment les indicateurs de l'acidité, avec les valeurs mesurées sur les ruisseaux des bassins versants correspondants,
- comparer sur les mêmes profils les valeurs d'altération obtenues à partir de la minéralogie reconstituée par calcul normatif et celles obtenues par différentes méthodes d'analyse (cf. §142),
- comparer toujours sur les mêmes profils les valeurs d'altération obtenues avec d'autres méthodes normatives de reconstitution de la minéralogie.

##### 4241. Validation à partir de la chimie des eaux de ruisseaux

Le pH et l'ANC des ruisseaux simulés par PROFILE ont été comparés aux valeurs mesurées. Pour le pH, les résultats sont les suivants (Fig. 84) :

- une relation très significative est observée pour les bassins versants pour lesquels le type de sol est homogène et drainant sur l'ensemble de sa surface ( $r^2 = 0.94$ ,  $n = 12$ ) ;
- toutefois, les pH mesurés sont presque toujours supérieurs aux pH calculés par PROFILE, à l'exception des cas où la présence d'un horizon imperméable de sol généralisé à l'ensemble du bassin versant empêche la circulation des eaux en profondeur ; dans ce cas les pH mesurés peuvent être assez nettement inférieurs (placettes CHS41 et EPC08) ; ce résultat est amélioré si l'on prend le pH de la solution de l'horizon de sol imperméable calculé par PROFILE ;
- dans certains cas, les pH mesurés sont très supérieurs aux pH calculés par PROFILE (SP38, DOU71) ; la présence d'une autre formation géologique dans le bassin versant, ou d'une roche mère qui pourrait être altérée très profondément augmentant le temps de résidence des eaux ou bien encore la présence de minéraux traces non reconstitués par le calcul normatif peut expliquer cette différence.

En effet, pour la placette SP38, le profil a été effectué sur un recouvrement glaciaire, mais la majorité du bassin est constituée de micaschistes ; pour la placette DOU71, si l'on considère que la roche est altérée sur 1 mètre au moins, le pH calculé par PROFILE passe de 5,70 à 6,84 pour un pH mesuré de 7,05.

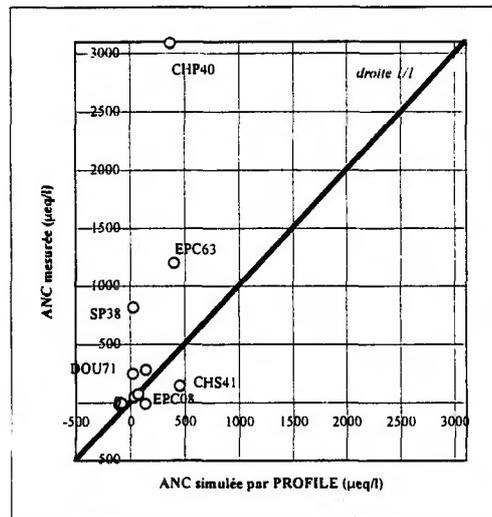


**Figure 84.** Relation entre le pH des eaux du ruisseau simulé par le modèle PROFILE et le pH mesuré dans les eaux du ruisseau du bassin versant correspondant pour les placettes CATAENAT étudiées.

En ce qui concerne l'ANC, les résultats sont moins probants au sens où, sur les placettes étudiées, aucune relation simple significative ne peut être établie entre ANC mesurée et ANC calculée par le modèle PROFILE (Fig. 85). Néanmoins, les points suivants peuvent être dégagés :

- les placettes aux ANC mesurées les plus élevées correspondent aux ANC calculées les plus élevées (CHP40 et EPC63) ; toutefois PROFILE sous-estime très nettement les valeurs correspondant à ces cas (d'un facteur 2 à 10),
- comme pour le pH, les ANC mesurées sont presque toujours supérieures aux ANC calculées par PROFILE, à l'exception des placettes CHS41 et EPC08 pour les raisons évoquées ci-dessus dans le cas du pH,
- enfin, les placettes aux ANC mesurées les plus faibles correspondent aux ANC simulées les plus faibles, ceci étant particulièrement vrai pour les placettes aux ANC comprises entre 50 et 100  $\mu\text{eq/l}$  ; 2 placettes font exception (SP38 et DOU71) pour les raisons évoquées dans le cas du pH.

En réalité, cette limite est inhérente au modèle PROFILE qui a été créé pour reconstituer des valeurs d'ANC de ruisseaux inférieures à 400 ou 500  $\mu\text{eq/l}$ .

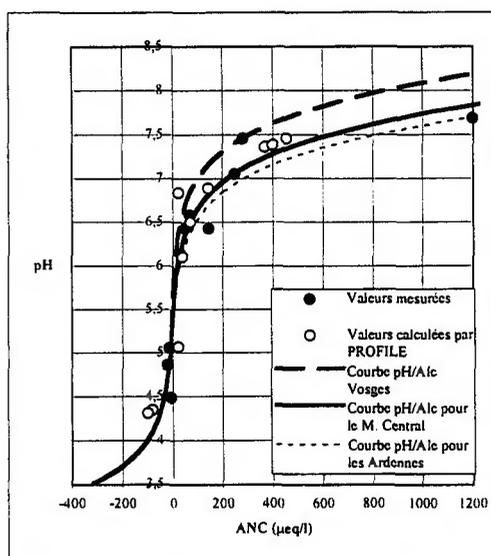


**Figure 85.** Relation entre l'ANC des eaux du ruisseau théorique simulée par le modèle PROFILE pour les placettes CATAENAT étudiées et l'ANC mesurée dans les eaux du ruisseau du bassin versant correspondant.

Bien qu'ils n'aient pas de valeur statistique, le nombre de sites étant trop faible pour valider ce type d'approche, les enseignements fondamentaux suivants sont à retenir :

- le pH et l'ANC, paramètres caractéristiques des eaux de surface, montrent une hiérarchie semblable entre les valeurs calculées par PROFILE et les valeurs mesurées à l'exutoire des bassins versants correspondant aux placettes CATAENAT étudiées,
- les écarts relatifs entre les valeurs observées et les valeurs estimées sont proches pour des valeurs de pH inférieures à 7,0 et des valeurs d'ANC comprises entre 0 et 150 µeq/l ; en dehors de ces valeurs, les ANC sont nettement sous-estimées par PROFILE, ces résultats correspondant en fait aux limites d'utilisation de ce modèle,
- la dynamique de circulation des eaux doit être considérée en particulier selon les caractéristiques de drainage des sols et la nature des diverses formations géologiques du bassin versant.

Enfin, la relation entre le pH et l'ANC pour les valeurs mesurées ainsi que pour les valeurs calculées par PROFILE, montre la cohérence des deux ensembles de valeurs (Fig. 86). Les valeurs modélisées ou mesurées, pour l'ensemble des placettes étudiées, semblent être plutôt en adéquation avec la courbe pH-alcalinité établie pour le Massif Central (chap.3). Ceci paraît probable compte tenu de la surface de ce massif (environ un sixième du territoire français), de sa position centrale et de situations de sensibilité vraisemblablement proches de la moyenne de ce qui peut être observé ailleurs en France.



**Figure 86.** Relation entre l'ANC et le pH des eaux du ruisseau théorique estimé par le modèle PROFILE pour les placettes CATAENAT étudiées et pour les mesures effectuées dans les eaux du ruisseau des bassins versants correspondants

Les résultats simulés par PROFILE pour les eaux de surface sur les sites de référence étudiés sont cohérents avec les mesures effectuées (chap.3). Ces calculs viennent ainsi renforcer la cohérence des résultats obtenus pour les valeurs d'altération. Le modèle PROFILE, conçu avant tout pour calculer les valeurs d'altération de sols issus de roches de type granitoïdes en place ou de moraines issues de ces roches, peut aussi être étendu à d'autres matériaux siliceux. Les résultats ci-dessus montrent bien une hiérarchie relative correcte des différentes situations considérées. En revanche, les valeurs absolues calculées par PROFILE montrent des écarts d'autant plus importants que l'on s'éloigne du domaine de validité de ce modèle.

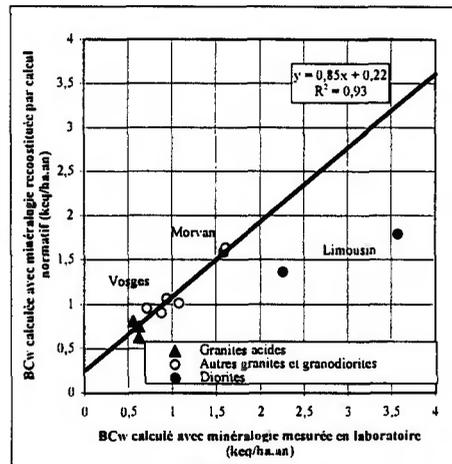
#### 4242. Comparaison avec quelques autres profils d'altération de la littérature

Comme nous l'avons déjà mentionné, la difficulté est en premier lieu de disposer d'analyses minéralogiques sur l'ensemble des horizons de sols, des arènes et des roches d'un même profil. Dans le but de présenter un spectre assez large d'altération potentielle, nous avons utilisé trois ensembles de données disponibles dans le massif des Vosges (Lelong et Souchier, 1970 ; Souchier et Lelong, 1970 ; Souchier, 1971), dans le Morvan et dans le Limousin (Dejou *et al.*, 1977).

Dans les Vosges, ce sont des sols podzolisés sur granites acides (Bramont, Brézouard et Kagenfels), des sols bruns acides ou bruns ocreux sur d'autres granites (granite fondamental, par exemple) ou granodiorites qui sont renseignés. Dans le Morvan, il s'agit de sols bruns acides sur les granites de St Léger et de la Pierre-qui-Vire. Enfin, dans le Limousin, il s'agit de sols bruns mésotrophes sur des diorites. Dans tous ces cas, des analyses chimiques totales des échantillons du profil et une reconstitution minéralogique ont été réalisées.

Nous avons donc calculé les valeurs d'altération avec le modèle PROFILE de deux façons : en utilisant directement la minéralogie disponible et en reconstituant la minéralogie par calcul normatif à partir de l'analyse chimique totale correspondante. Le résultat obtenu est présenté dans la figure 87. Deux enseignements sont issus de ce graphique :

- les deux valeurs d'altération obtenues sont bien corrélées entre elles dans le cas des granites pour des valeurs de moins de 2 keq/ha.an environ,
- en revanche, pour des roches fortement altérables telles que les diorites, les valeurs obtenues dans les deux cas divergent sensiblement ; ainsi, avec la minéralogie déterminée au laboratoire, les valeurs dépassent 2 keq/ha.an, ce qui n'est pas le cas pour la reconstitution par calcul normatif.



NB : la relation modélisée exclut les 2 points sur diorites du Limousin

**Figure 87.** Relation entre les valeurs d'altération obtenues selon la minéralogie déterminée au laboratoire et celles obtenues par calcul normatif pour différents granites des Vosges (Souchier, 1970), du Morvan (Dejou *et al.*, 1977) et des diorites du Limousin (Dejou *et al.*, 1977)

Cette relation montre les limites du calcul normatif. Une norme à chlorite-illite a été utilisée pour les sols et une norme à biotite-muscovite pour les arènes et les roches. Cette norme doit donc être adaptée à des cas où les minéraux sont sensiblement différents. C'est bien le cas des profils sur diorites qui comportent majoritairement des montmorillonites et des méta-halloysites. Toutefois, si la norme doit être révisée pour ces cas, les paramètres du modèle PROFILE sont également à aménager pour pouvoir notamment prendre en compte ces types de minéraux. Ceci n'est pas possible dans la version actuelle du modèle.

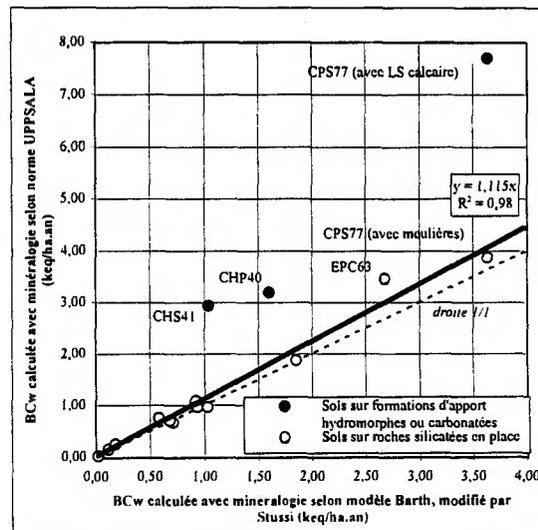
#### 4243. Comparaison de résultats obtenus avec d'autres normes

D'autres normes de reconstitution minéralogique ont été établies par différents auteurs, par exemple : CIPW (Cross *et al.*, 1902 ; Barker, 1983), UPPSALA (Melkerud *et al.*, 1992), NORMA (Räisänen *et al.*, 1995 ; Tarvainen, 1996). La norme CIPW, le modèle UPPSALA et la norme dérivée de celle de Barth que nous avons utilisées reposent toutes sur le même principe. Les analyses géochimiques totales de l'échantillon sont utilisées pour reconstituer une minéralogie globale. Toutefois, ce type de norme ne permet pas de distinguer les minéraux facilement altérables des minéraux plus résistants à l'altération.

En revanche, c'est le cas de NORMA qui permet d'obtenir une phase à minéraux solubles et une phase à minéraux peu solubles. Cependant cette norme nécessite de disposer de l'analyse de Zr et Ba. Actuellement, le modèle PROFILE ne permet pas cette distinction.

C'est aussi pour préciser l'influence de cette distinction que la minéralogie des profils déterminée dans les Vosges a été utilisée (voir § précédent). En effet, Souchier et Lelong (1970) ont déterminé au laboratoire par extractions successives les différentes phases minéralogiques de chacun des échantillons de sols, d'arènes et de roches. Les résultats ont distingué successivement : le quartz, les feldspaths potassiques, les plagioclases sodiques et potassiques, les minéraux ferro-magnésiens, des minéraux primaires semi-altérables (dits insolubles), des minéraux primaires fortement altérables (dits solubilisables), les minéraux argileux (Souchier et Lelong, 1970). Pour les profils de sols vosgiens, nous avons constaté que cette méthode de détermination minéralogique quantitative n'introduisait pas de différences significatives avec le calcul de norme utilisé ici.

Afin de tester l'influence des méthodes de détermination minéralogique quantitative sur l'ordre de grandeur des valeurs d'altération obtenues par le modèle PROFILE, nous avons comparé les valeurs calculées précédemment avec celles obtenues d'après la minéralogie établie à partir du modèle UPPSALA. Cette norme, du même type que celle utilisée pour nos calculs, permet une reconstitution de la minéralogie globale d'un échantillon donné. Le résultat obtenu est présenté dans la figure 88.



**Figure 88.** Relation entre les valeurs d'altération obtenues par le modèle PROFILE à partir des minéralogies établies par calcul normatif selon le modèle UPPSALA et selon le modèle de Barth (1960, modifié par Stussi) pour les placettes CATAENAT sélectionnées

Plusieurs remarques peuvent être déduites de cette figure :

- les deux modèles de normes ne montrent pas de différences entre les calculs normatifs des taux d'altération pour des sols issus de formations géologiques silicatées en place, essentiellement des sites de montagne pour les placettes étudiées ici. En particulier, pour ce type de stations, les résultats obtenus sont quasiment identiques lorsque les valeurs d'altération calculées sont inférieures à 2 keq/ha.an, tous les points s'alignant à peu près sur la droite 1/1,
- des valeurs plus élevées sont obtenues à partir de la norme UPPSALA pour les sols issus de formations géologiques d'apport alluvial ou éolien, respectivement hydromorphes ou carbonatées, soit les sites de plaine étudiés (CHS41, CHP40, CPS77),
- en outre, au-delà de 2 keq/ha.an, les valeurs d'altération calculées à partir de la norme UPPSALA sont toujours sensiblement plus fortes que celles établies à partir de la norme de Barth-Stussi.

Cette comparaison montre bien l'importance de la détermination minéralogique quantitative dans le modèle PROFILE. La norme UPPSALA, initialement mise en oeuvre pour les sols du bouclier scandinave (Olsson et Melkerud, 1990), s'applique bien à des milieux analogues. Par extension, elle peut aussi s'appliquer à des situations comparables du territoire français. La norme de Barth, adaptée par Stussi en référence à différents types de matériaux silicatés du territoire français, semble posséder un domaine d'application plus étendu. Toutefois, des tests doivent encore être réalisés sur davantage de sols alluviaux hydromorphes non calcaires. Enfin, cette norme révèle encore des approximations lorsqu'il s'agit de calculer des valeurs d'altération pour des roches silicatées très basiques ou des matériaux calcaires. Cependant, ceci ne présente pas un inconvénient majeur dans notre problématique, car ces cas spécifiques sortent du domaine de sensibilité aux charges critiques d'acidité, c'est-à-dire pour des valeurs de taux d'altération supérieures à 2 keq/ha.an.

Enfin, le modèle PROFILE permet une approche des valeurs d'altération qui correspond à des flux de cations annuels. En effet, pour des échantillons possédant une valeur d'altération de 1 keq/ha.an par exemple, on ne peut établir les vitesses relatives de l'altération au cours de l'année. Cet aspect saisonnier dynamique n'est pour l'instant pas pris en compte dans les modèles existants.

#### 4244. Intérêt, qualité et limites des résultats obtenus

Ces résultats, qui concernent différentes situations du territoire national, vont permettre de calculer

les charges critiques d'acidité avec des données détaillées, notamment sur des paramètres dont l'acquisition reste peu courante en pédologie. En outre, et surtout, les grandes classes de sols du territoire français sont couvertes par cette approche. En effet, les autres placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT non étudiées ici peuvent facilement être classées en référence à ces cas types comme non ou peu sensibles aux dépôts atmosphériques acides pour 5 d'entre elles (PM85, PM17, SP11, SP05, HET64) et trois autres comme sensibles, voire très sensibles (PS67, HET54, CHP59). Enfin, les sols lessivés hydromorphes sur limons désaturés ont été introduits dans le classement, ce qui n'avait pas été réalisé jusqu'à présent, faute de références suffisantes à leur sujet (Party *et al.*, 1994). A ce stade, certaines classes de sols assez importantes (bien qu'elles soient plus marginales sur le territoire français) ne sont pas encore prise en compte : sols alluviaux, sols fersiallitiques, sols andiques, sols vertiques, sols salés.

Ainsi, hormis ces cas particuliers, il est désormais possible d'attribuer des valeurs d'altération, avec des écarts relativement précis, aux écosystèmes naturels terrestres du territoire français si l'on connaît leur matériau géologique, avec une analyse géochimique totale représentative, et leur type pédogénétique, assorti d'un profil type.

Pour prolonger ce travail, deux voies restent à explorer :

- les relations entre "sols et eaux de surface", pour en déduire la qualité chimique des eaux dans les lieux du territoire où l'on ne dispose d'aucune donnée sur celles-ci,
- la mise en relation des données d'altération obtenues sur les sols avec des paramètres d'acquisition plus courante en pédologie pour fiabiliser les extrapolations cartographiques.

La première voie a été prospectée en partie sur la base des paramètres pH et ANC des 12 placettes CATAENAT étudiées (voir § 4241). L'étude des relations "sols/eaux de surface" sera détaillée à l'issue du calcul des charges critiques (chap.5). Ainsi, la déduction de la sensibilité à l'acidification des eaux de surface à partir des données obtenues sur les sols paraît possible. Par ailleurs, il a été montré récemment qu'une démarche inverse, c'est-à-dire déduire la pédogénèse dominante sur un bassin versant à partir de données chimiques des eaux de surface drainantes étudiée depuis longtemps par Tardy (1969), Sarazin (1979) et Meybeck (1986) notamment, était possible par modélisation cartographique (Thomas, 1998).

Il sera ainsi intéressant d'analyser par la suite le cas des sols lessivés sur limons qui présentent des charges critiques *a priori* assez différentes pour les eaux de surface et pour les sols forestiers. En effet, dans certains de ces cas, l'absence de recharge cationique par les formations superficielles sous-jacentes peut être supposée, du fait d'une circulation préférentielle des eaux à la surface de l'horizon lessivé BT peu perméable.

La seconde voie prospectée vise à valider, chiffres à l'appui, l'estimation initiale de la représentativité des sites retenus vis-à-vis des principales conditions environnementales du territoire français. En effet, pour l'obtention de résultats plus élaborés, plusieurs solutions sont envisageables, par exemple :

- l'acquisition des compositions minéralogiques est plus rapide et plus proche de la réalité par l'analyse d'image sur lame mince ou, plus simplement encore, sur échantillons bruts,
- l'élaboration de normes par calcul matriciel faisant intervenir plusieurs minéraux de référence simultanément, en distinguant leur solubilité, est l'alternative, à terme, des calculs de normes globaux faisant référence à un minéral unique tel que ceux que nous avons utilisés ici,
- l'acquisition de références sur stations et bassins versants est à augmenter pour des analyses statistiques par grands groupes de milieux environnementaux ; dans un premier temps, il faudrait acquérir des données sur deux ou trois sites analogues pour les principaux types de milieu et combler les lacunes pour les autres au moins sur un site (sols alluviaux, sols fersiallitiques et sols andiques, en particulier),
- enfin, les modèles de calcul d'altération doivent être améliorés en fonction des résultats observés sur ces sites de référence, en particulier par confrontation avec d'autres modes de calculs pour vérifier leur cohérence (par exemple bilans et modélisations de différents types - hydrochimiques, bilans isotitanes... - sur bassins versants).

Concernant la géochimie et la minéralogie des roches et des sols, une recherche et une compilation des données existantes (composition chimique totale, composition minéralogique, composition chimique des minéraux, diffraction aux rayons X) a été entreprise pour l'ensemble du territoire français (base de données charges critiques CGS/CNRS en cours d'élaboration, Badeau *et al.*, 1997 ; Kreyer *et al.*, 1998;

Ertz *et al.*, 1999). Pour la succession sol-altérite-roche, leur nombre sera en tout état de cause limité. Par ailleurs, les techniques et les coûts analytiques à mettre oeuvre ne permettront pas d'avoir recours à de telles analyses de façon exhaustive. De ce fait, nous avons examiné les relations existant entre les taux d'altération et les paramètres analytiques les plus fréquemment déterminés sur les profils pédologiques.

### 43. EXTRAPOLATION DES RESULTATS AU TERRITOIRE FRANÇAIS

#### 431. Hypothèses retenues

Compte tenu des valeurs d'altération obtenues pour les profils régionaux étudiés, nous avons voulu vérifier que les ordres de grandeur pouvaient s'appliquer aux types de sol forestiers français les plus fréquents. Pour cela, nous disposons actuellement, à l'échelle nationale, des 102 profils du réseau RENECOFOR. Nous pourrions aussi considérer ultérieurement les 540 profils du réseau CEE (Badeau et Landmann, 1996 ; Badeau, 1999, à paraître) qui permettront des comparaisons inter-régionales, ainsi que les nombreux profils disponibles dans les catalogues de stations forestières pour apprécier les variabilités intra-régionales.

L'intérêt d'une telle démarche est évident vis-à-vis de la trentaine d'associations formations géologiques - sols du territoire français (Tab. 28). Cela peut permettre d'une part, d'associer plusieurs valeurs d'altération à chaque ensemble pédo-géologique, de pouvoir raisonner en termes statistiques et non plus sur un cas type et d'autre part, d'affecter par extrapolation du modèle des taux d'altération à des sites non encore renseignés par les techniques utilisées précédemment. Toutefois, la démarche qui suit est encore fragile, même si elle montre des résultats probants, car elle repose sur un nombre limité de points analysés en détail (environ une vingtaine). Pour consolider cette première approche, nous considérons qu'il faut au strict minimum trois profils par grand cas type, soit un total de près de 100 profils, avec une répartition géographique homogène sur le territoire français.

Pour cela, nous avons émis l'hypothèse simplifiée suivante : "le résultat de l'altération équivaut à la production de minéraux secondaires (les argiles) à partir de minéraux primaires et à la libération d'un stock net d'éléments minéraux, principalement des cations basiques".

La caractérisation d'un profil pédologique passe alors par le choix raisonné d'un site, la description des paramètres externes et internes au sol et le plus souvent le prélèvement d'échantillons de sols pour analyse au laboratoire. Par défaut, le programme d'analyses très souvent réalisé sur ces échantillons est le suivant : granulométrie 5 fractions (argiles < 2µm, limons fins 2-20 µm, limons grossiers 20-50 µm, sables fins 50-200 µm, sables grossiers 200-2.000µm) et refus à 2 mm, C, N, pHeau, pH KCl, CEC, cations échangeables Ca, Mg, K, Na, avec calcul de S (Ca+Mg+K+Na) et de S/T (T = CEC), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCO<sub>3</sub> total le cas échéant. En matière forestière, s'y ajoute souvent Al<sup>+++</sup> échangeable (plus rarement H<sup>+</sup> et Mn<sup>++</sup> échangeables), permettant le calcul de l'acidité d'échange (= T - S) et Al libre et Fe libre, en vue d'apprécier notamment l'intensité de la podzolisation. Toutes ces analyses sont disponibles pour trois horizons de sols de chaque placette du réseau RENECOFOR. Nous avons donc décidé de tester les relations entre les valeurs d'altération calculées précédemment par le modèle PROFILE et les taux d'argile et de cations échangeables pour chaque profil étudié.

#### 432. Description des relations obtenues

En premier lieu, nous avons testé pour les trois niveaux analysés dans les profils RENECOFOR (0-10 cm, 10-20 cm et 20-40 cm) la relation existant entre les valeurs d'altération calculées par PROFILE, BC<sub>w</sub> (en keq/ha.an) et la somme des cations basiques S (en meq/100g) (Fig. 89). Les relations obtenues montrent logiquement une meilleure corrélation entre BC<sub>w</sub> et S avec la profondeur de l'échantillon. On obtient ainsi respectivement :

$$\text{Profondeur 00-10 cm : } BC_w = 0,36 \times S_{00-10} \quad (n = 12, R^2 = 0,22) \quad (84)$$

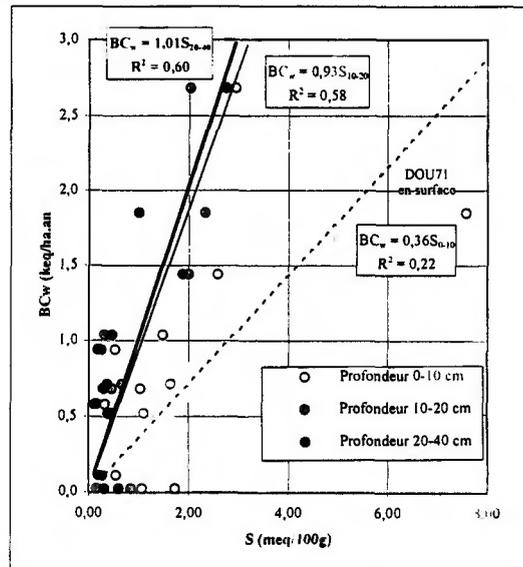
$$\text{Profondeur 10-20 cm : } BC_w = 0,93 \times S_{10-20} \quad (n = 12, R^2 = 0,58) \quad (85)$$

$$\text{Profondeur 20-40 cm : } BC_w = 1,01 \times S_{20-40} \quad (n = 12, R^2 = 0,60) \quad (86)$$

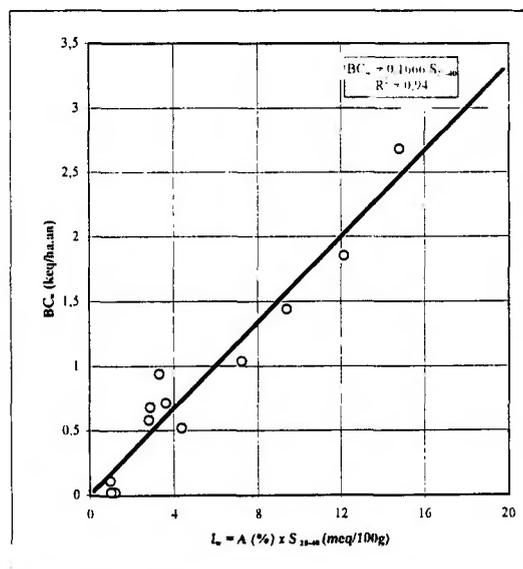
En effet, les deux premières profondeurs, et en particulier la première, incluent souvent un taux de matière organique important qui contribue sans doute à masquer la relation observée. La profondeur 0-

10 cm correspond à un prélèvement d'horizon A, AE ou AB dans 100 % des cas, la profondeur 10-20 cm à ces mêmes horizons dans 45 % des cas et la profondeur 20-40 cm dans 10 % des cas. En revanche, les horizons B, BE ou BC concernent 75 %, 40 % et 0% des cas pour les profondeurs 20-40 cm, 10-20 cm et 0-10 cm respectivement. En vue d'améliorer la relation observée ci-dessus, nous avons pondéré la somme des cations mesurée par les teneurs en argile des échantillons correspondant pour la profondeur 20-40 cm. La relation observée s'avère de ce fait bien plus significative (Fig. 90), soit :

$$\text{Profondeur 20-40 cm : } BC_w = 0,1666 \times (A \cdot S_{20-40}) \quad (n = 12, R^2 = 0,94) \quad (87)$$



**Figure 89.** Relations entre les taux d'altération ( $BC_w$ ) calculés par PROFILE et la somme des cations échangeables mesurées selon trois profondeurs pour 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)



**Figure 90.** Relation entre les taux d'altération ( $BC_w$ ) calculés par PROFILE et la somme des cations échangeables pondérée par le taux d'argile mesurés à la profondeur 20-40 cm pour 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

Compte tenu de la relation significative obtenue, cette relation empirique peut s'appliquer aux profils pédologiques pour lesquels les taux d'argiles et de cations échangeables sont couramment mesurés. A défaut de pouvoir tester cette relation sur un plus grand nombre de cas où les taux d'altération auraient été mesurés ou calculés, nous l'avons appliquée à toutes les placettes du réseau RENECOFOR en vue d'apprécier la vraisemblance des résultats obtenus.

## 433. Contrôle de vraisemblance et discussion

Après application de la relation définie ci-dessus (Fig.90) sur les 102 placettes du réseau RENECOFOR, les résultats obtenus ont été répertoriés selon les classes de matériaux et de sols des types les plus altérables aux moins altérables dans le tableau 36.

**Tableau 36** - Valeurs de  $BC_w$  calculées pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et regroupées par grands types de formations géo-pédologiques ; médiane et 5ème percentile

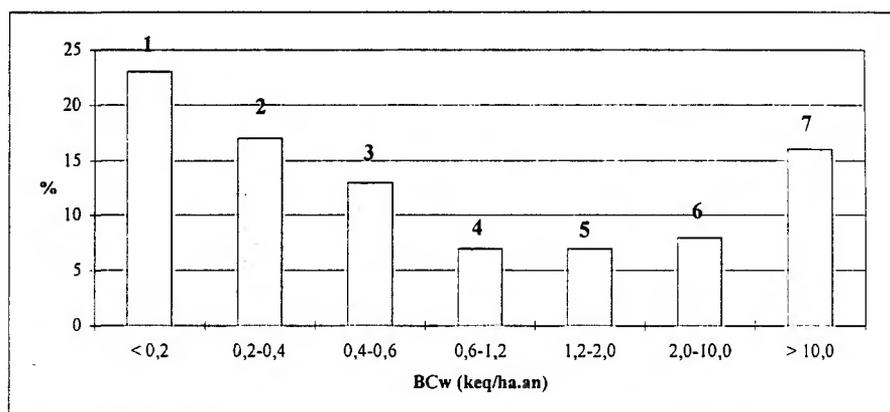
<i>Formations géo-pédologiques</i>		<i>n</i>	<i>5e percentile</i>	<i>Médiane</i>	<i>95e percentile</i>
<b>IA- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles.</b>		<b>2</b>			
<b>1</b>	Dunes (calcaire du Crétacé)	2	0,40	0,50	0,60
<b>2</b>	Alluvions récentes et anciennes (à envt général calcaire)	0	<i>10,00</i>	<i>12,00</i>	<i>15,00</i>
<b>3</b>	Conglomérat, ± argileux (Oligocène, Eocène moy. et sup.)	0	<i>2,00</i>	<i>10,00</i>	<i>30,00</i>
<b>4</b>	Loess (calcaire)	0	<i>10,00</i>	<i>12,00</i>	<i>15,00</i>
<b>IB- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles. acides</b>		<b>35</b>			
<b>5</b>	Dunes (du Miocène et du Pliocène, acides)	1			
<b>6</b>	Sables du Pliocène, de l'Eocène et du Crétacé inférieur	5			
<b>7</b>	Sables des Landes	2			
<b>8</b>	Sables et grès de l'Oligocène (type Fontainebleau)	2			
	<i>Sous-total (5 à 8)</i>	<i>10</i>	0,03	0,07	0,20
<b>9</b>	Formations à silex (Eocène, sableuses)	3	0,10	0,35	0,50
<b>10</b>	Formations à silex (Eocène, à sables sur argile)	4	0,50	0,60	2,00
<b>11</b>	Formations à silex (Miocène, à limons sur argile)	7	1,20	3,00	12,00
<b>12</b>	Lehms et limons des plateaux (acides)	3	<i>(2,00)</i>	8,00	12,00
<b>13</b>	Alluvions anciennes (acides)	4	1,00	1,20	2,50
<b>14</b>	Terrasses glaciaires et Villafranchiennes (plaine)	1	<i>(1,00)</i>	1,20	?
<b>15</b>	Formations glaciaires (acides, montagne)	2	<i>0,50</i>	<i>1,20</i>	<i>2,00</i>
<b>16</b>	Alluvions récentes (à envt général acide)	1	<i>(1,00)</i>	1,50	?
<b>IIA LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, calcaires</b>		<b>25</b>			
<b>17</b>	Calcaires et craies du Crétacé supérieur	0	<i>30,00</i>	<i>140,00</i>	<i>250,00</i>
<b>18</b>	Calcaires durs du Jurassique	13	30,00	140,00	250,00
<b>19</b>	Marnes, calcaires et argiles du Trias supérieur et moyen	8	10,00	120,00	220,00
<b>20</b>	Flysch (de type calschistes ou calshales) et schistes lustrés	4	2,00	10,00	30,00
<b>IIB LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, acides</b>		<b>21</b>			
<b>21</b>	Schistes (du Permien à l'Ordovicien)	0	?	?	?
<b>22</b>	Schistes, phyllades et quartzites du Briovérien et du Cambrien	8	0,35	0,60	0,80
<b>23</b>	Grès siliceux (Grès vosgien du Trias inf. et de l'Ordovicien)	6	0,03	0,17	0,21
<b>24</b>	Grès argileux (Trias inférieur)	7	0,50	1,20	5,50
<b>III- LES FORMATIONS METAMORPHIQUES</b>		<b>17</b>			
<b>25</b>	Micaschistes	3	1,00	1,50	2,00
<b>26</b>	Gneiss et migmatites	6	0,35	0,70	1,30
<b>27</b>	Granites à biotites (acides)	1	0,15	0,40	0,80
<b>28</b>	Granites autres	5	0,25	0,50	1,00
<b>29</b>	Granodiorites, diorites, gabbros, péridotites et amphiboles	2	5,00	8,00	10,00
<b>IV- LES FORMATIONS VOLCANIQUES</b>		<b>2</b>			
<b>30</b>	Rhyolites et tufs	0	<i>0,35</i>	<i>0,70</i>	<i>1,30</i>
<b>31</b>	Basaltes, andésites, labradorites, phonolites, dolérites, diabases...	2	2,00	3,00	5,00

chiffres en italique : pas de placettes RENECOFOR, estimation d'après les autres groupes analogues du tableau

Ce classement propose des valeurs de taux d'altération qui semblent très vraisemblables. En particulier, pour les groupes suivants (Fig. 91) :

1. les sables purs dunaires (Miocène, Pliocène, Eocène, Crétacé inférieur) dont ceux des Landes, les sables et grès de l'Oligocène (type Fontainebleau) et les grès siliceux vosgiens avec une valeur médiane d'altération de 0,07-0,17 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 0,03 keq/ha.an),
2. les granites acides et les sables purs des formations à silex avec une valeur médiane d'altération de 0,35-0,40 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 0,10-0,15 keq/ha.an),

3. les granites (excepté les granites acides), les schistes, phyllades et quartzites du Briovérien et du Cambrien avec une valeur médiane d'altération de 0,50-0,60 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 0,30 keq/ha.an),
4. les gneiss, les migmatites, les formations volcaniques acides (rhyolites et tufs), les sables sur argile des formations à silex avec une valeur médiane d'altération de 0,60-0,70 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 0,30-0,50 keq/ha.an),
5. les micaschistes, les schistes, les grès argileux, la plupart des alluvions anciennes et récentes acides avec une valeur médiane d'altération d'environ 1,20-1,50 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 0,50 à 1,00 keq/ha.an dans certains cas),
6. les formations volcaniques (basaltes, andésites, labradorites, phonolites, dolérites, diabases...), les roches métamorphiques basiques (granodiorites, diorites, gabbros, péridotites et amphiboles), ainsi que les lehms et les limons sur argile des formations à silex avec une valeur médiane d'altération de 3,00 à 8,00 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile de 1,20 à 2,00 keq/ha.an dans certains cas),
7. toutes les formations calcaires meubles ou dures avec une valeur médiane d'altération toujours supérieure à 10,00 keq/ha.an (valeur du 5ème percentile à 2 keq/ha.an pour le conglomérat de l'Oligocène et certains Flyschs).



1 à 7 : classes des flux d'altération

**Figure 91.** Répartition des valeurs d'altération simulées pour 102 placettes du réseau RENECOFOR selon 7 classes de flux

Le classement proposé dans le tableau 36 confirme le premier classement de sensibilité aux dépôts acides réalisé dans les Vosges (Party *et al.*, 1993, 1994), puis dans les Ardennes dès 1993-1994 (Party *et al.*, 1996). Il permet d'étendre et d'affiner le classement obtenu à partir des 12 placettes du réseau CATAENAT.

Si l'on compare les valeurs d'altération calculées avec PROFILE sur les 12 placettes étudiées et celles estimées sur l'ensemble des placettes du réseau RENECOFOR (Tab. 37), on constate que les placettes étudiées sur les formations sédimentaires dures acides, métamorphiques et volcaniques présentent des valeurs de  $BC_w$  plutôt proches des valeurs médianes observées sur l'ensemble des 102 placettes. En revanche, les placettes étudiées sur les formations sédimentaires meubles acides présentent des valeurs de  $BC_w$  proches du 5ème percentile.

**Tableau 37** - Comparaison entre les valeurs de  $BC_w$  estimées à partir de l'équation (87) pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et celles calculées par le modèle PROFILE pour les 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées (chiffres en keq/ha.an)

<i>Placettes RENECOFOR</i>		<i>BC<sub>w</sub> - 5e percent.</i>	<i>BC<sub>w</sub> - Médiane</i>	<i>Placettes étudiées</i>	<i>BC<sub>w</sub> placettes</i>
<b>IA- FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles. calcaires</b>					
1	PM17, PM85	0,40	0,50	-	-
2	-	10,00	12,00	-	-
3	-	2,00	10,00	-	-
4	-	10,00	12,00	-	-
<b>IB- FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles. acides</b>					
5	PM40a			-	-
6	CHP49, CHS86, PL41, PS67a, PS89			-	-
7	PM40b, PM40c			PM40c	0,02
8	CPS77, PS78			CPS77	0,02
	<i>Ensemble</i>	0,03	0,07		
9	PM72, PS44, PS76	0,10	0,35	-	-
10	CHS18, CHS60, PS41, PS45	0,50	0,60	-	-
11	CHS21, CHS27, CHS41, CHS58, CHS61, CHS72, HET76	1,20	3,00	CHS41	1,04
12	CHP59, CHS10, HET02	(2,00)	8,00	-	-
13	CHP65, CHS01, DOU65, HET54a	1,00	1,20	-	-
14	CHS68	(1,00)	1,20	-	-
15	EPC73, SP38	0,50	1,20	SP38	0,52
16	CHP40	(1,00)	1,50	CHP40	1,44
<b>IIA FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures. calcaires</b>					
17	-	30,00	140,00	-	-
18	EPC39a, EPC39b, HET04, HET21, HET25, HET26, HET52, HET54b, HET60, MEL05, SP25, SP26, SP39	30,00	140,00	-	-
19	CHP10, CHP18, CHP55, CHP70, CHP71, CHS88, SP05, SP11	10,00	120,00	-	-
20	DOU34, EPC74, HET64, HET65	2,00	10,00	-	-
<b>IIIB FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures. acides</b>					
21	-	?	?	-	-
22	CHS35, EPC08, HET09, HET14, HET30, PS35, PS61, SP09	0,35	0,60	EPC08, HET30	0,58 - 0,71
23	CHS57b, CPS67, DOU61, PS67b, PS88, SP57	0,03	0,17	SP57	0,11
24	CHS03, CHS51, CHS57a, CHS81, HET55, HET88, PS04	0,50	1,20	-	-
<b>III- FORMATIONS METAMORPHIQUES</b>					
25	HET03, PS15, PS63	1,00	1,50	-	-
26	DOU69, EPC34, EPC81, HET29, SP07, SP63	0,35	0,70	-	-
27	EPC71	0,15	0,40	Aubure	0,39
28	DOU23, DOU71, EPC87, EPC88, HET81	0,25	0,50	DOU71	0,68 - 0,94
29	PL20, PM20	5,00	8,00	-	-
<b>IV- FORMATIONS VOLCANIQUES</b>					
30	-	0,35	0,70	-	-
31	EPC63, SP68	2,00	3,00	EPC63, SP68	2,68 - 1,85

Ainsi, les valeurs d'altération obtenues pour les 7 classes déduites des estimations réalisées dans les Vosges et les Ardennes et des calculs réalisés sur 12 placettes du réseau CATAENAT (Tab. 38) sont très proches des valeurs d'altération établies sur l'ensemble des placettes du réseau RENECOFOR.

**Tableau 38** - Classes des taux d'altération selon les estimations réalisées dans les Vosges, les Ardennes et pour les 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées et celles déduites des 102 placettes du réseau RENECOFOR

<i>Types de formations</i>		<i>Classes initiales (kea/ha.an)</i>	<i>Classes RENECOFOR* (kea/ha.an)</i>
1	Sables purs et grès	0,0-0,2	0,07-0,17 (0,03)
2	Granites acides, sables (form. à silice)	0,2-0,4	0,35-0,40 (0,10-0,15)
3	Granites, schistes (Cambrien), quartzites	0,4-0,6	0,50-0,60 (0,30)
4	Gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (S/A de form. à silice)	0,6-1,0	0,60-0,70 (0,30-0,50)
5	Micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides (all.)	1,0-1,6	1,20-1,50 (0,50-1,00)
6	Basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros	1,6->2,0	3,00-8,00 (1,20-2,00)
7	Calcaires (tout type)	2,0->5,0	≥ 10,00 (2,00)

\* entre parenthèses, les valeurs du 5ème percentile

\* entre parenthèses, les valeurs du 5ème percentile

Les données acquises et leur analyse montrent donc que l'étude du fonctionnement pédogéochimique d'écosystèmes variés pris comme références (quinze analysés ici dans le détail) permet une extrapolation à des ensembles similaires plus vastes. Toutefois, trois conditions complémentaires sont requises :

- disposer de données détaillées sur les écosystèmes dans chacun des sites de référence,
- disposer d'un réseau de placettes pour lesquelles un nombre limité de paramètres pédogéologiques simples sont connus, en vue de rattacher ces placettes aux sites de référence et d'assurer ainsi la validité au niveau du territoire national,
- disposer de données ponctuelles en nombre suffisant pour assurer un contrôle statistique fiable de toute extrapolation spatiale effectuée à partir des couvertures cartographiques existantes.

Ces trois conditions nous paraissent indissociables et doivent être remplies à 3 ou 4 échelles successives : au niveau de la station (parcelle) et du petit bassin versant (échelle 1/10 000 à 1/25 000), au niveau de massifs "tests" (1/100 000 à 1/250 000), et enfin au niveau de l'ensemble du territoire français (1/1 000 000 à 1/5 000 000). Ceci permet d'une part d'assurer une meilleure compréhension du fonctionnement des écosystèmes au niveau stationnel, et d'autre part d'optimiser la réduction d'information et les acquisitions de données à réaliser lors des transferts d'échelle.

La première condition définie ci-dessus paraît remplie pour le niveau stationnel. Elle l'est moins à l'échelle du bassin versant en France pour les écosystèmes naturels terrestres.

La figure 31 p. 62 (chap.2) présente l'état de validité de la seconde condition sur l'ensemble du territoire français pour les deux réseaux RENECOFOR et CEE uniquement (642 placettes au total). Elle montre que, vis-à-vis des charges critiques d'acidité, environ 250 de ces placettes présentent une sensibilité probable à l'acidification (sur la base d'un  $pH_{eau}$  des sols forestiers  $< 5,5$  et d'un taux de saturation S/T  $< 50$  % en surface).

La troisième condition nécessite pour être mise en oeuvre de disposer de couvertures cartographiques numériques en adéquation avec les échelles de représentation visées.

C'est sur ces principes de base intégrant la compréhension des mécanismes sur site et la cartographie, validée statistiquement à partir de données fiables, que doivent reposer les extrapolations cartographiques. C'est dans cet esprit que nous avons présenté les résultats acquis sur les sols et sur les eaux des quelques placettes sélectionnées du réseau RENECOFOR, avec un double objectif :

- classer les écosystèmes du territoire français selon leur sensibilité aux dépôts atmosphériques acides,
- déterminer des valeurs seuils de ces dépôts à ne pas dépasser.

## CONCLUSIONS

Pour l'essentiel du territoire français, les données précises permettant les calculs de charges critiques, en particulier les valeurs d'altération pour les roches, les arènes et les sols restent ponctuelles.

L'objectif de ce travail était donc de définir des sites de référence pour établir les taux d'altération des sols nécessaires pour le calcul des charges critiques d'acidité. 10 bassins versants de référence comportant 25 profils de sols ont été définis dans les Vosges et 12 profils de sols des placettes du sous-réseau CATAENAT du réseau RENECOFOR ont été sélectionnés. Pour répondre à cet objectif, les données déjà acquises sur ces sites ont été complétées, après rééchantillonnage, de déterminations chimiques et minéralogiques des roches, des altérites et des sols pour le calcul des valeurs d'altération. La composition chimique des eaux de surface drainant les bassins versants associés a aussi été déterminée de façon à tracer l'évolution géochimique des eaux circulant dans les écosystèmes étudiés et permettre un contrôle des valeurs obtenues pour les sols. Trois ensembles de résultats ont été acquis :

1. Le choix des placettes a été réalisé pour assurer une représentativité des principaux écosystèmes français sensibles à l'acidification. Cette représentativité a été assurée en prenant en compte l'analyse des précipitations hors couvert, des pluviollessivats et des solutions de sols à 20 et 70 cm de profondeur issue du chapitre 1, selon l'éloignement des côtes, selon le type de roche et le type de sol et enfin, selon le type de peuplement forestier et de la formation végétale en présence. Vis-à-vis des sensibilités à l'acidification, 12 placettes de niveau 2 et 3 ont été retenues selon une gamme de pH de solutions de sols ( $< 5,0$  ;  $5,0-5,5$  ;  $5,5-6,5$ ) correspondant à un pouvoir tampon plus ou moins efficace. La plupart des grandes familles de sols du territoire français ont été représentées : sables purs (Pliocène), grès siliceux, granites  $\pm$  acides et sols podzolisés, granites alcalins, micaschistes, schistes et sols bruns acides à

ocreux, limons siliceux et sols lessivés hydromorphes, roches volcaniques basiques et sols bruns ± saturés, roches carbonatées et sols bruns calciques à calcaires. Les familles de sols non représentées sont *a priori* plus marginales : sols fersiallitiques, andiques, vertiques ou salés. Enfin, les types de peuplements forestiers les plus importants ont été pris en compte : chênes sessile et pédonculé, hêtre, sapin, épicéa, douglas, pin maritime, à l'exception du pin sylvestre non représenté pour un défaut de représentativité de ses placettes sur d'autres paramètres de sélection (pollution atmosphérique locale importante, représentativité des sols).

2. Des valeurs d'altération ont été calculées à partir d'analyses géochimiques totales des profils de sols des placettes. La minéralogie de chaque échantillon a été reconstituée à l'aide d'une mésonorme, puis le modèle PROFILE a été utilisé. Les valeurs obtenues ont été validées à partir de la chimie des ruisseaux ; **les valeurs de pH et d'ANC simulées par PROFILE pour chacune des placettes montrent une bonne adéquation à la courbe pH-Alcalinité modélisée pour le Massif Central.** La comparaison sur des profils existants des Vosges et du Massif Central dont l'altération a été mesurée au laboratoire montre aussi la cohérence de la méthode utilisée. Cependant, les résultats obtenus sur diorites par exemple sont sous-estimés, car leur minéralogie est très différente des autres types de roches cristallines. Ceci indique l'importance du choix des minéraux de référence dans le calcul normatif initial. Enfin, la comparaison des résultats à l'issue d'une modélisation utilisant une autre norme montre la meilleure adéquation aux conditions environnementales du territoire français de la norme utilisée dans notre travail.

3. Ces valeurs d'altération calculées à partir d'analyses géochimiques totales des profils de sols des placettes ont été mises en relation avec les taux d'argile et la somme des cations des horizons profonds de ces profils (B et BC). Ceci a permis de valider les valeurs obtenues sur la totalité du réseau RENECOFOR, soit 102 placettes. Les valeurs obtenues (en keq/ha.an) à l'échelle du territoire sont les suivantes (entre parenthèse, les valeurs du 5ème percentile) :

1. sables purs et grès : 0,07-0,17 (0,03)
2. granites acides, sables des formations à silex : 0,35-0,40 (0,10-0,15)
3. granites, schistes du Cambrien et quartzites : 0,50-0,60 (0,30)
4. gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (sables sur argiles des formations à silex) : 0,60-0,70 (0,30-0,50)
5. micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides alluviaux : 1,20-1,50 (0,50-1,00)
6. basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros : 3,00-8,00 (1,20-2,00)
7. calcaires (tout type) : ≥ 10,00 (2,00)

Les valeurs avancées ont été affinées et sont ainsi validées à l'échelle du territoire français. L'extrapolation cartographique de ces valeurs pour le calcul des charges critiques peut être maintenant réalisée de manière plus fiable et plus précise.

# Chapitre 5

## APPLICATION AU CALCUL DES CHARGES CRITIQUES D'ACIDITE EN FRANCE

<i>Résumé</i>	168
<i>51. Méthodes de calcul des charges critiques d'acidité</i>	169
511. Bref rappel des méthodes	169
512. Méthode de calcul pour les eaux de surface (SSWC)	169
513. Méthode de calcul pour les sols forestiers (SSMB)	170
514. Méthode de calcul pour évaluer les excès d'apports atmosphériques ("exceedance")	171
<i>52. Résultats des calculs pour les eaux de surface et les sols forestiers</i>	172
521. Préalables au calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	172
5211. Le drainage annuel Q	
5212. Le rapport Al/BC ( $R_{sm}$ ) dans les solutions de sols	
5213. Les dépôts atmosphériques (BCd) et les prélèvements par la biomasse (BCu)	
522. Calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface	177
523. Calcul des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers	184
524. Comparaison avec les apports atmosphériques acides (" exceedance ")	188
5241. <i>Exceedance</i> pour les eaux de surface	
5242. <i>Exceedance</i> pour les sols forestiers	
<i>53. Spatialisation géographique des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers</i>	197
531. Cartes et modèle cartographique utilisés	197
5311. Les couvertures cartographiques utilisées	
5312. Description du modèle cartographique	
532. Résultats cartographiques	200
5231. La carte des matériaux géologiques et des sols	
5232. La carte de de l'altération potentielle (BCw5)	
5233. La carte des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers et prairiaux (CC85)	
533. Ecart de résultats selon les méthodes. Critique de la qualité des données et des méthodes	208
5331. La carte des différences de charges critiques (Diff85)	
5332. Validation des résultats	
5333. Qualité des données et des méthodes employées	
<i>Conclusions</i>	214

## RESUME

Dans le cinquième chapitre, l'application au calcul des charges critiques a été réalisée pour l'ensemble du territoire français. Pour cela, nous avons successivement calculé les valeurs de charges critiques pour les sols et pour les eaux de surface dans les petits bassins versants des différents massifs sensibles, ainsi que dans les placettes du réseau RENECOFOR.

Pour les eaux de surface, dans les massifs des Vosges et des Ardennes comme dans le Massif Central, 65 à 70 % des ruisseaux ont une charge critique d'acidité inférieure à 1,2 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont inférieures à 0,5 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour 10 à 15 % des cas dans les Ardennes et le Massif Central (aucune valeur n'étant inférieure à 0,2 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>) et pour 40 % des cas dans les Vosges (15 % des cas avec des valeurs inférieures à 0,2 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>). Si l'on compare les valeurs du dépôt atmosphérique actuel à ces résultats (détermination de l'excès de pollution ou "exceedance"), on constate que les charges critiques sont dépassées dans de nombreux cas dans les Vosges et les Ardennes et dans des cas isolés dans le Massif Central, sauf si l'on tient compte de la production forestière susceptible de fournir un excès d'acidité sous les peuplements de résineux. Pour les sols, les valeurs des charges critiques et les "exceedances" sont également de cet ordre de grandeur.

Les couvertures cartographiques numériques concernant les roches, les sols, le drainage profond et la végétation forestière du territoire français ont ensuite été croisées pour obtenir une spatialisation précise des écosystèmes sensibles. Enfin, les valeurs de charges critiques leur ont été associées par extension d'un modèle cartographique mis au point dans les Vosges gréseuses (Thomas, 1998). Les résultats obtenus concernent respectivement les eaux et les sols des écosystèmes types suivants (en keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>) :

- sables purs-sols podzolisés-peuplement de pin maritime : 0,1-0,2 ; < 0,2
- grès siliceux-sols podzolisés-peuplement de sapin et épicéa / chênes : 0,1-0,3 ; 0,2-0,5
- granites acides-sols podzolisés-peuplement de sapin et épicéa : 0,2-0,4 ; 0,5-0,8
- granites ± acides, gneiss, micaschistes, schistes-sols bruns acides à ocreux-peuplement de hêtre, sapin, épicéa ou douglas : 0,8-1,2 ; 0,5-1,5
- limons siliceux acides-sols lessivés hydromorphes-peuplement de chênes : 0,3-0,8 ; 1,2-2,0
- roches volcaniques basiques-sols bruns ± saturés-peuplement d'épicéa : 2,0-6,0 ; > 2,0
- roches carbonatées-sols bruns calciques à calcaires-peuplement de sapin : > 5,0-10,0 ; >> 2,0.

Les résultats obtenus sont comparés après utilisation de deux modèles de reconstitution minéralogique différents. Ils permettent de mettre en évidence des écarts de résultats entre méthodes, de quantifier leur importance et de situer les espaces géographiques concernés. Ainsi, par exemple, les formations superficielles ayant subi un transport fluvial ou éolien présentent les écarts les plus importants. Enfin, cette analyse comparée des résultats permet de proposer une cartographie des niveaux d'incertitude résultant d'une différence des résultats obtenus par les deux méthodes. Cette approche des incertitudes permet ainsi de nuancer la carte générale des charges critiques proposée pour l'ensemble de la France et d'orienter de futurs travaux (sur les métaux lourds par exemple, Février, thèse en cours). Ces résultats sont de première importance puisque les réductions d'émission de polluants à l'échelle européenne sont basées sur l'établissement de cartes des charges critiques pour les différents pays membres.

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le calcul des charges critiques pour les écosystèmes naturels terrestres du territoire français a été réalisé pour les eaux de surface et pour les sols. Les méthodes utilisées sont celles Steady State Water Chemistry (SSWC) pour les eaux de surface et du Steady State Mass Balance (SSMB) pour les sols pour lesquels les paramètres du calcul ont été adaptés pour le territoire français. Ainsi, à partir des données disponibles sur les placettes du réseau RENECOFOR, le drainage Q et le rapport Al/BC dans les solutions de sols en particulier ont été réajustés.

Ensuite, les *exceedances* (ou excès de pollution atmosphérique) ont été estimées à partir des sites de mesures disponibles sur le réseau RENECOFOR. Celles-ci ne sont pas spatialisés compte tenu de l'absence d'une carte de dépôt atmosphérique à l'échelle du territoire français.

Un modèle cartographique des charges critiques d'acidité a été établi et validé pour le territoire français. Plusieurs cartes concernant les sols français ont été produites :

- une carte des matériaux géologiques et des sols,
- une carte de l'altération potentielle du territoire français,
- une carte des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers et prairiaux.

Enfin, ce modèle est validé et la qualité des données et des méthodes employées est discutée.

## 51. METHODES DE CALCUL DES CHARGES CRITIQUES D'ACIDITE

### 511. Présentation générale des méthodes

Les principes de ces méthodes ont été présentés au chapitre 1. Rappelons simplement que les méthodes qui permettent l'évaluation des charges critiques acides pour les sols et les eaux de surface sont de trois types :

1. les méthodes "empiriques" (dites aussi de niveau 0), qui permettent un classement relatif des paramètres de l'environnement pour définir une échelle de sensibilité à l'acidification (Chadwick et Kuilenstierna, 1990),
2. les méthodes de bilan de masse en conditions d'équilibre (soit "Steady State Mass Balance" ou SSMB et "Steady State Water Chemistry" ou SSWC, dites aussi de niveau 1), qui permettent un calcul des charges critiques basé sur des flux de matières (Sverdrup *et al.*, 1990 ; Hettelingh *et al.*, 1991),
3. les méthodes "dynamiques" (dites encore de niveau 2), qui ont été élaborées pour permettre d'une part les calculs de charges critiques d'acidité et d'autre part le traçage de l'évolution dans le temps de l'acidification du milieu (Cosby *et al.*, 1985 ; Sverdrup et Warfvinge, 1992).

Nous ne reprenons pas ici le détail de ces méthodes, et nous ne rappelons que les équations strictement nécessaires à la compréhension des résultats obtenus.

### 512. Méthode de calcul pour les eaux de surface

Compte tenu des données disponibles, c'est la méthode du SSWC (Henriksen, 1984, 1990, Henriksen *et al.*, 1992, 1995) qui a été utilisée. Elle a dû cependant être adaptée aux conditions d'environnement spécifiques des massifs étudiés en France.

Comme indiqué dès le chapitre 1, la méthode du SSWC nécessite la détermination des teneurs en cations basiques " *ante-acidification* " dans les eaux de ruisseau, soit la somme des cations basiques ( $\Sigma BC_0$ ). L'estimation de cette somme nous a permis de calculer successivement dans le chapitre 3 :

- le changement de teneurs en cations basiques  $\Delta BC_0^*$  sous l'effet des apports atmosphériques acides,
- le changement d'alcalinité de ces eaux des ruisseaux correspondant à leur perte de pouvoir tampon.

La somme des cations basiques  $BC_0$  permet également de calculer les charges critiques d'acidité et les dépassements de ces charges par rapport aux apports atmosphériques actuels ("exceedance") selon les principes évoqués ci-dessus. La charge critique d'acidité pour les eaux de surface a donc été définie comme suit :

$$CL_{(Ac)} = Q \cdot BC_0^*, \text{ en supposant } [ANC]_{\text{limit}} = 0 \quad (88)$$

avec  $CL_{(Ac)}$  : charge critique d'acidité en (keq/ha.an) ;  $Q$  : drainage moyen annuel du bassin versant (en dm) ;  $[BC]_0$  représente la concentration "ante-acidification" en cations basiques (molc/ha.an) selon l'équation suivante :

$$[BC]_0 = [BC]_t - F ([SO_4^{2-} + NO_3^-]_t - [SO_4^{2-} + NO_3^-]_0), \quad (89)$$

dans laquelle,

- $F$  est le rapport entre le changement de concentration des cations basiques et celui des anions d'acides forts sous l'impact des apports atmosphériques acides ( $F1 = \sin(90 \cdot BC_0^*/S)$ , selon Brakke *et al.*, 1990 ;  $F2 = \Delta BC^*/\Delta \Sigma AA^*$  selon Henriksen, 1984) ;
- $[SO_4^{2-} + NO_3^-]_t$  est la concentration actuelle en sulfate + nitrate et  $[SO_4^{2-} + NO_3^-]_0$  est la concentration à l'origine en sulfate + nitrate.

Pour chaque massif, le "fond naturel" de sulfates et de nitrates ( $SO_4^{2-} + NO_3^-$ ) des eaux de ruisseaux correspondant à un niveau "ante-acidification" a été estimé par Wright (1983) pour les ruisseaux *a priori* peu affectés par l'acidification (pH > 6,5) par la relation :

$$[SO_4^{2-} + NO_3^-]_0 = 0.16 BC_t^* \quad (90)$$

$BC_t^*$  étant la somme actuelle des cations basiques corrigés des apports atmosphériques naturels.

Nous avons vu que la relation (90) avait été conservée dans le cas des Ardennes ; elle a été légèrement modifiée dans le cas des Vosges,  $[SO_4^{2-} + NO_3^-]_0 = 0.15 BC_t^*$  (Probst *et al.*, 1995, adapté de Henriksen *et al.*, 1990) et adaptée pour chaque région du Massif Central. La pente  $a$  de la relation est alors de 0,39 pour le Forez, 0,27 pour le Morvan, 0,24 pour le Limousin, 0,27 pour la Margeride. Cette concentration des nitrates et des sulfates à l'origine a été spécifiquement calculée pour les conditions des massifs montagneux prospectés selon la relation :  $F = \sin(90 \cdot BC_0^*/S)$  en considérant, pour  $F = 1$ ,  $S = 300 \mu\text{eq/l}$  dans les Vosges et les Ardennes et  $S = 200 \mu\text{eq/l}$  dans le Massif Central.

En ce qui concerne les apports atmosphériques, plusieurs corrections ont été testées à partir de la composition chimique des pluies hors couvert et sous couvert des stations du réseau RENECOFOR (Ulrich *et al.*, 1995). Les teneurs en éléments dans les précipitations ont été comparées avec le gradient de la composition chimique de l'eau de mer modifiée selon l'éloignement des côtes (Meybeck, 1986). Finalement, nous avons retenu la correction basée sur la composition chimique des pluviolessivats qui tient compte des apports sous forme de dépôts secs, importants dans les bassins versants forestiers. Cette correction est effectuée par rapport aux chlorures et est appliquée à chaque ion, respectivement pour Ca, Mg, Na, K et  $SO_4$  dans les pluviolessivats, pour tenir compte des apports atmosphériques d'origine marine.

### 513. Méthode de calcul pour les sols forestiers

Le calcul des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers a été réalisé à l'aide du modèle basé sur le bilan de masse à l'état stationnaire (SSMB) (Hettelingh *et al.*, 1991) :

$$CL_{(Ac)} = BC_w - ANC_{le(crit)} \quad (91)$$

avec  $ANC_{le(crit)} = - Al_{le(crit)} - H_{le(crit)} = - Q \cdot ([Al]_{crit} + [H]_{crit})$

Le terme  $ANC_{le(crit)}$  peut être évalué de 2 façons :

- en utilisant des valeurs limites adaptées aux conditions du territoire français, telles que  $[Al]_{crit} = 0,2$  meq/l et  $[H]_{crit} = 0,04$  meq/l correspondant à pH 4,4,
- en utilisant le rapport  $BC/Al_{crit}$ , les cations basiques (Ca+Mg+K) étant supposés protéger les plantes de la toxicité aluminique,  $[Al]_{crit}$  est alors calculé d'après la teneur en cations drainés et le rapport  $BC/Al$ , soit :

$$Al_{le(crit)} = 1,5 \cdot BC_{le} / (BC/Al)_{crit}, \text{ avec } BC_{le} = BC_d + BC_w - BC_u \quad (92)$$

le coefficient 1,5 provenant de la conversion des moles en équivalents

$BC_{le}$  : somme des cations basiques drainés ( $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ ),

$BC_w$  : somme des cations basiques issus de l'altération ( $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ ),

$BC_d$  : dépôt de cations basiques ( $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ ),

$BC_u$  : assimilation par la biomasse de cations basiques ( $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ ),

$Q$  : drainage annuel ( $m^3 \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ ).

Il s'ensuit :

$$CL_{(Ac)} = BC_w + Q \cdot [H]_{crit} + R_{crit} \cdot (BC_d + BC_w - BC_u) \quad (93)$$

avec  $R_{crit} = 1,5 \cdot (Al/BC)_{crit}$

Pour le territoire français, le rapport  $Al/BC$  est égal à 1 par défaut pour les régions où les hauteurs des précipitations sont  $< 1200$  mm et à 0,8 pour celles où les précipitations sont  $> 1200$  mm, soit  $R_{crit} = 1,5$  ou 1,2.

#### 514. Méthode de calcul pour évaluer les excès d'apports atmosphériques ("exceedance")

L'*exceedance* (ou excès de dépôt acide actuel) définit l'excès de charges d'acidité apportés à l'écosystème à l'instant présent par rapport à la charge critique. Trois calculs ont été réalisés :

1. l'excès de charges en protons vis-à-vis du dépôt atmosphérique,

$$EX_{(Ac)} = H_p^+ - CL_{(Ac)} \quad (94)$$

$EX_{(Ac)}$  : excès d'acidité pour un écosystème en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$H_p^+$  : apport de protons mesurés dans les pluviollessivats en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

2. l'excès d'apports acides totaux déposés par le biais de l'atmosphère (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993) :

$$EX_{(Ac)} = S_d + N_d - BC_d - CL_{(Ac)} \quad (95)$$

$S_d$  : quantité totale de soufre apportée au bassin versant en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$N_d$  : quantité totale d'azote apportée au bassin versant en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$BC_d$  : quantité totale de cations basiques apportée au bassin versant en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

3. l'excès d'acidité relatif à la production interne de protons (Harriman *et al.*, 1995) :

$$EX_{(Ac)} = (S_d + N_d - BC_d) + (BC_u - N_u - N_i - N_{de}) - CL_{(Ac)} \quad (96)$$

$BC_u$  : quantité totale de protons libérés correspondant à la quantité totale de cations basiques prélevée par les arbres en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$N_u$  : quantité totale d'azote prélevée par les arbres en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$N_i$  : quantité totale d'azote immobilisée au niveau des racines en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

$N_{de}$  : quantité totale d'azote liée à la dénitrification des sols en  $keq \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$

## 52. RESULTATS DES CALCULS POUR LES EAUX DE SURFACE ET LES SOLS FORESTIERS

### 521. Préalables au calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface

Les méthodes présentées au paragraphe précédent (voir aussi Chap. 1) ont montré que plusieurs des paramètres utilisés devaient être vérifiés et éventuellement adaptés aux conditions écologiques du territoire français. Outre l'altération dont les valeurs ont été calculées au chapitre 4, les autres paramètres à établir et à discuter sont les suivants :

- le drainage annuel  $Q$  ( $m^3/ha.an$ ),
- le rapport  $R_{crit}$  et les valeurs de  $[H^+]$  et  $[Al^{+++}]$ ,
- les dépôts atmosphériques de cations ( $BC_d$ ) et les prélèvements par la biomasse ( $BC_u$ ).

#### 5211. Le drainage annuel $Q$

Le drainage  $Q$  est un paramètre important à prendre en compte pour la détermination des charges critiques. La quantité d'eau drainant un milieu donné peut être mesurée en divers points clés comme l'exutoire des bassins versants ou les résurgences des sources. Le drainage peut aussi être estimé à partir des mesures de précipitations et des autres paramètres climatiques. Toutefois, compte tenu de l'hétérogénéité du milieu naturel, il reste encore difficile d'évaluer très précisément les flux d'eau drainés, en particulier par extrapolation de mesures ponctuelles réalisées sur bassins versants instrumentés. Ces mesures lorsqu'elles sont disponibles, constituent néanmoins des points de calibration servant à une approche plus globale des estimations de drainage à partir des mesures de paramètres climatiques standards (précipitation, évapotranspiration, réserve utile des sols et modèles associés pour la spatialisation).

En vue de disposer de valeurs de drainage à l'échelle nationale en tout point du territoire français, deux voies sont possibles :

- tester les modèles existants ; ils sont peu nombreux à être validés pour le territoire français,
- établir une relation simple dérivée de ces modèles, et valider cette relation à partir des données sur placettes du réseau RENECOFOR en référence à la cartographie des pluies efficaces du territoire français (BRGM, 1986).

La deuxième solution a été retenue pour notre approche d'une part, parce qu'un travail détaillé concernant la mise au point de modèles sort du cadre de cette thèse et d'autre part, parce que les modèles existants présentent deux défauts majeurs par rapport à nos objectifs :

- soit ils ont été établis à l'échelle de la station à un pas de temps journalier en vue de mieux appréhender les différents termes du bilan hydrique sous différents peuplements forestiers, par exemple, dans les Landes sous pin maritime (Loustau et Cochard, 1991), en Lorraine ou en Alsace sous peuplements de hêtres et de chênes (Bréda, 1994), dans les Vosges et dans les Ardennes sous épicéas (Biron, 1993 ; Granier *et al.*, 1995) ; un travail important d'extrapolation reste à faire à partir de ces études de cas,
- soit ils ont été développés à l'échelle de l'Europe, mais dans une optique essentiellement agricole, et des problèmes d'interprétation en matière forestière sont prévisibles (modèle ACCESS à l'échelle de la France et de l'Europe, Loveland *et al.*, 1994 ; Legros *et al.*, 1995).

Dans le cadre du suivi du réseau RENECOFOR, chacune des placettes a été rapportée à la station climatique la plus proche pour laquelle les valeurs de précipitations étaient disponibles et un calcul d'évapotranspiration potentielle (ETP) réalisable (Brêthes et Ulrich, 1998).

Concernant la réserve utile (RU), les valeurs de RUM (RU Maximale) ont été calculées pour toutes les placettes (Brêthes et Ulrich, 1998). Par ailleurs, chacun des profils étudiés présente différentes profondeurs d'enracinement (fort, moyen et faible). Nous avons ainsi pu distinguer trois profondeurs d'enracinement correspondant respectivement à :

- la profondeur relative à un enracinement complet dans les horizons organiques proches de la surface du sol ( $E_{Mo}$ ),
- la profondeur correspondant au volume de sol prospecté par la majorité des racines ( $E_{RFU}$ ),
- la profondeur de l'enracinement maximum observé ( $E_{MAX}$ ).

Les résultats ont été triés selon les valeurs médianes par essence forestière (Tab. 39). Ceci permet, sur chacune des placettes, de pondérer les réserves utiles maximales et de se rapprocher ainsi d'une valeur de réserve utile voisine de celle qui est potentiellement utilisable, dans la réalité, par les peuplements forestiers. Dans la pratique, l'enracinement de surface présente une profondeur le plus souvent comprise entre un peu moins de 10 cm et un peu plus de 20 cm (médiane générale 15 cm). La profondeur correspondant à la prospection majoritaire des racines se situe entre 45 et 60 cm (médiane générale 50 cm). Enfin, la profondeur maximale d'enracinement observée est comprise entre 120 et 160 cm de profondeur (médiane générale 150 cm). Trois ensembles d'essence peuvent alors être distingués :

- les grands chênes qui semblent présenter l'enracinement le plus important ( $E_{MO} = 15$  cm,  $E_{RFU} = 60$  cm,  $E_{MAX} = 160$  cm),
- le sapin, l'épicéa et le pin sylvestre avec un enracinement légèrement moindre ( $E_{MO} = 15$  cm,  $E_{RFU} = 50$  cm,  $E_{MAX} = 150$  cm),
- le hêtre, le douglas et les autres pins avec l'enracinement le moins développé ( $E_{MO} = 5-15$  cm,  $E_{RFU} = 45-50$  cm,  $E_{MAX} = 130-140$  cm).

Cette analyse vient ainsi à l'appui du choix des profondeurs de recueil des solutions de sols à 20 et 70cm dans les placettes du réseau RENECOFOR. Elle est aussi à rapprocher des profondeurs adoptées pour modéliser le calcul de la réserve utile de la carte pédologique de France (Le Bas et Jamagne, 1996), soit :  $E_{surf} = 20$  cm,  $E_{maj} = 50$  cm,  $E_{max} = 150$  cm. (Tab. 39)

**Tableau 39** - Description des profondeurs d'enracinement par essence forestière dans les 102 placettes du réseau RENECOFOR (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

Essence	n	Esurf (cm)	Emaj (cm)	Emax (cm)
PL-MEL	3	28	60	120
DOU	6	5	50	130
HET	20	15	50	135
PM	7	10	43	140
SP	11	15	50	140
EPC	11	15	50	150
PS	14	15	55	150
CHP	11	15	60	150
CHS	19	10	60	160
Moyenne	102	15	50	150

CHS : chêne sessile ; CHP : chêne pédonculé ; DOU : douglas ; EPC : épicéa ; HET : hêtre ; MEL : mélèze ; PL : pin laricio de Corse ; PM : pin maritime ; PS : pin sylvestre ; SP : sapin pectiné

Enfin, à partir de ces résultats, nous avons calculé par placette un drainage annuel sur la base de la relation simplifiée suivante :

$$Q = (1-i).P - ETP \tag{97}$$

avec Q drainage annuel (en dm) ; i interception, soit la fraction de la pluviométrie interceptée par la couverture forestière ; P pluviométrie moyenne annuelle sur la placette (en dm) ; ETP évapotranspiration moyenne annuelle de la couverture forestière (en dm).

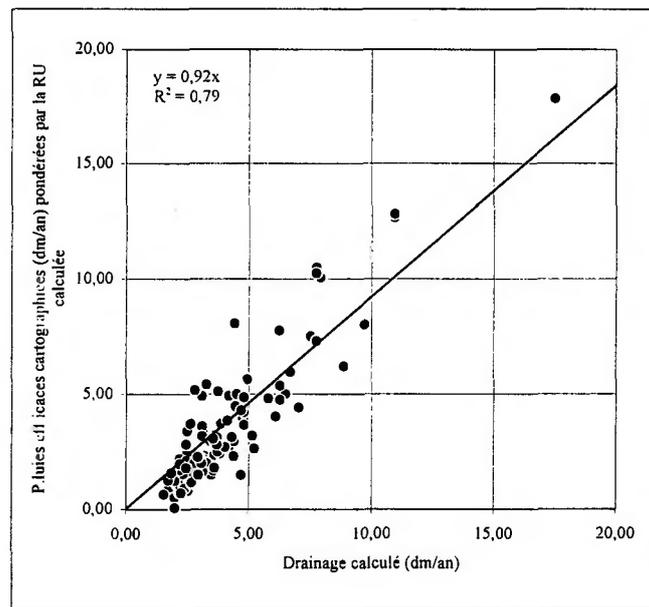
Les valeurs de l'interception (i) sont mesurées sur les 27 placettes du sous-réseau CATAENAT. Les ordres de grandeur concernant l'évapotranspiration des peuplements forestiers sont issues des données de l'étude récente des bilans hydriques sur placettes. Par essence, les résultats suivants ont été observés (Tab. 40) :

**Tableau 40** - Valeurs moyennes des taux d'interception annuels (i) et de la pluviométrie par essence forestière des 27 placettes du réseau CATAENAT (Ulrich *et al.*, 1998) et valeurs retenues (en gras) (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998 ; Granier *et al.*, 1995)

Essence	n	i moyenne 93-96 (%)	ETR (mm) alt. < 400 m	ETR (mm) alt. 400 à 1000 m	ETR (mm) alt. > 1000 m
CHP-CHS-CPS	30	0,26	250	-	-
EPC-DOU	17	0,36	250	350	200
HET	20	0,22	250	350	200
PS-PM-PL-MEL	24	0,32	250	350	200
SP	11	0,35	-	350	200
Moyenne	102	<b>0,31</b>	<b>250</b>	<b>350</b>	<b>200</b>

CHS : chêne sessile ; CHP : chêne pédonculé ; DOU : douglas ; EPC : épicéa ; HET : hêtre ; MEL : mélèze ; PL : pin laricio de Corse ; PM : pin maritime ; PS : pin sylvestre ; SP : sapin pectiné

Enfin, les valeurs de drainage (Q) ainsi obtenues ont été comparées aux valeurs de pluie efficace cartographiées à l'échelle nationale (BRGM, 1986), pondérées par le calcul de réserve utile effectué d'après la RUM et les caractéristiques de l'enracinement pour toutes les placettes. La relation alors obtenue entre les 2 ensembles de valeurs permet de valider le modèle simple développé ci-dessus à l'échelle du territoire (Fig. 92). Des valeurs d'évapotranspiration plus nombreuses et adaptables de façon plus fiable contribueront sans doute à améliorer cette relation dans les années à venir.



**Figure 92.** Relation entre les pluies efficaces cartographiées (BRGM, 1986) pondérées par la RU calculée (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998) et le drainage calculé pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR

### 5212. Le rapport A/BC ( $R_{crit}$ ) dans les solutions de sols

Les valeurs du rapport A/BC proposées ont été vérifiées avec les données sur les solutions de sols à 70 cm de profondeur des placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT (voir Fig. 93). Ces résultats montrent en fait que le rapport A/BC reste nul jusqu'à pH 5,5, passe ensuite à des valeurs comprises entre 0,1 et 0,5 pour des pH de 4,8 à 5,2, puis croît jusqu'à pH 4,5-4,7 pour atteindre alors des valeurs minimales comprises entre 1,2 et 1,5. Enfin, à des pH compris entre 4,4 et 4,6, ce rapport est généralement compris entre 3,5 et 6,5 pour une moyenne de 5,0 environ. Si l'on considère le point d'inflexion de la courbe à pH 4,4-4,6, une valeur de  $R_{crit} = 1,2$  peut donc être proposée à partir de ces données pour l'ensemble des sols forestiers français. Cette valeur correspond respectivement à des concentrations de 0,025 meq/l de  $[H^+]$  et 0,235 meq/l de  $[Al^{+++}]$ .

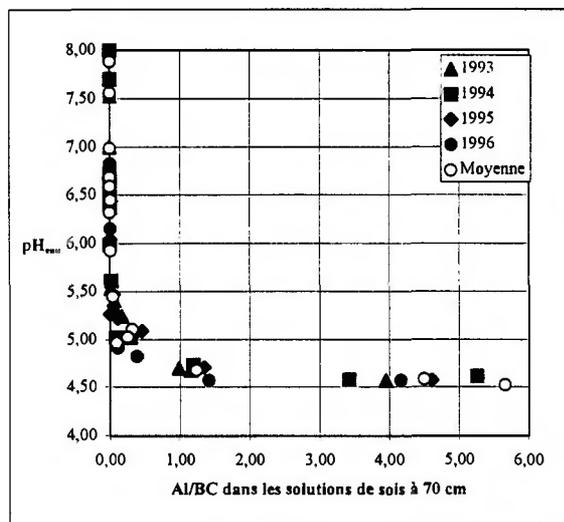


Figure 93. Relation entre le pH et le rapport Al/BC (BC = Ca+Mg+K) observée dans les solutions de sols à 70 cm de profondeur des 17 placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT (d'après des données d'Ulrich *et al.*, 1998)

Ces valeurs relatives aux solutions de sol n'étant pas très courantes, nous avons cherché à établir une relation similaire mais avec les données d'Al échangeable et la somme "S" des cations (Ca+Mg+K) du complexe adsorbant des sols. Une relation semblable peut alors être obtenue avec un rapport Al/S, dans les sols, compris entre 4 et 5 à pH 4,6 (Fig. 94).

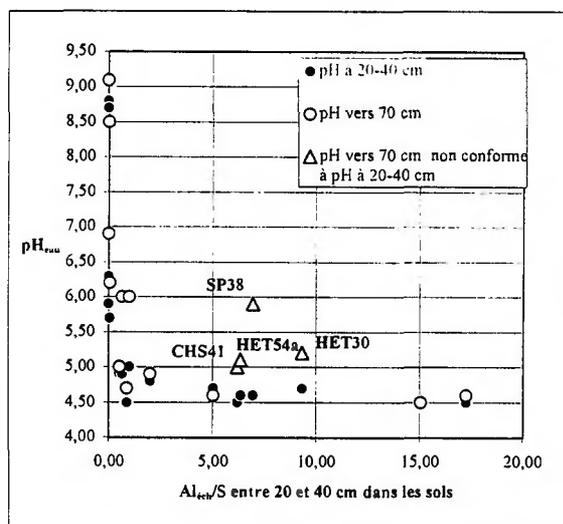
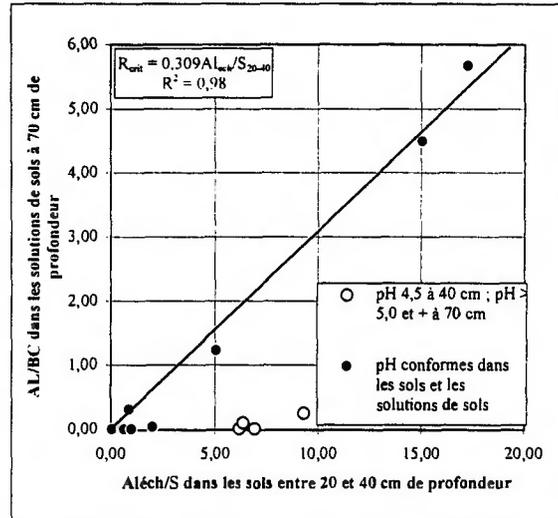


Figure 94. Relation entre le pH et le rapport Al/S (S = Ca+Mg+K) observée dans les sols à 20-40 et 70 cm de profondeur des 17 placettes de niveau 3 du sous-réseau CATAENAT (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

Toutefois, à 70 cm, 4 des 17 placettes montrent une discordance nette des pH, ceux-ci étant proches de 4,5 à 20-40 cm et compris entre 5,0 et 6,0 aux environs de 70 cm. De ce fait, ces placettes ne peuvent être prises en compte pour tester une relation entre Al/BC des solutions de sols et Al/S des sols. En effet, les analyses d'Al échangeable et de S sont disponibles pour la profondeur 20-40 cm, alors que Al et BC proviennent de solutions prélevées à 70 cm. Ces données n'ont pas été établies dans le cadre du suivi du réseau CATAENAT. Nous avons toutefois établi la relation suivante pour ces deux paramètres (Fig. 95) :



Les placettes SP 38, CHS41, HET30 et HET54a n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la relation

**Figure 95.** Relation entre le rapport Al/BC (BC = Ca+Mg+K) dans les solutions de sols à 70 cm et le rapport Al/S (S = Ca+Mg+K) dans les sols à 20-40 cm des 17 placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998)

$$R_{crit} = 0,309 Al_{éch}/S_{20-40} \quad (n = 13, r^2 = 0,98) \quad (98)$$

Cette relation pourrait permettre de calibrer la validité du rapport ( $R_{crit}$ ) à partir de données plus courantes que celles qui concernent les solutions de sols en relation avec des observations sur les peuplements forestiers. Toutefois, l'analyse de l'aluminium pour les sols ou pour les solutions de sols n'est pas toujours disponible.

### 5213. Les dépôts atmosphériques (BCd) et les prélèvements par la biomasse (BCu)

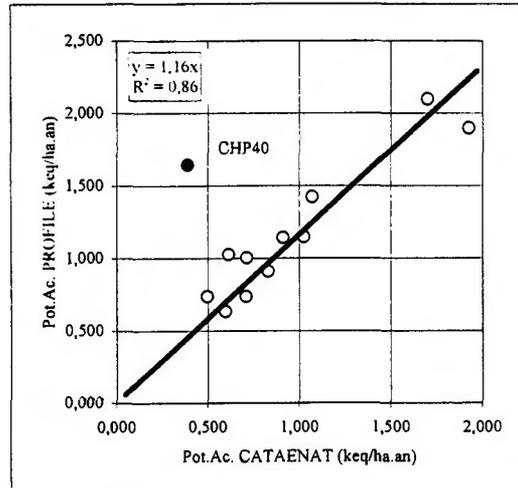
Pour compléter le calcul des charges critiques d'acidité et estimer les éventuels dépassements de ces charges critiques ("exceedance") par les apports atmosphériques actuels, il faut disposer de données concernant le dépôt atmosphérique et l'estimation des prélèvements de la biomasse. Ces deux termes doivent être renseignés en particulier pour les cations basiques.

Les dépôts atmosphériques sont mesurés hors couvert et sous couvert dans les 27 placettes du réseau CATAENAT sur l'ensemble du territoire. Les dépôts de protons, de soufre, d'azote et de cations sont connus pour les années 1993 à 1996 (Coddeville *et al.*, 1995 ; Ulrich *et al.*, 1998). De plus, pour les Vosges, le réseau DEMENT a permis d'établir les dépôts hors et sous couvert à partir de 11 placettes de 1988 à 1991 (Dambrine *et al.*, 1993). Ces valeurs de dépôt de protons, de soufre et d'azote permettront, par différence avec les charges critiques calculées, d'appréhender d'éventuels dépassements d'apports acides aux écosystèmes.

Les prélèvements de cations basiques par la biomasse ( $BC_u$ ) doivent être déterminés pour calculer l'acidité produite dans les sols imputable à la production forestière. Cette acidité est estimée par le modèle PROFILE de même que l'acidité potentielle totale, soit :

$$Ac.Pot. = S_d + N_d - BC_d + Cl_d \quad (99)$$

Cette valeur d'acidité potentielle peut être mise en relation avec la valeur calculée à partir des données de dépôts des 12 placettes CATAENAT sélectionnées (voir chap.4).



Le point CHP40 n'a pas été pris en compte dans la relation établie

**Figure 96.** Relation entre l'acidité potentielle totale modélisée par PROFILE et l'acidité potentielle totale calculée à partir des données des 12 placettes CATAENAT étudiées (d'après des données d'Ulrich *et al.*, 1998)

La relation observée entre l'acidité potentielle calculée d'après les données mesurées du réseau CATAENAT et les valeurs simulées par PROFILE montre la relation suivante :

$$Ac.Pot.PROFILE = 1,16 Ac.Pot.CATAENAT \quad (n = 11, r^2 = 0,86) \quad (100)$$

Seule la placette CHP40 ne s'ajuste pas à cette relation, vraisemblablement du fait d'un excès de chlorures, cette station étant proche des côtes.

### 522. Calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface

Comme indiqué précédemment, le calcul des charges critiques d'acidité pour les eaux de surface s'effectue à partir de l'équation :

$$CL_{(Ac)} = Q([BC^*]_0 - [ANC]_{limit}) \quad (101)$$

avec  $[BC^*]_0$  : concentration "ante-acidification" en cations basiques (keq/ha.an) ; Q : drainage ajusté pour chacun des ruisseaux à partir de la relation simplifiée étudiée au § 5211 ;

$[ANC]_{limit} = 0 \mu eq/l$  (pH = 5,0) d'une part, et  $[ANC]_{limit} = 30 \mu eq/l$  (pH = 5,4-5,6) d'autre part. Ces valeurs correspondent aux mesures réalisées sur des ruisseaux acides du territoire français (chap 3).

**Tableau 41** - Valeurs de a calculées par massif pour l'estimation des teneurs en sulfates et nitrates correspondant au niveau naturel ante-acidification et valeurs d'alcalinité des eaux de ruisseaux observées (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

Région	a	n	Alc ( $\mu eq/l$ )	Min. Alc ( $\mu eq/l$ )	Max. Alc ( $\mu eq/l$ )
Vosges (n = 38)	0,15	38	85	0	150
Ardennes (n = 36)	0,16	36	50	0	150
Morvan (n = 29)	0,27	30	135	45	270
Limousin (n = 21)	0,24	21	130	30	270
Forez (n = 41)	0,39	41	175	50	300
Margeride (n = 20)	0,27	20	145	80	230
Cévennes (n = 78)	0,29	78	190	40	400 et +

a étant calculé avec :  $AN_0 = ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])_0 = a BC_{act}$

De façon générale, les valeurs de F calculées par la méthode de Henriksen (1984), soit  $F_1$ , sont élevées et proches de 1 dans le Massif Central. Ceci peut être dû à de faibles apports acides aux écosystèmes, ou à leur pouvoir tampon élevé. Les valeurs de F estimées selon le modèle de Brakke *et al.* (1990), soit  $F_2$ , ne sont pas toutes aussi élevées (Tab.42). Ceci est dû à un écart entre la courbe théorique et la valeur empirique. La valeur S du facteur prédictif d'acidification  $F_2$  a été adaptée aux différentes régions en comparant les valeurs obtenues à l'aide des relations empirique (Henriksen, 1984) et théorique (Brakke *et al.*, 1990). Pour le Massif Central, cette valeur S a été estimée à 200  $\mu\text{eq/l}$  pour  $F = 1$  et à 300  $\mu\text{eq/l}$  pour les Vosges et les Ardennes. Les résultats moyens de charges critiques et des différents paramètres utilisés pour les ruisseaux étudiés dans les Vosges, les Ardennes et le Massif Central sont reportés dans le tableau 42. Les résultats obtenus pour les placettes CATAENAT sont détaillés dans le tableau 43.

**Tableau 42** - Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface calculées avec la méthode SSWC pour les eaux de ruisseaux de différentes régions du territoire français (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

N°	pH	Al (ppb)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	$\Sigma\text{BC}^*$ ( $\mu\text{eq/l}$ )	F1	F2	BCo* ( $\mu\text{eq/l}$ )	Q (dm)	CL(Ac)5 keq/ha.an
Vosges (n = 38)	6,37	37	35	195	0,64	0,52	72	2,5 à 10	0,17
Ardennes (n = 36)	5,95	15	20	170	0,67	0,58	135	5 à 7	0,39
Morvan (n = 29)	6,70	2	120	179	0,98	0,74	108	6 à 8	0,25
Limousin (n = 22)	6,74	2	140	145	0,96	0,74	111	7 à 9	0,25
Forez (n = 41)	6,89	1	176	205	0,99	0,73	177	5 à 7	0,38
Margeride (n = 20)	6,81	< 1	144	162	0,94	0,75	181	3,5 à 5	0,29
Cévennes (n = 78)	6,63	-	183	230	0,99	0,76	198	9 à 15	0,93

$\Sigma\text{BC}^* = \text{Ca}^{*+}\text{Mg}^{*+}\text{Na}^{*+}\text{K}^{*+}$  ; BCo\* : somme des cations basiques à l'origine ; Q : drainage en dm ; CL(Ac)5 : charges critiques d'acidité (5ème percentile) ; CL(Ac)50 : charges critiques d'acidité (médiane)

Lors du calcul de  $\text{BC}_0^*$  pour certains échantillons, en particulier dans le Massif Central, le facteur F n'a pu être calculé selon la méthode de Henriksen (1984). Cela est vraisemblablement lié au fait que la corrélation entre les cations basiques et les anions d'acides forts servant au calcul de  $\text{AN}_0^*$  dans les eaux de ruisseaux ne s'applique pas toujours de façon linéaire. Pour ces bassins versants, on trouve une variation en anions d'acides forts négative, due à une estimation de  $\text{AN}_0^*$  trop élevée. Dans ces cas, ( $\text{BC}_{\text{act}}^*$ ), les concentrations en cations basiques actuelles des eaux de surface sont retenues pour  $\text{BC}_0^*$ . On émet donc l'hypothèse que la composition chimique des ruisseaux n'a pas été affectée par les apports atmosphériques acides.

Les charges critiques d'acidité moyennes calculées pour les eaux de surface de différentes régions de France montrent la hiérarchie suivante : Vosges < Morvan < Limousin < Margeride < Forez < Ardennes < Cévennes. Les charges critiques calculées dans les Vosges et plus particulièrement dans les Vosges gréseuses sont les plus faibles, soient de 0,06 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la valeur du 5ème percentile et de 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la médiane. Celles des Ardennes sont comparables à celles des régions du Massif Central, ceci étant lié à la nature schisteuse des matériaux géologiques sous-jacents globalement plus riches en cations basiques que dans le massif des Vosges.

Les charges critiques d'acidité établies pour les régions du Massif Central sont toutes du même ordre de grandeur à l'exception des Cévennes. Elles sont comprises, pour l'ensemble des bassins versants, entre 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (5ème percentile) et 2 à 2,4 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (95ème percentile) avec des valeurs médianes proches de 0,8 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>. En fait, les valeurs inférieures à 0,5 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> correspondent à moins de 15 % des ruisseaux étudiés. Il en est de même dans les Ardennes.

En revanche, les valeurs de charges critiques établies pour les Cévennes sont respectivement de 0,93 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (5ème percentile), plus de 5,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (95ème percentile) et environ 2,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane). Cette différence s'explique en partie par une différence de stratégie dans la méthode de prospection, tous les bassins versants silicatés ayant été échantillonnés, sans sélection préalable, dans les Cévennes (Guillet *et al.*, 1997), alors qu'une sélection de cas *a priori* plus sensibles a été réalisée au préalable dans les autres régions. Néanmoins, la valeur du 5ème percentile montre bien une sensibilité moindre à l'acidité des Cévennes.

On retrouve les charges critiques les plus faibles sur la plupart des faciès géologiques sensibles. En effet, les valeurs obtenues pour les Vosges et le Massif Central coïncident avec la sensibilité des roches à l'acidification déterminée précédemment d'après leur composition chimique pour les massifs granitiques

(Party *et al.*, 1994 ; Stussi, 1995 ; Stussi, 1997). En effet, on constate que les ruisseaux qui présentent les charges critiques les plus faibles sont pauvres en cations basiques et drainent souvent les roches les plus acides (Fig. 97). Ceci est particulièrement vrai pour les grès siliceux et les granites pauvres en plagioclases et donc en cations basiques. Leur potentiel de neutralisation des apports acides est inférieur à celui des écosystèmes constitués de roches moins acides.

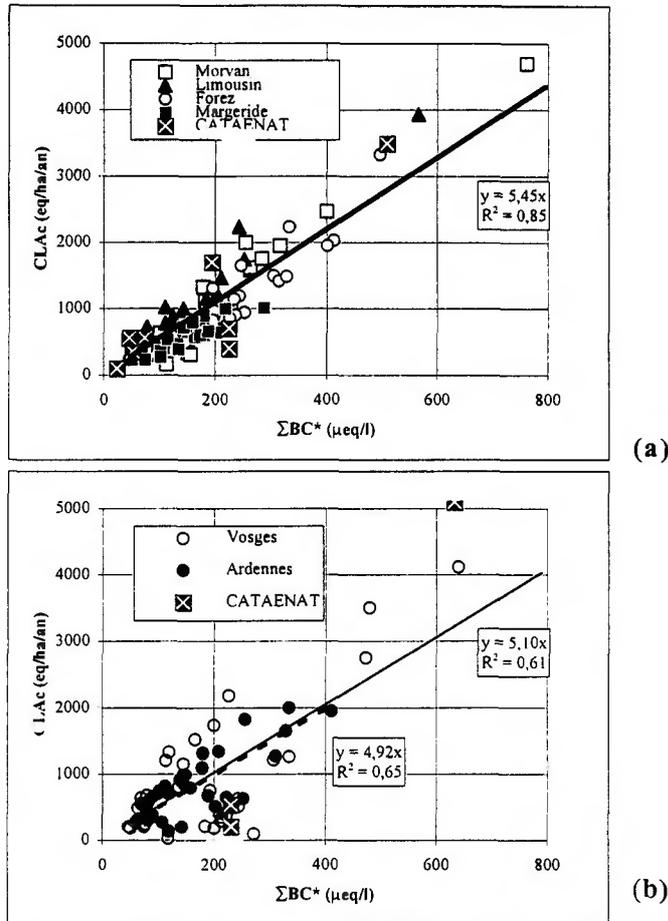


Figure 97. Relation entre les charges critiques d'acidité des eaux de surface et la somme des cations corrigés des apports atmosphériques marins pour les Vosges, les Ardennes (a) et le Massif Central (b) (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

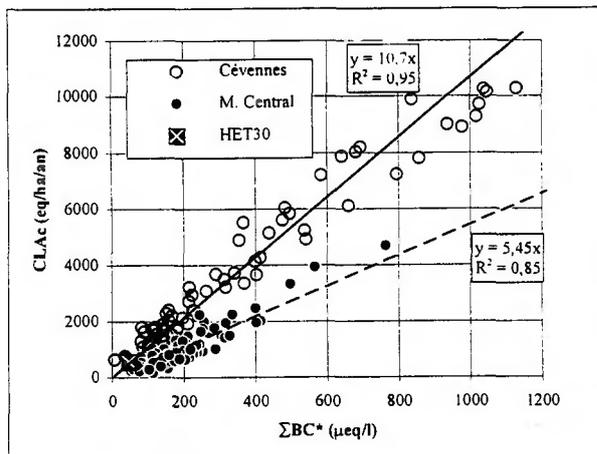


Figure 98. Comparaison des relations entre les charges critiques d'acidité des eaux de surface et la somme des cations corrigés des apports atmosphériques marins pour les Cévennes et les autres régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride) (d'après des données de Party *et al.*, 1997 ; Hissler, 1997 ; Guillet *et al.*, 1997)

Les figures 97 et 98 permettent de remarquer que :

- une relation étroite existe entre la somme des cations basiques corrigée des apports atmosphériques d'origine marine  $\Sigma BC^*$  et les charges critiques d'acidité dans tous les massifs ; la relation obtenue diffère dans les Cévennes par rapport aux autres régions du Massif Central,
- sauf pour les Cévennes, à quelques exceptions près, les ruisseaux ont été échantillonnés de façon à respecter les conditions aux limites du calcul de F par les méthodes de Henriksen (1984) et de Brakke *et al.* (1990), soit une valeur de  $\Sigma BC^*$  ne dépassant pas 400  $\mu\text{eq/l}$ ,
- pour les Cévennes, la prospection exhaustive du massif montre cependant d'une part la validité du modèle au delà de cette limite de 400  $\mu\text{eq/l}$  et d'autre part, des charges critiques plus élevées liées à une moindre sensibilité des roches drainées, mais surtout à un drainage (Q) plus élevé que dans les autres régions du Massif Central.

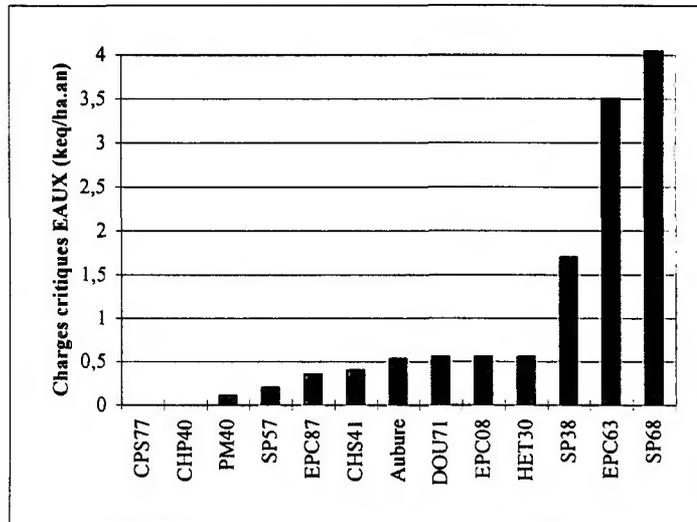
Si l'on compare les pertes d'alcalinité et les charges critiques d'acidité, on retrouve les mêmes tendances. Les bassins ayant le plus perdu d'alcalinité présentent les charges critiques les plus faibles. On peut remarquer à ce propos que les ruisseaux du Massif Central n'ont subi que de faibles pertes d'alcalinité, mais qu'ils sont globalement aussi sensibles à la pollution atmosphérique acide que les Ardennes. Ce massif ayant subi des apports atmosphériques acides importants, les pertes d'alcalinité y sont aujourd'hui beaucoup plus marquées que dans le Massif Central où les apports acides ont été beaucoup plus modérés (voir Ulrich *et al.*, 1998).

**Tableau 43** - Charges critiques d'acidité moyennes pour les eaux de surface calculées avec la méthode SSWC pour les 12 placettes du réseau CATAENAT et le bassin versant du Strengbach à Aubure (d'après des données de Probst *et al.*, 1990)

Placette	pH	Al (ppb)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	$\Sigma BC^*$ ( $\mu\text{eq/l}$ )	F2 (Brakke)	BCo* ( $\mu\text{eq/l}$ )	Q (dm)	CL(Ac) keq/ha.an
CHP40	-	-	-	-	-	-	-	-
CHS41	6,43	8	101	226	0,96	189	2	0,40
CPS77	-	-	-	-	-	-	-	-
DOU71	7,05	1	227	74	0,98	89	6	0,55
EPC08	5,05	18	0	225	0,92	112	5	0,55
EPC63	7,69	1	1170	509	0,90	578	6	3,50
EPC87	6,58	1	54	52	0,99	50	7	0,35
HET30	6,43	0	38	47	0,68	35	15	0,55
PM40	3,89-	129	0	0-25	0,89	24	4	0,10
SP38	7,41	6	794	195	0,90	170	10	1,70
SP57	5,89	3	17	232	0,84	46	4	0,20
SP68	7,62	0	518	632	1,00	614	10	6,10
Aubure	6,81	0	56	230	0,93	53	10	0,53

$\Sigma BC^* = Ca^* + Mg^* + Na^* + K^*$  ; BCo\* : somme des cations basiques à l'origine ; Q : drainage en dm ; CL(Ac) : charges critiques d'acidité

Les calculs effectués sur les ruisseaux drainant les bassins versants correspondants aux placettes CATAENAT étudiées permettent de situer les valeurs obtenues (Fig. 99 et Tab 43).



**Figure 99.** Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les eaux de surface des ruisseaux des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Ainsi les placettes DOU71, EPC87, HET 30 dans le Massif Central, la placette EPC08 dans les Ardennes et le bassin versant du Strengbach (Aubure) dans les Vosges sur granite acide (Brézouard) présentent des charges critiques comprises entre 0,35 et 0,55 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>, qui les situent légèrement en dessous de la médiane observée dans leurs massifs respectifs. Les placettes sur grès et sables siliceux (SP57 et PM 40) présentent des valeurs inférieures ou égales à 0,20 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> ; ceci correspond aussi à des valeurs inférieures à la médiane des charges critiques observées pour les ruisseaux drainant le grès vosgien.

Les ruisseaux drainant des matériaux plus riches en cations basiques (EPC63 sur scories basaltiques dans les volcans d'Auvergne, SP68 sur grauwackes dans le massif des Ballons des Vosges ou SP38 en grande partie sur micaschistes dans le massif alpin de Belledonne) présentent les valeurs les plus élevées, soit des valeurs proches ou supérieures à 2,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>.

Enfin, le mode de calcul adopté ici n'a pas pris en compte la valeur d'ANC<sub>lim</sub>, qui est retenue pour les ruisseaux les plus sensibles aux dépôts atmosphériques acides, soit 30 µeq/l. Cette valeur a été fixée à 0µeq/l dans les cas que nous avons étudiés et signifie donc que les ruisseaux peuvent être naturellement acides. **Ainsi, les charges critiques calculées ici (Tab. 43) sont les plus élevées que l'on puisse tolérer, puisque, dans ce cas, on ne laisse en quelque sorte aucune marge de sécurité vis-à-vis du pouvoir tampon du ruisseau.**

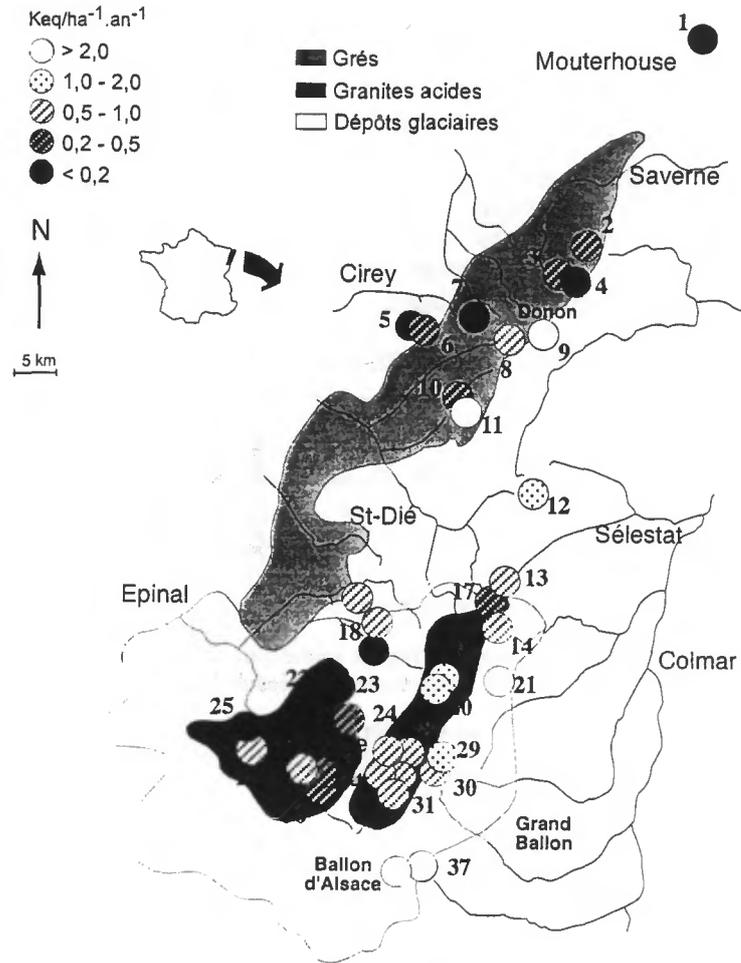


Figure 100. Carte des charges critiques d'acidité des ruisseaux des Vosges (d'après des données de Probst *et al.*, 1990)

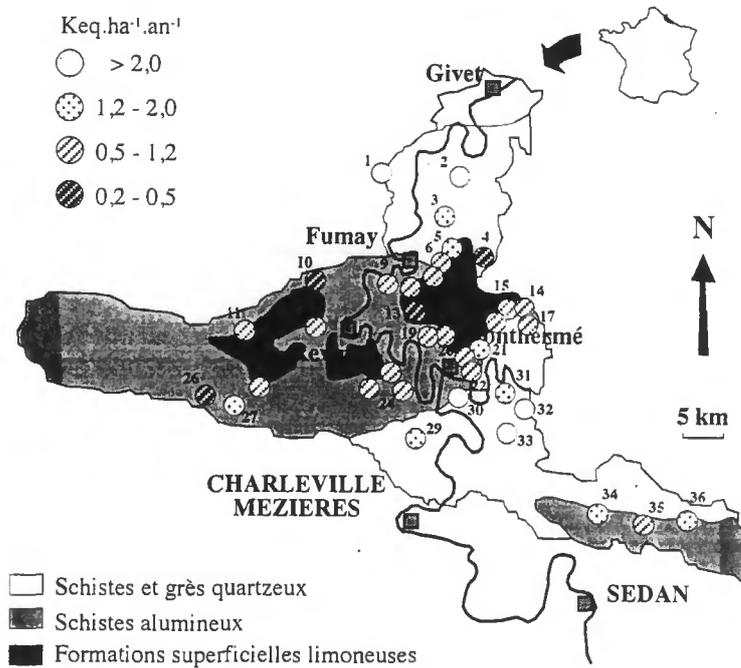


Figure 101. Carte des charges critiques d'acidité des ruisseaux des Ardennes (d'après des données de Février *et al.*, 1996, 1999)

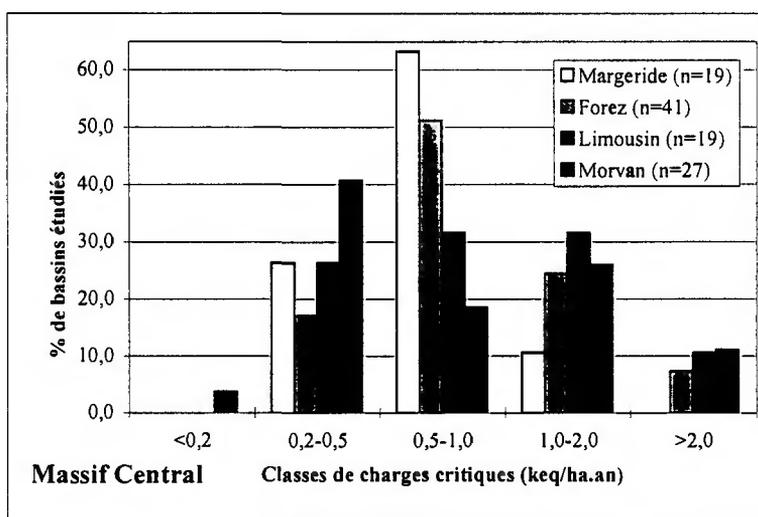
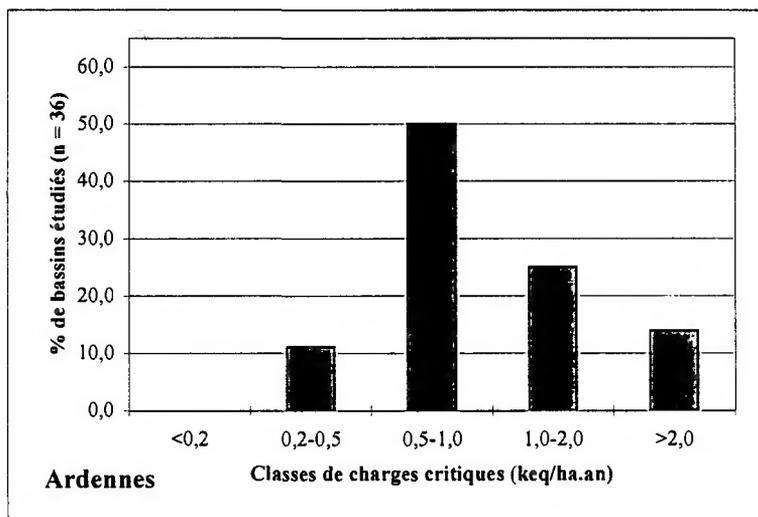
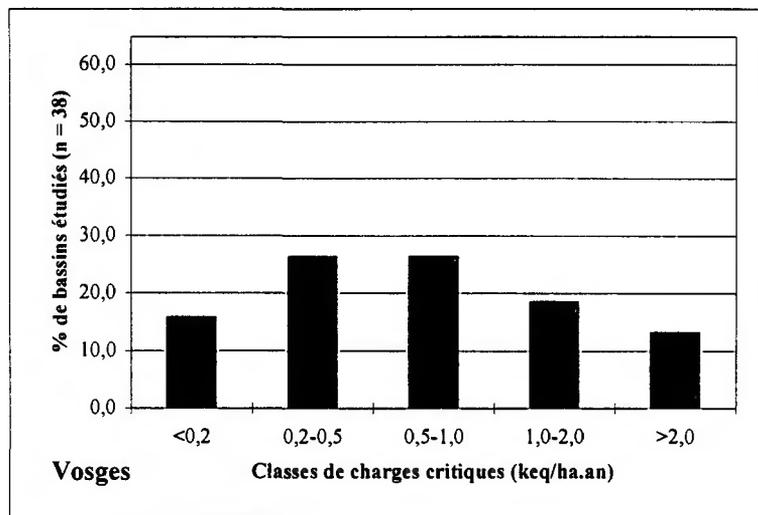


Figure 102. Histogrammes des charges critiques d'acidité calculées pour les ruisseaux des Vosges, des Ardennes et de 4 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez et la Margeride (d'après des données de Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Hissler, 1997 ; Février *et al.*, 1999 ; Guillet *et al.*, 1997)

### 523. Calcul des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers

Le calcul des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers a été réalisé en utilisant le modèle basé sur le bilan de masse à l'état stationnaire ("steady-state mass balance model", SSMB), soit :

$$CL_{(Ac)} = BC_w - ANC_{le(crit)} \quad (102)$$

avec  $ANC_{le(crit)} = -Al_{le(crit)} - H_{le(crit)} = -Q \cdot ([Al]_{crit} + [H]_{crit})$

et  $BC_w$  flux de cations basiques libérés par altération et calculé par le modèle PROFILE en keq/ha.an,  $Q$  en dm, selon le modèle établi au § 521,  $[Al]_{crit} = R_{crit} \cdot (BC_d + BC_w - BC_u)$  avec  $R_{crit} = 1,2 \cdot (Al/BC) = 0,235$  meq/l et  $[H]_{crit} = 0,025$  meq/l tels que définis au § 521.

Ces calculs appliqués aux classes environnementales déjà définies au chapitre 4 sur la base de la sensibilité potentielle du matériau géologique, du type pédogénétique et en tenant compte de la composition chimique des solutions de sols, permettent d'obtenir les valeurs du tableau 44 :

**Tableau 44** - Charges critiques d'acidité et paramètres associés calculés selon la méthode SSMB pour les profils de sols forestiers de 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Placette	$BC_w$ keq/ha.an	$[H]_{crit}$ meq/l	$[Al]_{crit}$ meq/l	$Q$ dm	$CL(Ac)1$ keq/ha.an	$CL(Ac)2$ keq/ha.an
CHP40	1,44	0,025	0,235	4	1,54	3,81
CHS41	1,04	0,025	0,235	2	1,09	2,56
CPS77	0,02	0,025	0,235	2	0,07	0,30
CPS77*	3,65	0,025	0,235	2	3,70	8,23
DOU71	0,68	0,025	0,235	6	0,83	1,67
EPC08	0,58	0,025	0,235	5	0,70	1,54
EPC63	2,68	0,025	0,235	6	2,83	6,04
EPC87	0,94	0,025	0,235	7	1,11	2,40
HET30	0,71	0,025	0,235	15	1,08	3,20
PM40	0,02	0,025	0,235	4	0,12	0,37
SP38	0,52	0,025	0,235	10	0,77	1,53
SP57	0,11	0,025	0,235	4	0,21	0,62
SP68	1,85	0,025	0,235	10	2,10	4,20
Aubure	0,39	0,025	0,235	10	0,64	0,99

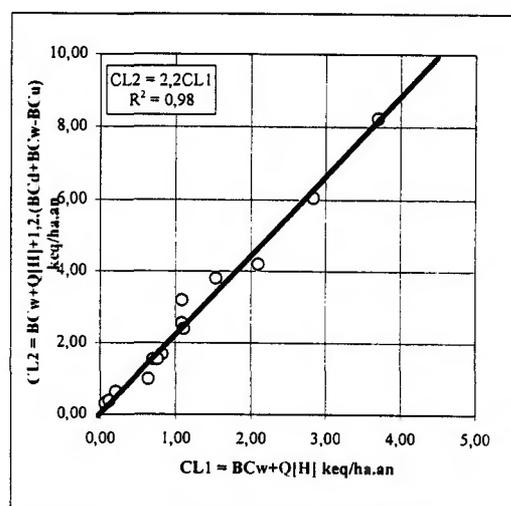
$CL_{(Ac)1} = BC_w + Q \cdot [H]_{crit}$  avec  $[H]_{crit} = 0,025$  meq/l (pH = 4,6)

$CL_{(Ac)2} = BC_w + Q \cdot [H]_{crit} + R_{crit} \cdot (BC_d + BC_w - BC_u)$  avec  $R_{crit} = 1,2 \cdot (Al/BC)_{crit}$

Quelle que soit la méthode, les calculs de charges critiques réalisés montrent la hiérarchie des charges critiques suivantes :

1. CPS77 (grès de Fontainebleau), PM40 (sables des Landes) et SP57 (grès vosgien)
2. Aubure (granite dans les Vosges), EPC08 (schistes des Ardennes), SP38 (dépôts glaciaires sur micaschistes dans les Alpes) et DOU71 (granite dans le Morvan),
3. EPC87 (granite dans le Limousin), HET30 (quartzite dans les Cévennes, Mt Aigoual), CHS41 (limons du Bassin Parisien), CHP40 (alluvions de l'Adour dans le Sud-Ouest)
4. SP68 (grauwackes du Sud des Vosges) et EPC63 (scories basaltiques dans le Massif Central)

Une différence importante apparaît entre les deux modes de calcul de charges critiques selon que l'on tient compte ou non du rapport Al/Ca critique (Fig.103).

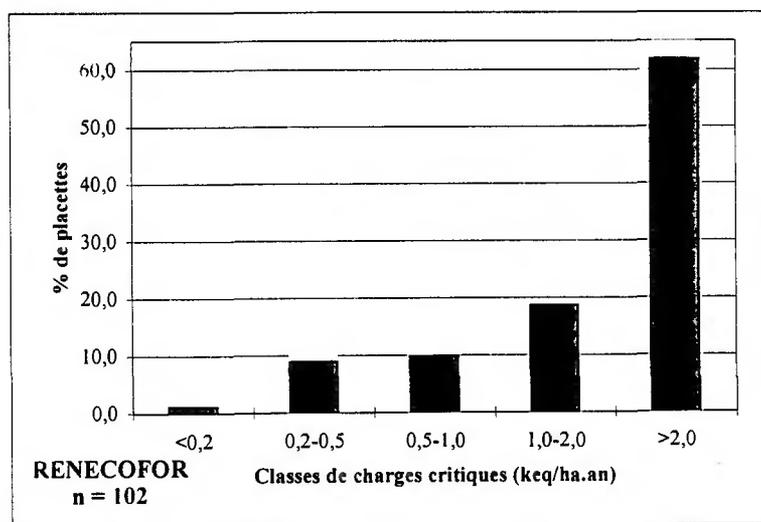


**Figure 103.** Relation entre les charges critiques acides pour les sols forestiers calculées avec (CL2) et sans (CL1) le rapport Al/BC pour 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

La prise en compte du rapport ( $R_{crit}$ ) élève notablement les valeurs de charges critiques (d'un facteur 2) sans que la signification de ce rapport ait véritablement été clairement montrée dans le milieu naturel. En effet, certains auteurs s'interrogent sur la tolérance réelle des systèmes racinaires de différents écosystèmes et sur leur effet réel en termes de dommages forestiers (Lokke *et al.*, 1996). Actuellement, aucun indicateur biologique n'est en fait réellement disponible pour cette approche ; les évolutions de composition floristique ou les mycorhizes des racines pourraient être proposées pour servir de base à un tel indicateur (Finlay, 1995, *in* Lokke *et al.*, 1996).

Quoi qu'il en soit, actuellement, la relation établie entre les deux calculs pourrait permettre de passer simplement d'une estimation à l'autre pour une première approche et d'éviter de disposer des données concernant le dépôt de cations basiques (mesuré sous forêt en France uniquement dans les stations du réseau CATAENAT) ainsi que du calcul des prélèvements des cations par la biomasse. En définitive, seule l'estimation du flux de cations basiques issus de l'altération ( $BC_w$ ) et du drainage ( $Q$ ) reste véritablement indispensable à l'extrapolation du calcul des charges critiques. Toutefois, cette relation établie sur quelques points seulement reste à valider plus largement.

Ainsi, compte tenu des modélisations possibles du paramètre de l'altération ( $BC_w$ ) à partir de paramètres de profils de sol analysés (chap. 4), de la modélisation simplifiée de  $Q$  (voir § 513) et de la relation établie ci-dessus, nous avons pu calculer les charges critiques d'acidité pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR (Fig. 104).



**Figure 104.** Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les sols forestiers des 102 placettes étudiées du réseau RENECOFOR (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998 ; Ulrich *et al.*, 1998)

Ceci nous a permis d'établir une synthèse des résultats par types de matériaux géologiques et de sols (Tab. 45).

**Tableau 45** - Charges critiques d'acidité modélisées par classes de matériaux et de sols à partir des calculs réalisés par la méthode SSMB sur les 102 placettes du réseau RENECOFOR (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

<i>Formations géo-pédologiques</i>		<i>n</i>	<i>CL(Ac)1 médiane</i>	<i>CL(Ac)1 5e centile</i>	<i>CL(Ac)2 médiane</i>
<b>IA- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles, calcaires</b>		<b>2</b>			
1	Dunes (amont : calcaire du Crétacé)	2	0,57	0,49	1,25
2	Alluvions récentes et anciennes (à envt général calcaire)	0	>> 10	>> 10	>> 10
3	Conglomérat, ± argileux (Oligocène, Eocène moy. et sup.)	0	>> 10	>> 10	>> 10
4	Loess (calcaire)	0	>> 10	>> 10	>> 10
<b>IB- LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES meubles, acides</b>		<b>35</b>			
5	Dunes (du Miocène et du Pliocène, acides)	1			
6	Sables du Pliocène, de l'Eocène et du Crétacé inférieur	5			
7	Sables des Landes	2			
8	Sables et grès de l'Oligocène (type Fontainebleau)	2			
	<i>Sous-total</i>	<b>10</b>	0,15	0,09	0,33
9	Formations à silex (Eocène, sableuses)	3	0,44	0,21	0,96
10	Formations à silex (Eocène, à sables sur argile)	4	0,68	0,57	1,50
11	Formations à silex (Miocène, à limons sur argile)	7	3,09	1,28	6,80
12	Lehms et limons des plateaux (acides)	3	10,75	(5,00)	>> 10
13	Alluvions anciennes (acides)	4	1,22	1,05	2,69
14	Terrasses glaciaires et Villafranchiennes (plaine)	1	1,24	-	2,72
15	Formations glaciaires (acides, montagne)	2	1,43	0,97	3,14
16	Alluvions récentes (à envt général acide)	1	1,67	-	3,68
<b>IIA LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, calcaires</b>		<b>25</b>			
17	Calcaires et craies du Crétacé supérieur	0	>> 10	>> 10	>> 10
18	Calcaires durs du Jurassique	13	>> 10	>> 10	>> 10
19	Marnes, calcaires et argiles du Trias supérieur et moyen	8	>> 10	7,03	>> 10
20	Flysch (de type calschistes ou calshales) et schistes lustrés	4	>> 10	3,63	>> 10
<b>IIIB LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES dures, acides</b>		<b>21</b>			
21	Schistes (du Permien à l'Ordovicien)	0	?	?	?
22	Schistes, phyllades et quartzites du Briovérien et du Cambrien	8	0,65	0,42	1,44
23	Grès siliceux (Grès vosgien du Trias inf. et de l'Ordovicien)	6	0,28	0,12	0,61
24	Grès argileux (Trias inférieur)	7	1,46	0,77	3,21
<b>III- LES FORMATIONS METAMORPHIQUES</b>		<b>17</b>			
25	Micaschistes	3	1,72	1,14	3,78
26	Gneiss et migmatites	6	0,83	0,48	1,83
27	Granites à biotites (acides)	1	0,27	-	0,59
28	Granites autres	5	0,66	0,52	1,45
29	Granodiorites, diorites, gabbros, péridotites et amphiboles	2	8,5	6,69	>> 10
<b>IV- LES FORMATIONS VOLCANIQUES</b>		<b>2</b>			
30	Rhyolites et tufs	0	1,50	1,00	3,50
31	Basaltes, andésites, labradorites, phonolites, dolérites, diabases...	2	2,34	2,15	5,15

$$CL_{(Ac)1} = BC_v + Q \cdot [H]_{crit}, \text{ avec } BC_v = 0,1666 \times (A \cdot S_{20-40}) - Q(dm) = (1-i) \cdot P - T; [H]_{crit} = 0,025 \text{ meq/l} \\ (\text{pH} = 4,6) \text{ et } CL_{(Ac)2} = 2,2 \cdot CL_{(Ac)1}$$

Afin de s'assurer de la vraisemblance de la modélisation effectuée, nous avons mis en relation les valeurs de charges critiques obtenues ( $CL_{(Ac)1}$  et  $CL_{(Ac)2}$ ) à partir des données calculées et des données modélisées sur les mêmes placettes (Fig. 105).

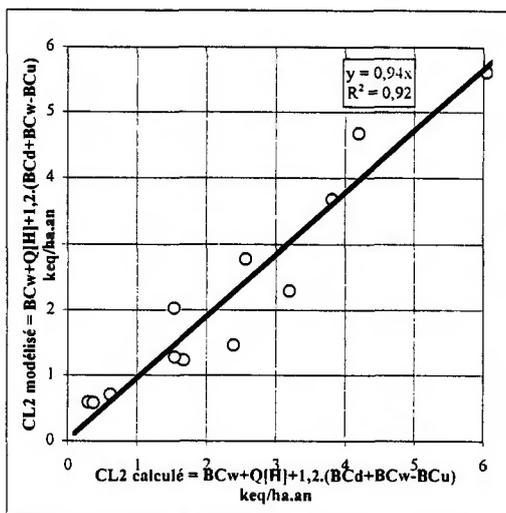


Figure 105. Relation entre les charges critiques acides calculées et celles mesurées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Si l'on compare les valeurs de charges critiques calculées à partir des données d'altération modélisées par PROFILE pour les 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT et pour l'ensemble des placettes du réseau RENECOFOR (Tab. 44 et 45), on constate que les placettes sélectionnées présentent dans la plupart des cas des valeurs de charges critiques d'acidité relativement proches des médianes observées. Quelques placettes situées sur les formations alluviales meubles acides (CHP40, CHS41) ou sur formations acides en montagne (SP57, SP38 et SP68) présentent des valeurs de charges critiques proches du 5ème percentile.

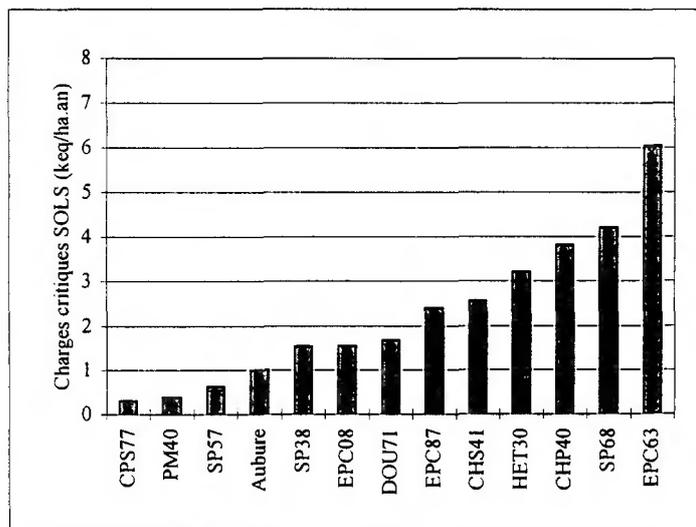


Figure 106. Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

L'analyse menée pour l'ensemble des placettes, à l'échelle du territoire, permet de pondérer les résultats obtenus et d'ajuster des classes de valeurs par grands ensembles de matériaux géologiques et de sols. Ainsi, 7 classes peuvent être déduites des estimations réalisées dans les Vosges et les Ardennes et des calculs réalisés sur 12 placettes du réseau CATAENAT, vis-à-vis des classes établies ici sur l'ensemble des placettes du réseau RENECOFOR (Tab. 46).

**Tableau 46** - Classes de  $CL_{Ac}$  selon les estimations réalisées dans les Vosges, les Ardennes et pour les 12 placettes du réseau CATAENAT sélectionnées et celles déduites des 102 placettes RENECOFOR

	Types de formations	Classes $CL(Ac)1^*$ (keq/ha.an)	Classes $CL(Ac)2$ (keq/ha.an)
1	Sables purs et grès	0,15-0,30 (0,10-0,15)	0,30-0,60
2	Granites acides, sables (form. à silex)	0,30-0,50 (0,20)	0,60-1,00
3	Granites, schistes (Cambrien), quartzites	0,60-1,00 (0,50)	1,00-1,50
4	Gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (S/A de form. à	0,80-1,50 (0,50-1,00)	1,50-2,00
5	Micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides	1,20-2,00 (0,80-1,20)	2,00-4,00
6	Basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros	2,50-10,00 (2,00-6,50)	5,00-15,00
7	Calcaires (tout type)	>> 10,00 (4,00-12,00)	>> 10,00

\* entre parenthèses, les valeurs du 5ème percentile

#### 524. Comparaison avec les apports atmosphériques acides ("exceedance")

Les charges critiques une fois établies, il reste maintenant à savoir si ces valeurs sont actuellement dépassées par les apports atmosphériques acides. Ce sont les "exceedances".

Le dépassement des charges critiques par les apports atmosphériques acides ou *exceedance* représente l'excès des apports en protons actuels par rapport à la charge critique d'acidité. Suivant les auteurs, elle s'exprime de trois manières différentes :

1. en tenant compte de la totalité des protons apportés *via* l'atmosphère au bassin versant ;
2. à partir des apports atmosphériques en protons qui correspondent aux dépôts de soufre et d'azote totaux sous couvert forestier et en tenant compte des cations basiques apportés ; dans ces deux cas, on a utilisé les valeurs de dépôt mesurées dans les stations du réseau CATAENAT (Ulrich *et al.*, 1998) ;
3. en faisant intervenir la production d'acidité interne au bassin versant (Van Breemen *et al.*, 1984, Van Praag *et al.*, 1991). Pour cela, deux voies comparatives ont été utilisées :
  - les flux de protons produits dans les sols des bassins résineux du Strengbach à Aubure (Vosges), et de La Latte au Mont Lozère (Massif Central) (Probst *et al.*, 1995a),
  - l'acidité produite au sein des sols des bassins versants a aussi été calculée selon Harriman *et al.* (1995) en Grande-Bretagne.

Pour la première voie, l'acidité produite ou consommée dans les sols a été estimée comme étant liée à l'assimilation de cations par la biomasse (0,28 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> au Lozère, 0,64 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> à Aubure), à la dissolution de CO<sub>2</sub> (0,45 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> au Lozère, 0,38 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> à Aubure), à l'assimilation des anions par la végétation (-0,04 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> au Lozère, -0,08 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> à Aubure), à la rétention des anions dans le sol (0,18 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> au Lozère, 0,12 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> à Aubure) et à la transformation de l'azote (0,06 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> au Lozère, 0,04 Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> à Aubure). Une valeur d'apport interne de protons de 0,93 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour La Latte et 1,10 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour Aubure a été calculée (Probst *et al.*, 1995).

Pour la seconde voie, le modèle de Harriman *et al.* (1995) a été appliqué aux données de dépôt atmosphérique du réseau CATAENAT (Ulrich *et al.*, 1998) :

$$EX_{(Ac)} = S_d + N_d - BC_d + BC_u - N_u - N_i - N_{de} - CL_{(Ac)} \quad (103)$$

$S_d$  : quantité totale de soufre apportée au bassin versant en keq/ha.an ;  $N_d$  : quantité totale d'azote apportée au bassin versant en keq/ha.an ;  $BC_d$  : quantité totale de cations basiques apportée au bassin versant en keq/ha.an ;  $BC_u$  : quantité totale de protons libérés correspondant à la quantité totale de cations basiques fixée par les arbres en Keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> ;  $N_u$  : quantité totale d'azote prélevée par les arbres en keq/ha.an ;  $N_i$  : quantité totale d'azote immobilisée au niveau des racines en keq/ha.an ;  $N_{de}$  : quantité totale d'azote liée à la dénitrification des sols en keq/ha.an.

##### 5241. Exceedance pour les eaux de surface

Les valeurs d'*exceedance* ont été calculées à partir des données de dépôt atmosphérique des placettes du réseau CATAENAT suivantes :

- SP57 pour les ruisseaux sur grès du Nord des Vosges, et SP68, pour les ruisseaux sur granites du centre et du Sud des Vosges,
- EPC08 pour les ruisseaux des Ardennes,
- DOU71 pour les ruisseaux du Morvan, EPC87 pour les ruisseaux du Limousin, EPC63 pour les ruisseaux du Forez et de la Margeride, HET30 pour les ruisseaux des Cévennes.

Les résultats obtenus avec les données du réseau CATAENAT ont été comparés à deux autres sources de données :

- 7 stations du réseau DEMENT (Dambrine *et al.*, 1993) qui ont permis un contrôle sur les Vosges: Le Donon, pour les ruisseaux sur grès, Le Bonhomme, Ban-sur-Meurthe pour les ruisseaux du centre des Vosges, Val d'Ajol, Sewen et Plain du Canon pour les ruisseaux du Sud des Vosges,
- les bilans de protons réalisés à Aubure et sur le bassin versant de La Latte au Mont Lozère (Probst *et al.*, 1995).

Les figures 107 et 108 illustrent les différences observées entre les calculs d'*exceedance* réalisés à partir des différentes sources de données de dépôt atmosphérique. Les relations entre les types d'*exceedance* calculées à partir des données du réseau DEMENT et du réseau CATAENAT sont très significatives, malgré un nombre bien plus important de stations de mesure pour le réseau DEMENT (7 contre 2). Les différences entre les calculs sont donc très faibles.

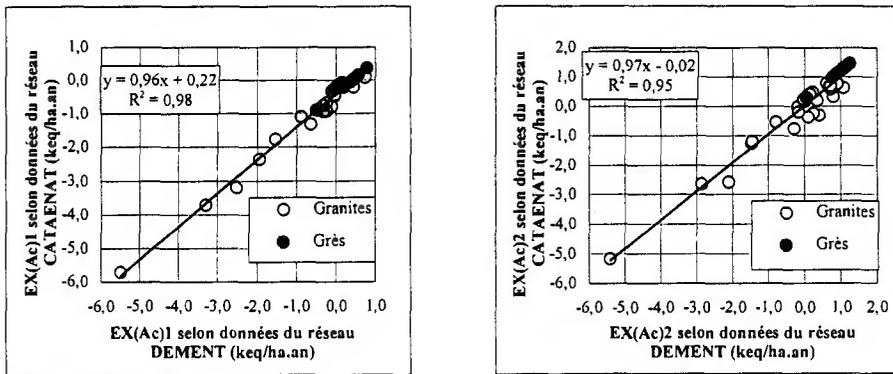


Figure 107. Comparaison des calculs d'*exceedance* pour les ruisseaux des Vosges selon les données du réseau DEMENT et des 2 placettes CATAENAT SP57 et SP68 considérant les apports de protons (EX(Ac)1) et les apports de soufre et d'azote (EX(Ac)2) (d'après des données de Dambrine *et al.*, 1993, 1995 ; Probst *et al.*, 1995 ; Ulrich *et al.*, 1998)

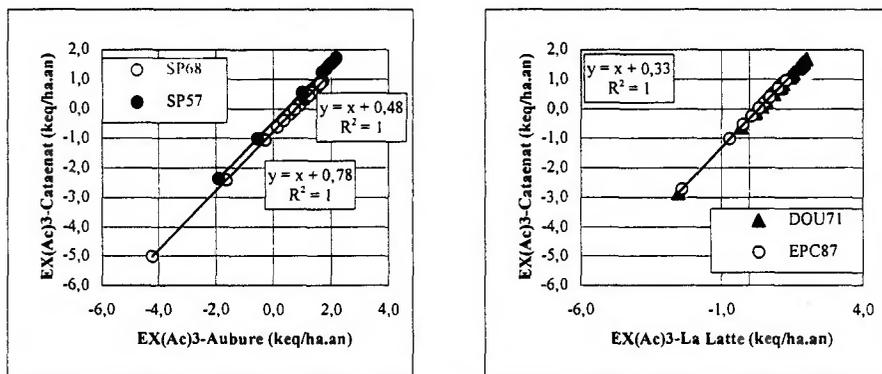
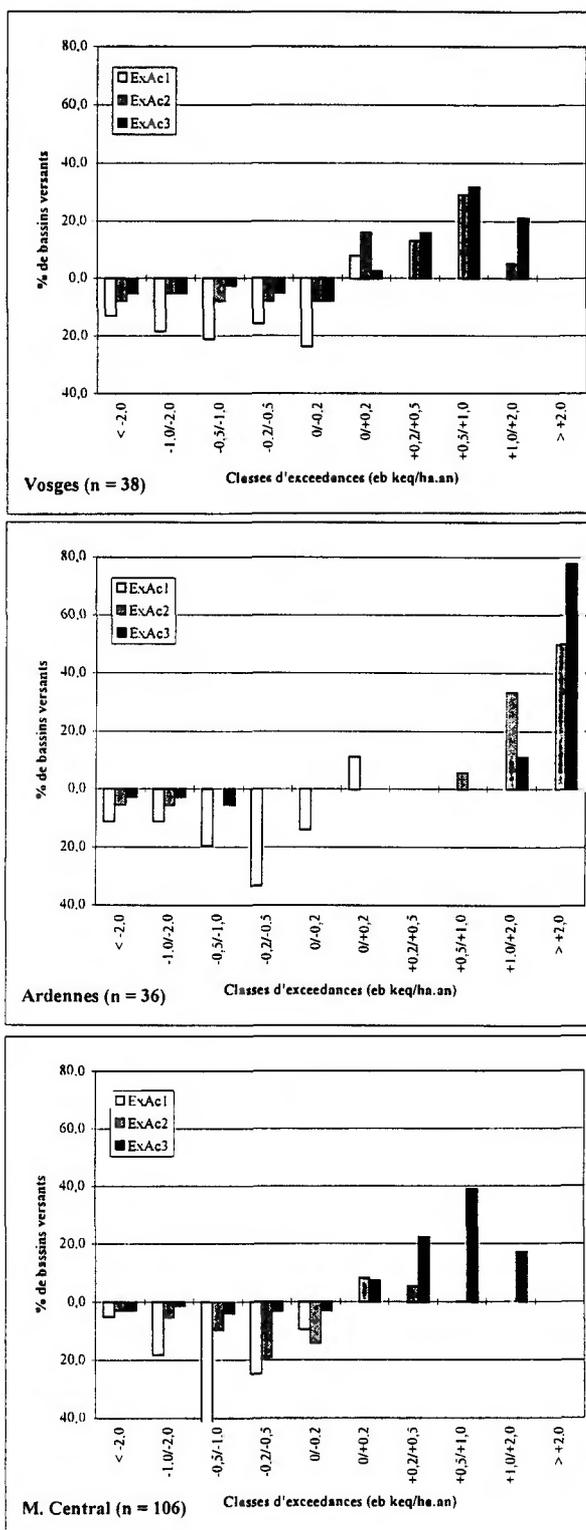


Figure 108. Comparaison des calculs d'*exceedance* pour les ruisseaux des Vosges et du Massif Central selon les bilans forestiers de protons liés à la production forestière à Aubure et à La Latte (Probst *et al.*, 1995) et les données des placettes CATAENAT (Ulrich *et al.*, 1998) correspondantes considérant l'acidité produite ou consommée dans les sols (EX(Ac)3)

Les bilans de protons réalisés dans les bassins versants du Strengbach (Aubure) et à La Latte (Mont Lozère) (Probst *et al.*, 1995) sont comparables à ceux réalisés sur les placettes du réseau CATAENAT étudiées. Le bilan calculé à Aubure (granite acide du Brézouard) est très proche de celui calculé sur la placette SP57 (grès vosgien), mais est plus éloigné de celui de la placette SP68 (grauwackes). Enfin, le bilan calculé pour La Latte s'applique aussi assez bien aux placettes du Massif Central sur granites ( $y=x + 0,33$ ) pour DOU71, EPC 87, que dans le cas des ruisseaux du Morvan et du Limousin présenté ci-dessus ;  $y=x+0,38$  pour EPC63 et HET30, que des ruisseaux du Forez, de la Margeride et des Cévennes.



**Figure 109.** Histogrammes des *excedances* calculées pour les ruisseaux des Vosges, des Ardennes et de 4 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez et la Margeride

Les valeurs d'*exceedance* les plus faibles sont obtenues en utilisant la première méthode, sur la base des seuls apports en protons atmosphériques. Environ 10 % des ruisseaux présentent des dépassements de charges critiques limités à moins de 0,2 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> dans les Vosges (8 % des bassins) et les Ardennes (12 % des bassins) ; aucun dépassement n'est constaté dans les ruisseaux du Massif Central. Cela signifie que les apports acides actuels à l'écosystème n'affectent pas l'équilibre des bassins et qu'ils sont tout à fait en mesure de les neutraliser grâce à leur pouvoir tampon.

Les valeurs établies selon la deuxième méthode présentent selon les massifs les dépassements suivants :

Vosges : 0,05 à 1,2 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,5), pour 63 % des bassins versants,  
 Ardennes : 0,8 à 2,6 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 2,0), pour 89 % des bassins versants,  
 Morvan : 0,15 à 1,1 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,8), pour 65 % des bassins versants,  
 Limousin : 0,1 à 0,35 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,2), pour 30 % des bassins versants,  
 Forez : 0,1 à 0,4 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,2), pour 30 % des bassins versants,  
 Margeride : 0,05 à 0,45 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,15), pour 60 % des bassins versants,  
 Cévennes : 0,05 à 0,95 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,35), pour 20 % des bassins versants.

Les *exceedances* obtenues à partir de la troisième méthode sont encore plus importantes :

Vosges : 0,05 à 1,7 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,8), pour 78 % des bassins,  
 Ardennes : 1,6 à 3,4 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 2,8), pour 89 % des bassins,  
 Morvan : 0,1 à 1,7 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 1,3), pour 93 % des bassins versants,  
 Limousin : 0,05 à 1,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,5), pour 90 % des bassins versants,  
 Forez : 0,05 à 1,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,4), pour 88 % des bassins versants,  
 Margeride : 0,2 à 1,0 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 0,6), pour 100 % des bassins versants,  
 Cévennes : 0,1 à 2,5 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (médiane 1,2), pour 60 % des bassins versants.

En définitive, quelle que soit la méthode, la hiérarchie observée des susceptibilités aux dépassements de charges critiques est la suivante :

Ardennes > Vosges > Massif Central (Cévennes > Margeride > Morvan > Limousin > Forez).

En ce qui concerne les ruisseaux des bassins versants correspondant aux placettes CATAENAT sélectionnées, les valeurs observées sont les suivantes (Tab. 47) :

**Tableau 47** - Valeurs d'*exceedance* pour les eaux de surface des 12 placettes sélectionnées du réseau CATAENAT et le bassin versant du Strengbach à Aubure (d'après des données d'Ulrich *et al.*, 1998 ; Probst *et al.*, 1990)

Placette	pH	Q (dm)	BCo* (µeq/l)	CL(Ac)1 keq/ha.an	CL(Ac)2 keq/ha.an	EX(Ac)1 keq/ha.an	EX(Ac)2 keq/ha.an	EX(Ac)3 keq/ha.an
CHP40	-	-	-	-	-	-	-	-
CHS41	6,43	2	189	0,40	0,32	-0,36	0,11	1,03
CPS77	-	-	-	-	-	-	-	-
DOU71	7,05	6	89	0,55	0,35	-0,36	0,71	1,70
EPC08	5,05	5	140	0,70	0,55	-0,24	2,16	3,36
EPC63	7,69	6	578	3,50	3,29	-3,41	-2,77	-1,87
EPC87	6,58	7	50	0,35	0,14	-0,30	0,27	1,28
HET30	6,43	15	35	0,55	0,08	-0,15	1,07	3,47
PM40	4,49	4	24	0,10	0,00	-0,05	0,20	1,27
SP38	7,41	10	170	1,70	1,40	-1,60	-1,34	-0,40
SP57	5,89	4	46	0,20	0,06	0,01	0,93	1,93
SP68	7,62	10	614	6,10	5,84	-6,02	-5,35	-4,86
Aubure	6,81	10	53	0,53	0,23	-0,41	0,27	0,75

$$CL_{(Ac)1} = Q([BC^*]_0) ; CL_{(Ac)2} = Q([BC^*]_0 - [ANC]_{limit})$$

$$EX_{(Ac)1} = H_d - CL_{(Ac)2} ; EX_{(Ac)2} = (S_d + N_d) + BC_d - CL_{(Ac)2} ; EX_{(Ac)3} = S_d + N_d - BC_d + BC_u - N_u - N_i - N_{de} - CL_{(Ac)2}$$

Les caractéristiques générales issues du tableau 47 et de la figure 110 sont les suivantes :

- peu de dépassements sont observés par la première méthode tenant compte du seul dépôt de protons ; seul SP57 est très légèrement dépassé sur la base des seuls protons,
- toutes les valeurs d'*exceedance* calculées s'inscrivent entre les valeurs extrêmes calculées pour les ensembles régionaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central,
- les dépassements observés sur les sites sensibles dans les plaines de l'Ouest (PM40, CHS41) sont comparables à ceux calculés pour le Massif Central.

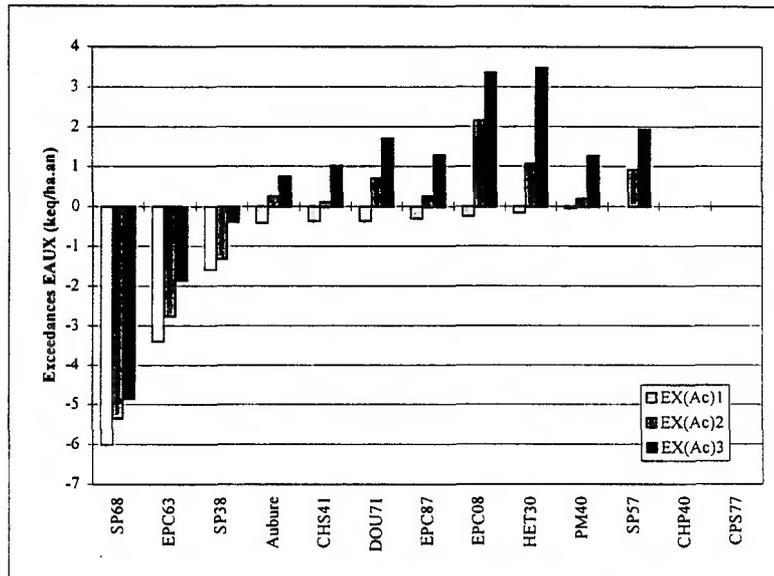


Figure 110. Histogrammes des *exceedances* calculées pour les ruisseaux des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Quelques particularités sont mises en évidence (Tab 48 et Fig. 111) :

- l'absence de dépassements pour les placettes EPC63 (scories basaltiques dans les Volcans d'Auvergne), SP68 (grauwackes des Ballons des Vosges) et SP 38 (micaschistes dans la chaîne alpine de Belledonne),
- la position extrême de la placette HET30 (Mont Aigoual) qui reçoit un important dépôt atmosphérique lié principalement à des quantités pluviométriques très importantes. De fait, la placette HET30 présente le plus fort dépassement de toutes les valeurs calculées par la méthode prenant en compte l'acidité susceptible d'être produite ou consommée par les sols.

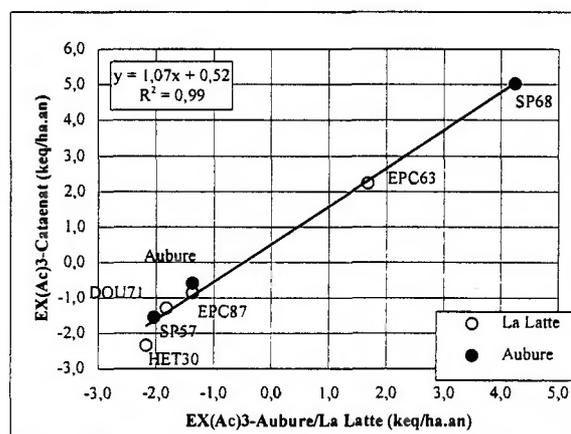


Figure 111. Comparaison des calculs d'*exceedance* pour les ruisseaux des placettes CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998) selon les bilans forestiers de protons réalisés à Aubure et à La Latte (Probst *et al.*, 1995) considérant l'acidité produite ou consommée dans les sols (EX(Ac)3)

Enfin, une relation linéaire très significative permet de dériver EX(Ac)<sub>3</sub> à partir de EX(Ac)<sub>2</sub> selon l'équation (Fig. 112) :

$$EX(Ac)3 = 1,06.EX(Ac)2 - 0,62 \quad (r^2 = 0,99, n = 13) \quad (104)$$

Ceci peut ainsi permettre de tenir compte de l'acidité du sol produite par les écosystèmes en l'absence des données nécessaires à ce calcul.

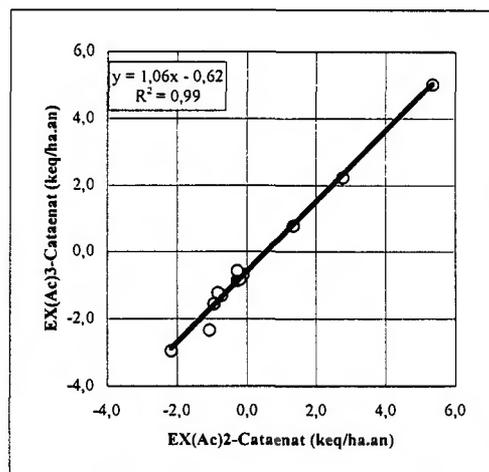


Figure 112. Relation entre les calculs d'excédance pour les ruisseaux des placettes CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998) considérant l'apport de soufre et d'azote atmosphériques (EX(Ac)2) et l'acidité produite/consommée dans les sols (EX(Ac)3) (Probst *et al.*, 1995)

Une relation du même type lie EX(Ac)<sub>1</sub> et EX(Ac)<sub>3</sub> :

$$(EX(Ac))_3 = 1,11.EX(Ac)_1 - 1,5 ; r^2 = 0,90, n = 13) \quad (105)$$

Cependant, la relation est d'autant moins significative que les dépôts atmosphériques en soufre et en azote sont importants.

#### 5242. Exceedance pour les sols forestiers

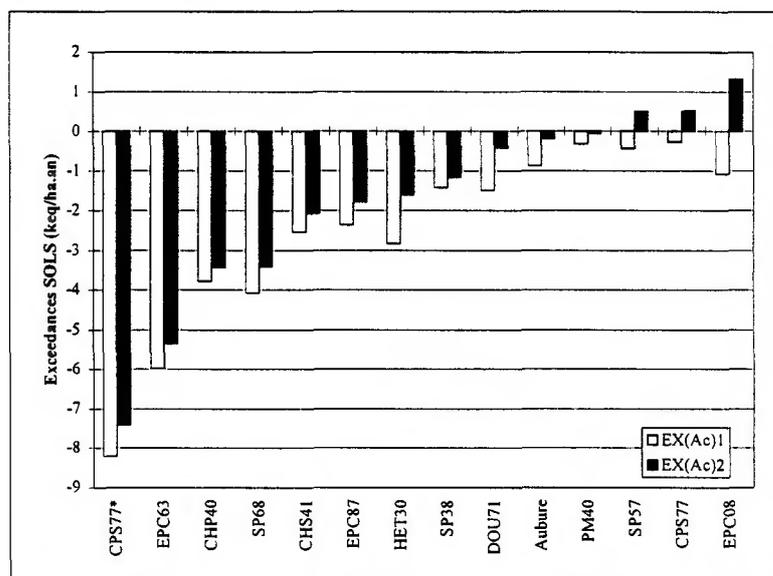
Pour les placettes du réseau CATAENAT sélectionnées, aucun dépassement n'est constaté en utilisant la première méthode (Tab.48). Cela signifie que les apports acides actuels à l'écosystème n'affectent pas l'équilibre des bassins et qu'ils sont en mesure de les assimiler grâce à leur pouvoir tampon.

Tableau 48 - Valeurs d'excédance pour les sols forestiers des 12 placettes du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998) et le bassin versant d'Aubure (d'après des données de Probst *et al.*, 1990)

Placette	BC <sub>w</sub> keq/ha.an	Q dm	CL(Ac)1 keq/ha.an	CL(Ac)2 keq/ha.an	EX(Ac)1 keq/ha.an	EX(Ac)2 keq/ha.an	EX(Ac)2' keq/ha.an
CHP40	1,44	4	1,54	3,81	-3,79	-3,43	-1,16
CHS41	1,04	2	1,09	2,56	-2,54	-2,08	-0,61
CPS77	0,02	2	0,07	0,30	-0,28	0,52	0,75
CPS77*	3,65	2	3,70	8,23	-8,21	-7,41	-2,88
DOU71	0,68	6	0,83	1,67	-1,50	-0,42	0,42
EPC08	0,58	5	0,70	1,54	-1,08	1,32	2,16
EPC63	2,68	6	2,83	6,04	-5,98	-5,34	-2,13
EPC87	0,94	7	1,11	2,40	-2,35	-1,79	-0,50
HET30	0,71	15	1,08	3,20	-2,82	-1,61	0,52
PM40	0,02	4	0,12	0,37	-0,32	-0,07	0,18
SP38	0,52	10	0,77	1,53	-1,43	-1,17	-0,41
SP57	0,11	4	0,21	0,62	-0,43	0,50	0,91
SP68	1,85	10	2,10	4,20	-4,08	-3,41	-1,31
Aubure	0,39	10	0,64	0,99	-0,87	-0,20	0,16

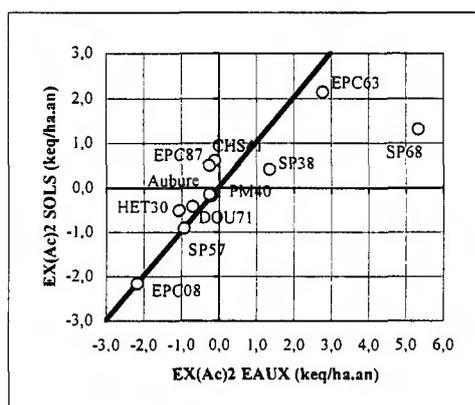
$CL_{(Ac)1} = BC_w + Q.[H]_{crit}$  avec  $[H]_{crit} = 0,025$  meq/l (pH = 4,6) ;  $CL_{(Ac)2} = BC_w + Q.[H]_{crit} + R_{crit}.(BC_d + BC_w - BC_u)$  avec  $R_{crit} = 1,2.(Al/BC)_{crit}$  ;  $EX_{(Ac)1} = H_d - CL_{(Ac)2}$  ;  $EX_{(Ac)2} = (S_d + N_d) + BC_d - CL_{(Ac)1}$  ;  $EX_{(Ac)2'} = (S_d + N_d) + BC_d - CL_{(Ac)2}$

En revanche, en utilisant la 2ème méthode comptabilisant les apports de soufre et d'azote, toutes les placettes définies précédemment comme *a priori* sensibles à l'acidification présentent des valeurs d'*exceedance* plus ou moins importantes (de 0,2 à 2,2 keq/ha.an), soit (Fig. 113) : EPC08 (Vosges) > SP57 (Ardennes) > CPS77 (Fontainebleau) > HET30 (Aigoual) > DOU71 (Morvan) > Aubure et PM40 (Landes).



**Figure 113.** Histogramme des valeurs d'*exceedances* calculées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Ainsi, les deux méthodes qui prennent en compte plus de paramètres (notamment l'incidence de l'essence forestière) sont plus précises et amènent à des valeurs qui dépassent notablement les seuils de charges critiques, en particulier pour les eaux de ruisseaux, mais aussi pour les sols (Fig. 114).



**Figure 114.** Relation entre les valeurs d'*exceedance* pour les eaux de ruisseaux et les sols des placettes CATAENAT (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998) établis en considérant les apports atmosphériques de soufre et d'azote (EX(Ac)2)

On peut remarquer que les Ardennes (EPC08), les Vosges (SP57 sur grès, de façon moindre Aubure sur granite acide) et la bordure Est du Massif Central DOU71 et HET30) présentent des *exceedances* d'acidité importantes à la fois sur les sols et les eaux de surface, comme cela a déjà été montré antérieurement (Party *et al.*, 1995 ; Février *et al.*, 1999). Les situations les plus acides de plaine (CPS77 à Fontainebleau, CHS41 dans les limons acides du Bassin Parisien, PM40 dans les sables des Landes) présentent en revanche des dépassements seulement pour les eaux. Enfin, la bordure Ouest du Massif Central ne semble actuellement concernée par ces *exceedances*, que pour les eaux et de façon modérée (EPC87 dans le Limousin). Ces méthodes ont été appliquées à l'ensemble des 102 placettes du réseau RENECOFOR pour calculer les *exceedances* à l'échelle du territoire (Fig. 115).

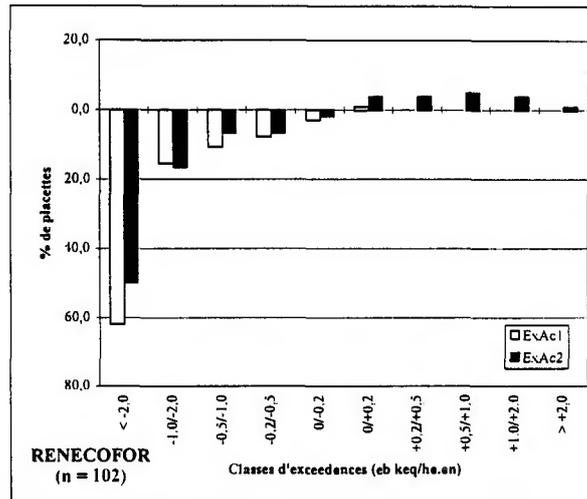


Figure 115. Histogramme des valeurs d'excédance calculées pour les sols forestiers des 102 placettes étudiées du réseau RENECOFOR (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998 ; Brêthes et Ulrich, 1998)

Les résultats confirment ceux obtenus à partir des 12 placettes de référence (Tab. 49).

Tableau 49 - Répartition des dépassements de charges critiques acides pour les sols forestiers des 36 placettes du réseau RENECOFOR par régions et types de matériaux géologiques susceptibles de présenter des dépassements de charges critiques (d'après des données de Ulrich *et al.*, 1998)

Région	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>SABLES acides</b>								
5, 6, 7, 8		PS67a	PS89, CPS77, PS78	CHP49, PL41		CHS86		PM40 a,b,c
9 et 10				PS76 PS44, PM72, CHS60 PS41				
<b>SCHISTES et GRES</b>								
22	EPC08				HET30		CHS35 PS35, PS61, HET14	HET09
23 (24)		CHS57b, CPS67, PS67b, PS88, SP57 HET55					DOU61	
<b>GRANITOÏDES</b>								
26					SP07 EPC34			
27		Aubure			EPC71			
28		EPC88			EPC81 DOU71 HET81, EPC87			

Régions : 1-Ardenes, 2-Vosges, Alsace, Moselle, 3-SW Ile-de-France, Champagne, 4-Val de Loire, Val de Seine, 5-Rebord Est (et Ouest) du Massif Central, 6-Landes de Gascogne, 7-Bretagne et Normandie, 8-Pyrénées

Matériaux et sols : 5,6,7,8 - Sables du Tertiaire, 9,10 - Formations à silex à recouvrements sableux, 22 - Schistes du Cambrien, 23-Grès siliceux, 24 - Grès argileux, 26 - Gneiss et migmatites, 27 - Granites acides, 28 - Autres granites

Dépassements : CL(Ac) dépassée, *risque immédiat de dépassement*, risque modéré de dépassement

Parmi l'ensemble des sites du réseau RENECOFOR, on remarque :

- 18 placettes pour lesquelles EX(Ac)2 est négatif, où les apports atmosphériques dépassent actuellement les charges critiques (une seule d'entre elles présente EX(Ac)1 > 0, il s'agit de PS76),
- 18 autres placettes pour lesquelles EX(Ac)2 est positif mais proche de 0, présentant ainsi soit un risque immédiat (10 placettes pour lesquelles EX(Ac)2 est compris entre 0 et 0,2 keq/ha.an), soit un risque modéré (8 placettes pour lesquelles EX(Ac)2 est compris entre 0,2 et 0,5 keq/ha.an).

Ces placettes à risque se situent sur trois grands ensembles de matériaux :

- les sables acides (ensembles 5 à 10 définis au chapitre 4), comportant surtout les sables du Tertiaire et les formations à silex à recouvrement sableux,
- les schistes et les grès (ensembles 22 et 23 définis au chapitre 4), soit les schistes du Cambrien, schistes gréseux et grès siliceux (ponctuellement les grès argileux),
- les granitoïdes (ensembles 26 à 28 définis au chapitre 4), soit certains gneiss et migmatites, les granites acides et d'autres granites *a priori* moins acides.

Parmi les 18 placettes présentant des dépassements de charges critiques pour les sols, 7 concernent les sables acides, 6 les grès, 3 les granites acides ou des roches proches des granites acides. Les 2 dernières concernent pour l'une des schistes, pour l'autre des gneiss et migmatites.

Ces placettes concernent huit grands ensembles régionaux. Il s'agit dans l'ordre des dépassements ou des risques de dépassement de charges critiques acides des ensembles suivants :

- les Ardennes,
- les Vosges, l'Alsace et la Moselle,
- le Sud-Ouest de l'Ile de France (Yvelines, Fontainebleau), plus ponctuellement la Champagne, ces trois ensembles présentant 10 des 18 cas de dépassement,
- le Val de Loire, plus ponctuellement le Val de Seine,
- le rebord Est du Massif Central, plus ponctuellement le rebord Ouest (Limousin, Haute Vienne),
- les Landes de Gascogne,
- la Bretagne et la Normandie.  
ces quatre unités présentant 7 cas de dépassement et 16 des 18 cas à risque de dépassement,
- les Pyrénées, enfin très ponctuellement (1 placette à risque modéré).

Enfin, par rapport aux peuplements forestiers, toutes les essences (sauf le mélèze) sont concernées. Cependant, 3 d'entre elles le sont plus particulièrement :

- le pin sylvestre en priorité, avec 10 placettes sur 14 existantes dans le réseau présentant un dépassement ou un risque de dépassement ; on peut lui associer aussi les plantations de pin maritime et de pin laricio, en dehors de leur région d'origine,
- l'épicéa, avec 6 placettes sur 10 existantes dans le réseau présentant un dépassement ou un risque de dépassement ; on peut lui associer aussi le douglas, mais de façon moindre, et encore plus rarement le sapin,
- le chêne sessile, avec 6 placettes sur 21 existantes dans le réseau présentant un dépassement ou un risque de dépassement.

Enfin, deux autres ensembles présentent des risques de dépassement de charges critiques d'acidité :

- le pin maritime dans les Landes tout d'abord, avec 3 placettes à risque potentiel fort (sur 7 existantes dans le réseau),
- le hêtre en Normandie, dans l'Est de la France ou le Massif Central, avec 5 placettes à risque modéré (sur 21 existantes dans le réseau).

Ces valeurs indiquent que la plupart de ces écosystèmes ne sont pas tous en mesure de supporter l'apport de protons atmosphériques actuels.

Finalement, pour conserver à terme l'intégrité de ces écosystèmes forestiers, deux voies sont possibles:

- agir à court et moyen termes sur les sources d'émissions pour diminuer les dépôts atmosphériques,
- agir sur les choix de gestion forestière à long terme.

Pour définir les priorités régionales, il est nécessaire de cartographier ces résultats.

### 53. SPATIALISATION DES CHARGES CRITIQUES D'ACIDITE POUR LES SOLS FORESTIERS

Dès l'origine du programme européen "charges critiques", un groupe spécial de cartographie a été créé. Antérieurement à ce programme, une carte des milieux sensibles à l'acidification avait été dressée à l'échelle de l'Europe (Chadwick et Kuylenstierna, 1989, in Hettelingh *et al.*, 1991). Actuellement, tous les ans, chaque pays européen est invité à transmettre ses dernières données pour la cartographie au plan européen et tous les 2 ans à faire état de l'avancement de ses travaux. Ces résultats sont alors publiés pour chaque pays (Hettelingh *et al.*, 1991 ; Downing *et al.*, 1993 ; Posch *et al.*, 1993, 1995, 1997).

Cette cartographie s'appuie sur un maillage au pas de 50 km, dite grille EMEP50, pour laquelle des modélisations du dépôt atmosphérique sont établies à partir de la connaissance de la localisation et de la nature des sources d'émission vis-à-vis du soufre et de l'azote. C'est notamment pour cette raison que les méthodes de calcul utilisées en Europe concernant les charges critiques d'acidité permettent de séparer les calculs pour le soufre et l'azote, afin de pouvoir simuler les effets des réductions des émissions atmosphériques de l'un ou l'autre de ces composés. Dans ce paragraphe, notre objectif est de présenter à l'aide d'un SIG une cartographie des charges critiques d'acidité actuelle calculées pour les sols forestiers, représentant le cumul des charges critiques pour les protons, le soufre et l'azote. Nous présenterons ainsi successivement les couvertures et le modèle cartographique utilisés, puis les résultats cartographiques obtenus et la validation de ceux-ci. Enfin, les écarts de résultats obtenus par deux traitements différents des données permettront de discuter des incertitudes liées aux données et aux méthodes de calculs.

#### 531. Cartes et modèle cartographique utilisés

##### 5311. Les couvertures cartographiques utilisées

La réalisation d'une carte de charges critiques d'acidité pour les sols forestiers nécessite de connaître l'altération, le drainage ainsi que la couverture végétale. Ainsi, quatre cartes sont nécessaires :

1. une carte des sols (Fig. 116) et des matériaux géologiques en vue d'en dériver une carte d'altération potentielle des couples sols-roches du territoire français,
2. une carte du drainage profond (Fig. 117), assimilable au bilan hydrique, soit P - ETP -RU,
3. une carte de l'occupation du sol par les formations végétales naturelles, forêts et prairies (Fig. 118),
4. une carte des types de végétation potentielle (Fig. 119) pour apprécier l'étendue des classes de charges critiques par formation végétale.

##### 1. Carte des sols

La carte pédologique de France (INRA, 1998) nous a permis de représenter d'une part, la carte des types de sols, et d'autre part, la carte des types de matériaux parentaux. Pour la carte des sols, 21 ensembles de sols ont été définis et pour la carte des matériaux, 31 ensembles.

##### 2. La carte du drainage

C'est la carte des pluies efficaces du BRGM (1986) qui a été utilisée. Celle-ci n'étant pas, à notre connaissance, disponible dans un format numérique, nous l'avons digitalisée et géoréférencée dans un SIG. Elle présente 12 classes de drainage (< 100, 100-150, 150-200, 200-250, 250-300, 300-400, 400-500, 500-750, 750-1000, 1000-1500, > 1500 mm). En ce qui concerne la qualité de cette couverture

cartographique, nous avons vu en début de chapitre 5 que cette carte s'ajustait bien aux données d'ETP, de RU et de RFU des 102 placettes du réseau RENECOFOR distribuées sur l'ensemble du territoire national.

### 3. La carte de l'occupation forestière et prairiale

La carte utilisée est une carte simplifiée représentant les forêts (forêts domaniales et autres forêts, INRA-SCEES, 1989) d'une part, et le pourcentage d'occupation des espaces prairiaux, soit 3 classes de pourcentages du rapport de la surface toujours en herbe vis-à-vis de la surface agricole utile (STH/SAU) : 50 %, 70 %, 85 % (INRA-SCEES, 1989), sur le reste des surfaces non forestières d'autre part. Cette carte a aussi été digitalisée et géoréférencée par nos soins dans un SIG. D'autres sources numériques auraient pu être utilisées, par exemple Corine Landcover ou la carte des peuplements forestiers de l'Inventaire Forestier National. Ces cartes ont cependant l'inconvénient d'être moins immédiates à utiliser. Elles seront utilisées pour les prochaines cartographies.

### 4. La carte de la végétation potentielle

Là encore, les formats numériques de ce type de couverture font à notre connaissance actuellement défaut pour le territoire français. Nous avons donc construit une carte de ce type en utilisant les cartes de synthèse existantes par grand type de formation végétale potentielle d'une part (Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987) et par régions écologiques (Rey et Dupias, 1985) d'autre part, ainsi que la carte fondatrice de la cartographie de la végétation, plus ancienne (Gausson, 1949). Cette carte distingue 18 grandes formations végétales.

#### 5312. Description du modèle cartographique

Un modèle cartographique a été élaboré pour établir la carte des charges critiques. Il présente les étapes suivantes :

1. Une carte des valeurs d'altération a été réalisée avec la carte des sols de France (INRA, 1998). Les 21 types de sols et les 31 types de matériaux parentaux permettent 104 combinaisons. Ces combinaisons ont été regroupées pour définir 31 ensembles (Fig. 120) équivalents à ceux de la typologie définie au chapitre 4 (Tab. 28).

Les valeurs d'altération obtenues après reconstitution minéralogique par le modèle de Barth (5ème percentile) du tableau 28 leur ont ensuite été affectées. Ceci a permis d'obtenir la carte *BCw5* représentée selon 5 classes (Fig. 122) : < 0,2 ; 0,2-0,5 ; 0,5-1,0 ; 1,0-2,0 ; > 2,0 keq/ha.an.

En vue de mesurer les incertitudes portant sur les calculs de charges critiques vis-à-vis de l'altération, une deuxième carte (*BCupp*) a été établie sur le même principe. Celle-ci correspond à l'estimation des valeurs d'altération après reconstitution minéralogique par le modèle UPPSALA utilisé en Suède avec PROFILE (Melkerud *et al.*, 1992) pour l'estimation des valeurs d'altération.

2. Une carte de l'alcalinité drainable admissible a été ensuite dressée avec la carte du drainage Q en multipliant les valeurs cartographiées par les concentrations drainables admissibles définies au chapitre 4 pour le critère Al, soit pour  $H^+$ , 0,025 keq/ha.an (correspondant à pH 4,6), pour  $Al^{3+}$  0,235 keq/ha.an, soit  $AlcQ = 0,26Q(dm)$ . Pour le critère Al/BC, les valeurs de charges critiques obtenues en considérant uniquement  $H^+$  ont été multipliées par 2,2 (selon l'équation de la figure 103).

3. Les cartes précédentes nous ont permis de réaliser deux cartes de charges critiques sur les surfaces naturelles du territoire français essentiellement concernées, les forêts et les surfaces agricoles où le rapport STH/SAU est supérieur à 85 %, soit :

$$CC85 = BCw5 + AlcQ \text{ et } CCupp = BCupp + AlcQ.$$

4. Afin de localiser et de définir l'ampleur des incertitudes concernant l'estimation des valeurs d'altération sur les calculs et les cartes de charges critiques obtenues, la carte des différences a été réalisée, soit :

$$Diff85 = CC85 - CCupp$$

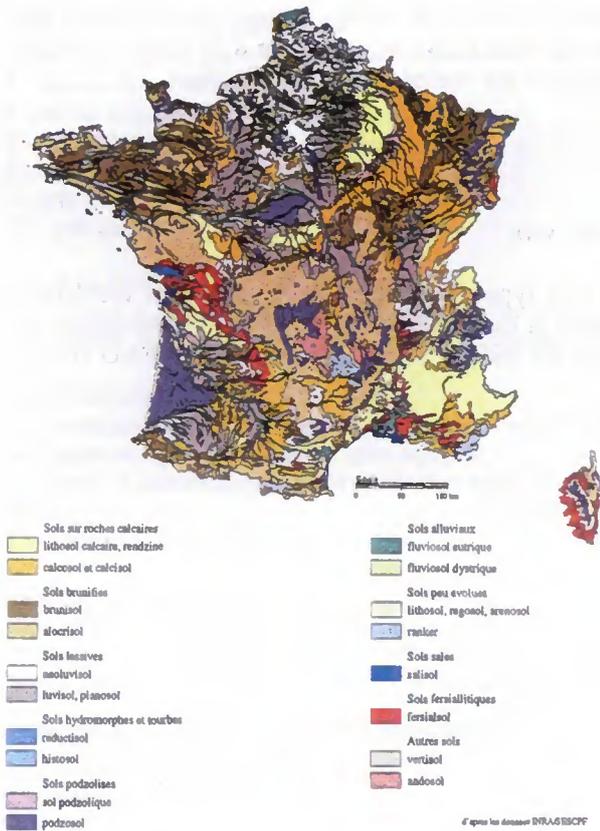


Figure 116. Les principaux types de sols du territoire français (d'après carte INRA, 1998)

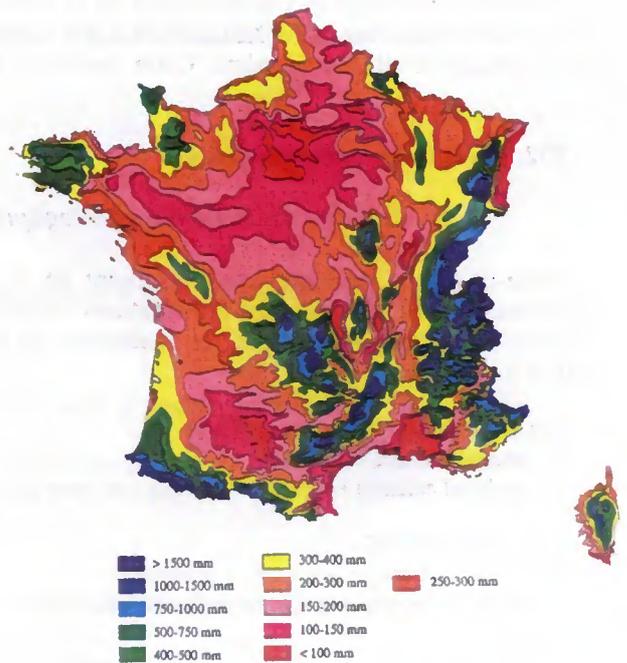


Figure 117. Les précipitations efficaces moyennes annuelles en France (d'après carte BRGM, 1986)

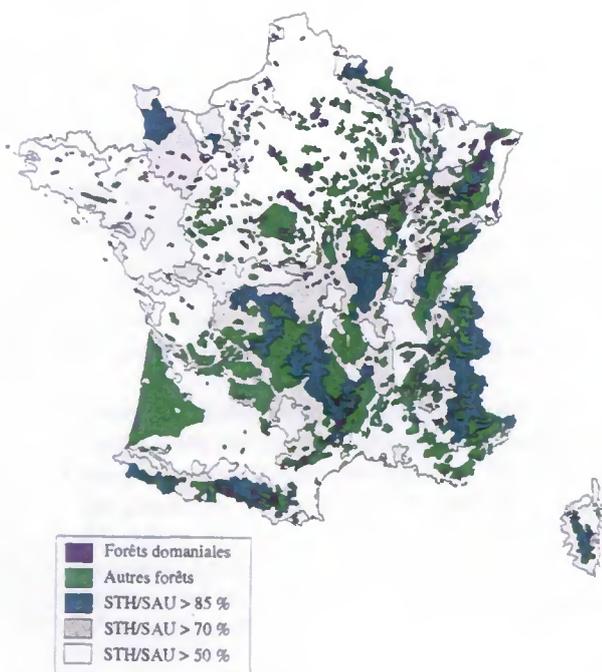


Figure 118. Les espaces forestiers et prairiaux en France (d'après SCEES, 1982)

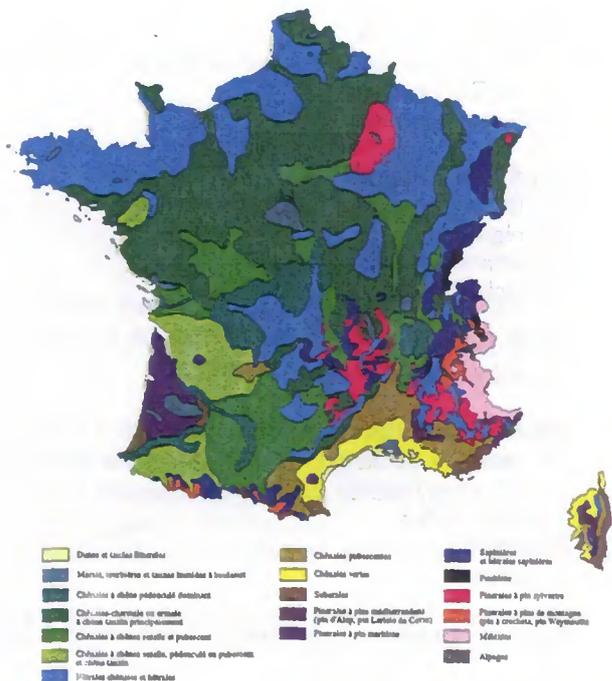


Figure 119. Les types de végétation potentielle du territoire français (d'après Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987, Dupias et Rey, 1985 ; Gausсен, 1949)

5. Enfin, pour tester la vraisemblance de la carte obtenue, la valeur de charge critique pour chacune des 102 placettes du réseau RENECOFOR a été extraite de la carte CC85 et comparée à la valeur obtenue pour chacune d'elle par le calcul. Cette opération a également été réalisée pour les ruisseaux.

## 532. Résultats cartographiques

### 5231. La carte des matériaux géologiques et des sols

Celle-ci est la résultante du croisement de la carte des types de sols et de la carte des matériaux parentaux de ces sols selon les informations contenues dans la base de données de la carte pédologique de France. Pour les *types de sols*, 21 ensembles de sols ont été définis selon la nomenclature FAO (FAO, 1981) :

#### SOLS SUR ROCHES CALCAIRES

- 1 - lithosol calcaire + rendzine
- 2 - cambisol calcaire + cambisol calcique (sol brun calcaire et calcique)

#### SOLS BRUNIFIES

- 3 - cambisol eutrique (sol brun) + phaeozem
- 4 - cambisol dystrique (sol brun acide et brun ocreux)

#### SOLS LESSIVES

- 5 - luvisol orthique (sol brun lessivé ou sol lessivé) + arénosol luvisol
- 6 - podzoluvisol eutrique (sol lessivé glossique) + luvisol gleyique (sol lessivé hydromorphe) + planosol + arénosol gleyo-luvisol

#### SOLS HYDROMORPHES ET TOURBES

- 7 - gleysol
- 8 - histosol (tourbe)

#### SOLS PODZOLIZES

- 9 - podzoluvisol dystrique + luvisol albique (sol podzolique)
- 10 - podzosol (podzol)

#### SOLS ALLUVIAUX

- 11 - fluvisol eutrique (+ fluvisol calcarique) + fluvisol gleyo-eutrique
- 12 - fluvisol calcarique
- 13 - fluvisol dystrique

#### SOLS PEU EVOLUES

- 14 - lithosol (+ régosol + arénosol cambique)
- 15 - régosol
- 16 - arénosol cambique
- 17 - ranker

#### SOLS SALES

- 18 - solontchak + solonetz

#### SOLS MEDITERRANEENS

- 19 - cambisol chromique + luvisol chromique (sol fersiallitique)

#### AUTRES SOLS

- 20 - vertisol
- 21 - andosol

Pour les *matériaux parentaux*, 31 ensembles ont été distingués, soit :

#### DEPOTS ALLUVIAUX

- 1 - alluvions + dépôts fluvio-lacustres + colluvions + alluvions des estuaires
- 2 - dépôts alluviaux anciens + dépôts fluvio-glaciaires + terrasses alluviales
- 3 - moraines

**MATERIAUX SABLEUX**

- 4 - sables + sables graveleux + sables secondaires + sables tertiaires + dépôts sédimentaires sableux anciens
- 5 - sables côtiers non calcaires
- 6 - sables éoliens
- 7 - sables à silex
- 8 - sables côtiers coquillers
- 9 - grès + grès quartzeux fins + grès ferrugineux
- 10 - grès calcaires

**MATERIAUX LIMONEUX**

- 11 - limons + limons d'altération + limons caillouteux + limons anciens + limons argileux + limons sableux
- 12 - loess + loess peu épais + loess sableux + limons éoliens

**MATERIAUX ARGILEUX**

- 13 - matériaux argileux + argile du secondaire + argile du tertiaire + argile d'origine glaciaire
- 14 - sable et argile du primaire + grès argileux
- 15 - argile d'altération des roches calcaires + argile de décarbonatation des calcaires
- 16 - argile à silex
- 17 - formations sidérolithiques

**ROCHES CALCAIRES**

- 18 - calcaire + calcaire du primaire + calcaire du tertiaire + calcaire crayeux + calcaire dur + roches calcaires + calcaire détritique + craie du secondaire + calcaire marneux
- 19 - marne + marne du secondaire + marne du tertiaire + marne schisteuse

**ROCHES CRISTALLINES ET MIGMATITES**

- 20 - roches cristallines et migmatites
- 21 - roches cristallines acides
- 22 - granite
- 23 - gneiss + embrechites
- 24 - roches cristallines métamorphiques
- 25 - schistes verts + micaschistes + schistes argileux
- 26 - schistes

**ROCHES VOLCANIQUES**

- 27 - roches volcaniques + basalte

**FORMATIONS DETRITIQUES**

- 28 - formations détritiques
- 29 - arkose
- 30 - flysch et molasse

**AUTRES ROCHES**

- 31 - matériaux organiques

Les 31 ensembles de matériaux géologiques et de sols obtenus diffèrent peu du tableau 28 (chap.4), établi entre les types de sols mentionnés pour les 102 profils de sols du RENECOFOR et la légende de la carte géologique de France, sauf pour quatre ensembles :

- pour les recouvrements glaciaires de montagne (unité 15 dans le tableau 28) non ou très peu représentés sur la carte des sols de France,
- vis-à-vis des schistes (unités 21 et 22 du tableau 28), pour lesquels les schistes acides (unité 22) et les quartzites du Cambrien ne sont pas explicitement distingués,
- de même vis-à-vis du grès vosgien (unité 23 du tableau 28) qui n'est pas distingué des grès argileux (unité 24 du tableau 28) qui l'entourent,
- enfin, pour les granites (unités 27 et 28 du tableau 28), dans lesquels les granites acides (unité 27) n'apparaissent pas.

Les recouvrements glaciaires de montagne n'ont pas été pris en compte au vu de leur faible représentation. Dans les 3 autres ensembles, une distinction a été opérée sur la base des types de sols présents sur un même matériau. Nous y avons différencié les groupes de sols *a priori* les plus acides, puis nous les avons assimilés aux sols développés sur schistes du Cambrien, granites acides et grès vosgien.



Légende détaillée : tableau 28 p. 135

Echelle  
0 90 180 km

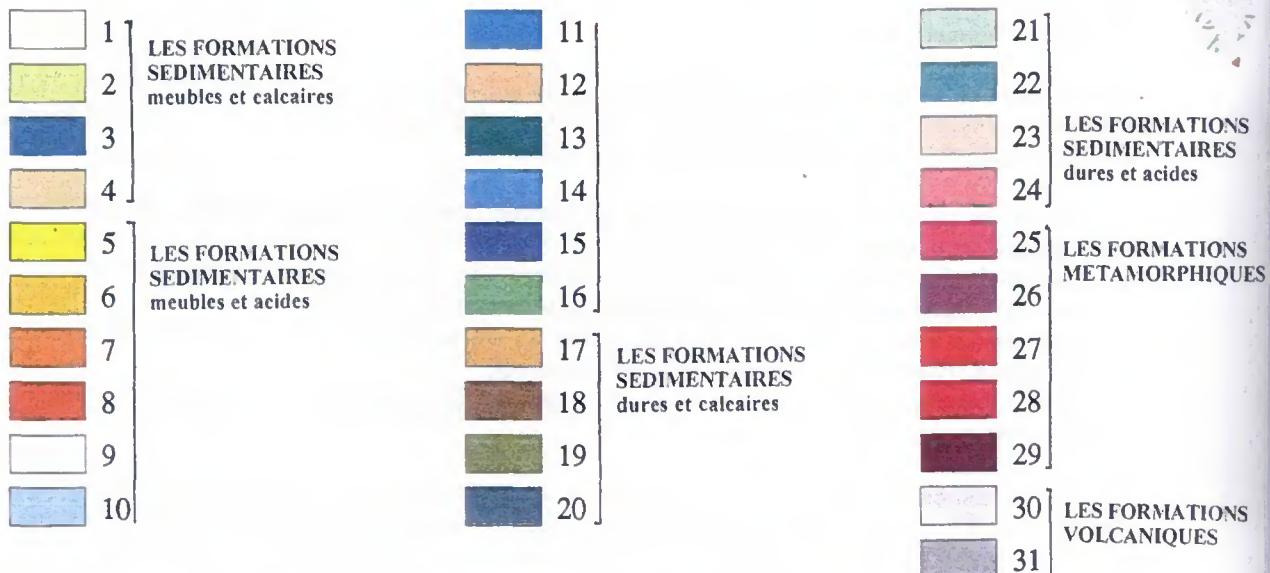


Figure 120. Les matériaux géologiques et les sols du territoire français(d'après des données de la carte pédologique de France, INRA., 1998)

Malgré ces ajustements, l'utilisation des données sur les sols et les matériaux géologiques de la carte pédologique de France nous a paru pour cette première approche plus pertinente que l'utilisation de la carte géologique. En effet, dans la carte pédologique, les matériaux mentionnés sont effectivement ceux des sols sus-jacents. Ce point est important, en particulier lorsque des formations superficielles épaisses sont présentes. La carte géologique (BRGM, 1996) étant en premier lieu une représentation de type tectonique, elle ne donne pas toujours une image très fidèle de ces formations. Cependant, carte géologique et carte des matériaux de la carte pédologique devront être croisées ultérieurement pour améliorer la représentation des matériaux géologiques selon leur sensibilité à l'acidification, au moins dans le cas des schistes, des granites et des grès.

### 5232. La carte de de l'altération potentielle (BCw5)

Elle dérive de la carte précédente. A chacune des 31 classes ont été affectées les valeurs de l'altération définies pour le 5ème percentile au chapitre 4. Ensuite, les valeurs ont été regroupées selon les classes habituellement utilisées par le RIVM (Hetteling *et al.*, 1991), soit en keq/ha.an : < 0,2 ; 0,2-0,5 ; 0,5-1,0 ; 1,0-2,0 ; > 2,0. Elle montre en particulier :

- la prépondérance des surfaces à fort taux d'altération (> 2,0 keq/ha.an),
- de moindres valeurs d'altération dans la plupart des massifs montagneux cristallins (Vosges, Massif Central, Alpes, Pyrénées), mais aussi en Vendée, en Bretagne et en Normandie, dans les Landes du Sud-Ouest et plus ponctuellement dans le Bassin Parisien,
- les secteurs à très faible potentiel d'altération (moins de 0,2 keq/ha.an) : granites et grès des Vosges, granites du Massif Central, et de façon plus limitée certains secteurs de schistes ou de granites acides de Vendée, de Bretagne et de Normandie, les sables ou les formations à silex des Landes, des vallées de la Loire et de la Seine.

La répartition cumulée par classe est montrée dans la figure. 121 :

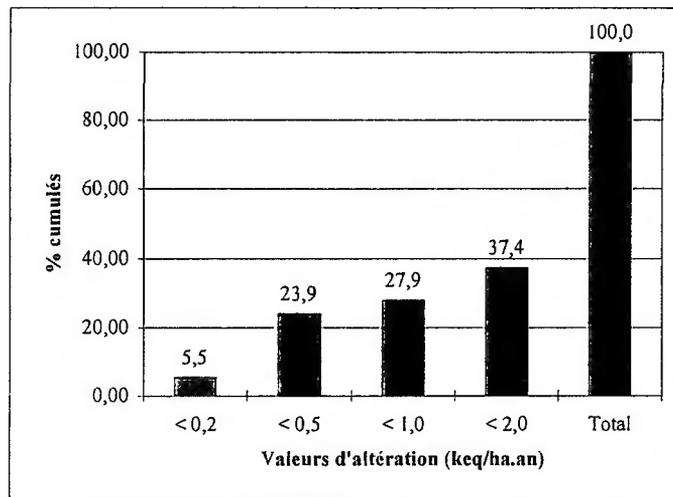
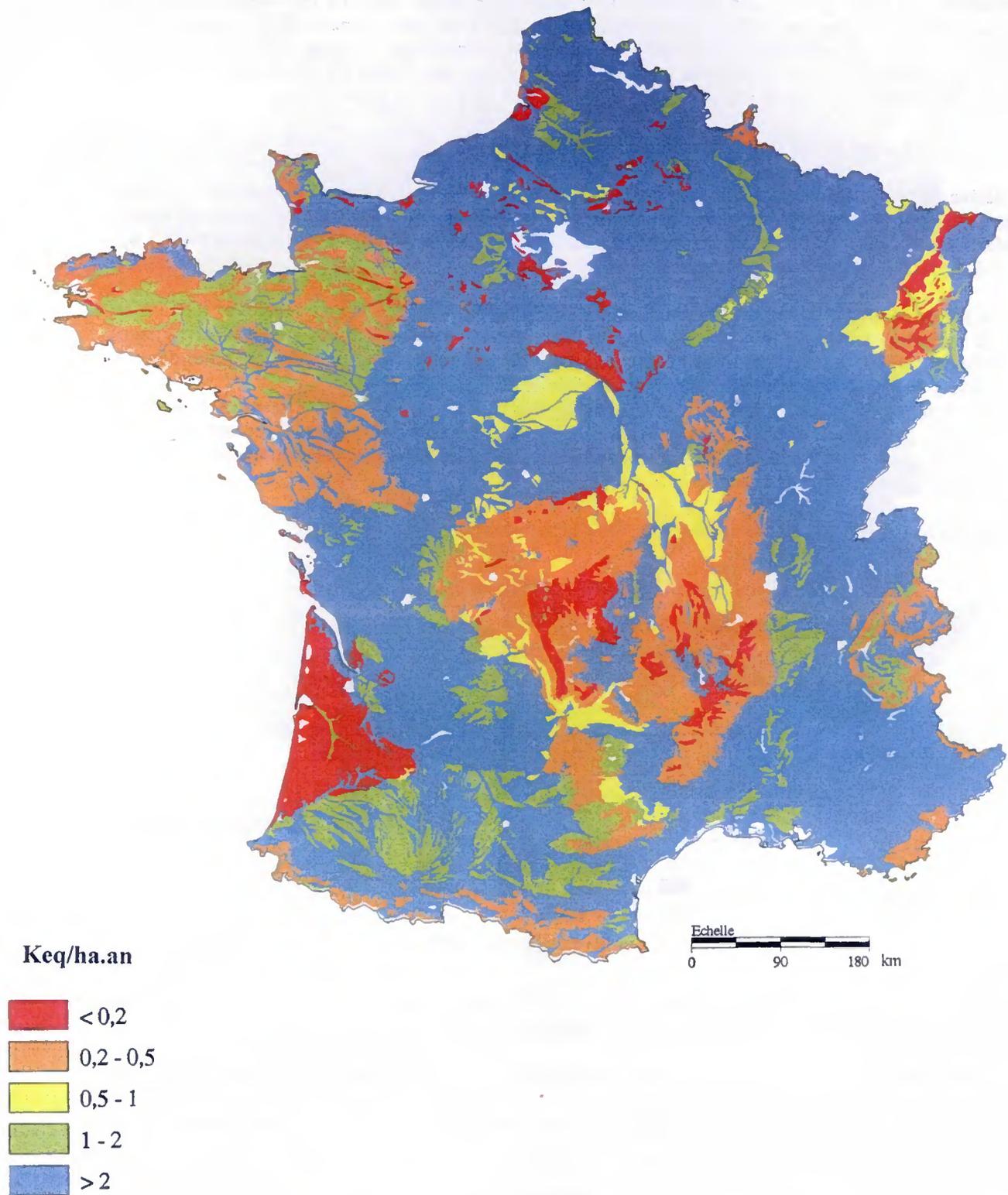


Figure 121. Pourcentages cumulés des surfaces de classes de valeurs d'altération pour l'ensemble du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998)

Seules 5 % des surfaces du territoire français présentent des valeurs d'altération < 0,2 keq/ha.an ; pour près de 25 % des surfaces les valeurs sont inférieures à 0,5 keq/ha.an. A l'inverse, un peu plus de 60 % des surfaces présentent des valeurs > 2,0 keq/ha.an, ce qui leur assure un pouvoir tampon important par rapport aux dépôts atmosphériques acides.

Cette carte se rapproche dans son principe de celle établie par le SEI (Chadwick et Kuylenstierna, 1990), en la précisant. Par ailleurs, elle se rapproche aussi de celle publiée par Pedro et Sherer (1974), qui annonçait alors plus de 40 % des surfaces concernant soit des sols à acidification élevée et riches en aluminium, soit des sols désaturés à faible acidification. La carte d'altération réalisée pour notre travail (Fig. 122) apporte une précision supplémentaire puisqu'à l'issue des croisements 11 847 unités élémentaires ont été individualisées.



**Figure 122.** Les classes d'altération (BCw5) des matériaux géologiques et des sols du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA., 1998)

### 5233. La carte des charges critiques d'acidité pour les sols forestiers et prairiaux (CC85)

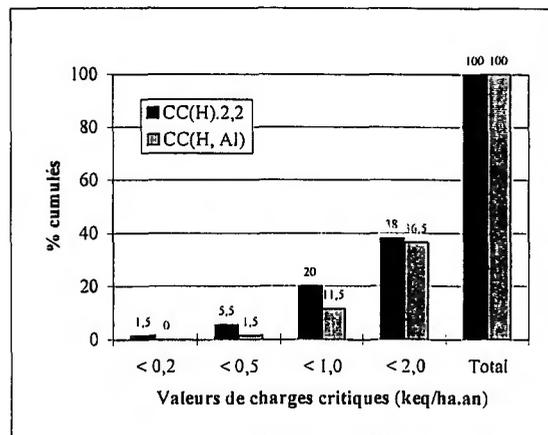
La carte de l'altération potentielle pour l'ensemble de la France correspond en fait à la carte des charges critiques d'acidité pour tous les milieux naturels si l'on n'admet aucun drainage d'acidité à la base des sols.

En fait, la méthode de calcul des charges critiques d'acidité envisage une telle possibilité. Une certaine quantité de  $H^+$  et  $Al^{3+}$  correspondant aux valeurs limites discutées au début de ce chapitre est susceptible d'être lixiviée. Ces quantités n'ayant plus à être neutralisées dans les sols, ceci augmente d'autant la capacité de neutralisation d'un sol donné. Pour la France, le drainage (en dm ou en  $10^3 m^3/ha.an$ ) est multiplié par la somme de  $[H^+]$  et  $[Al^{3+}]$ , soit 0,260 meq/l (contre 0,290 adopté pour l'ensemble de l'Europe). Cette méthode simplifiée rend de fait peu probable la cartographie de charges critiques inférieures à 0,2 keq/ha.an. En effet, même un drainage faible (par exemple 1 dm) donnera automatiquement des charges critiques supérieures à 0,2 keq/ha.an. Nous lui avons comparé une deuxième méthode en établissant une deuxième carte obtenue à l'aide du modèle de la figure 103 (p. 174).

Les cartes des charges critiques **CC85** présentées dérivent de ces deux types de calcul sur les surfaces forestières et les surfaces agricoles majoritairement prairiales (STH > 85 %). Elles concernent un peu plus de 170.000 km<sup>2</sup>, soit environ un tiers du territoire français. Selon les classes habituelles, ces cartes montrent en particulier (Fig.124) :

- les charges critiques les plus basses pour les sables acides du Bassin Parisien dans les secteurs où le drainage est faible (environ 1 dm) et dans les Landes de Gascogne ( $0,2 < CC_{Ac} < 0,5$  keq/ha.an), plus rarement moins de 0,2 keq/ha.an,
- des charges critiques intermédiaires ( $0,5 < CC_{Ac} < 1,0$  keq/ha.an) dans les Landes, en Sologne, dans certains secteurs du Massif Central, dans les Vosges et plus ponctuellement sous forêt en Bretagne du fait d'un drainage relativement modéré,
- des charges critiques plus élevées dans le Massif Central, le pourtour des Vosges, les Ardennes, la Champagne, la Normandie, les Pyrénées, les Maures, l'Estérel et la Corse.

La répartition globale par classe sur l'ensemble des surfaces considérées montre un écart systématique d'une classe entre les deux méthodes (Fig. 123).



**Figure 123.** Pourcentages cumulés des surfaces de classes de charges critiques d'acidité pour les surfaces forestières et prairiales (STH > 85 % SAU) du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998)

Si l'on détaille l'occupation du sol en trois grandes catégories, forêts domaniales, autres forêts et prairies (Fig. 125), on peut constater que :

- les charges critiques d'acidité concernent pour les 3/4 des surfaces les forêts de production (environ 130.000 km<sup>2</sup>) et pour 1/4 les prairies (environ 48 000 km<sup>2</sup>),

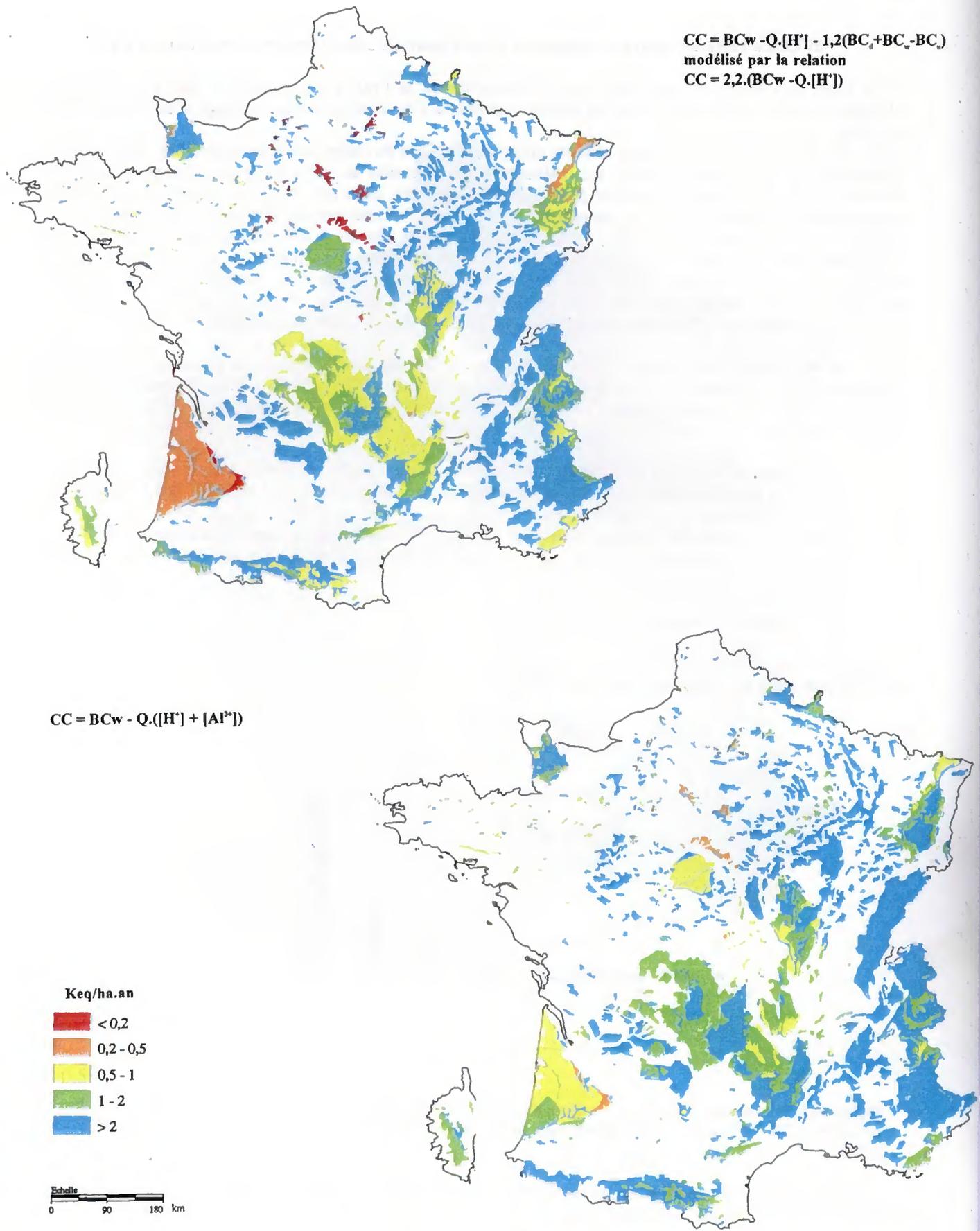


Figure 124. Les charges critiques d'acidité (CC85) pour les sols forestiers du territoire français (d'après des données INRA., 1998 ; BRGM, 1986)

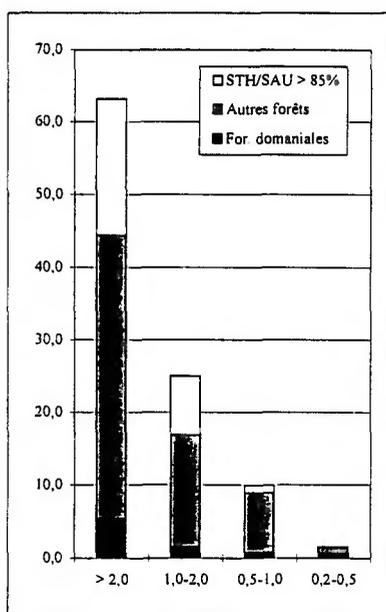
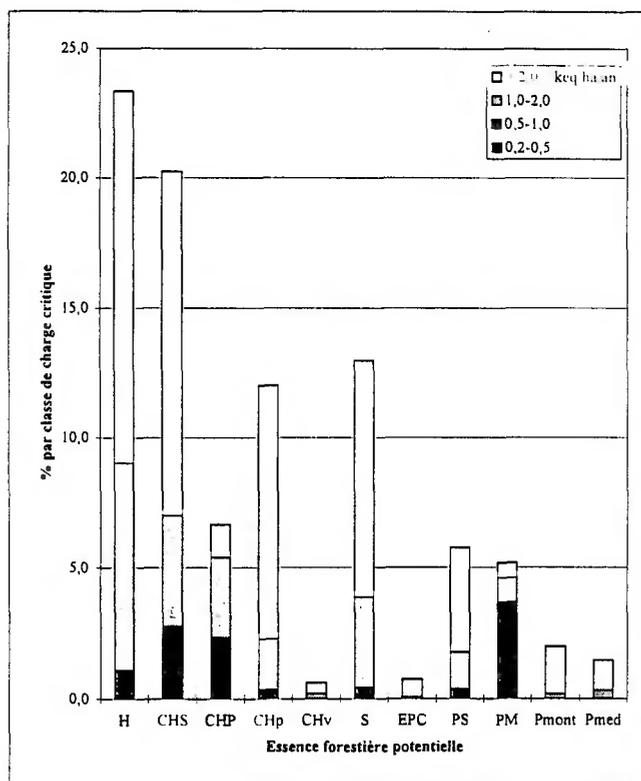


Figure 125. Pourcentages cumulés des surfaces de classes de charges critiques d'acidité pour les surfaces de prairies, forêts domaniales et des autres forêts du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 et des données du SCEES, INRA-SCEES, 1989)



CHS : chêne sessile ; CHP : chêne pédonculé ; CHp : chêne pubescent ; CHv : chêne vert ; H : hêtre ; S : sapin ; EPC : épicéa commun ; PS : pin sylvestre ; PM : pin maritime ; Pmont. : pins de montagne ; Pmed : pins méditerranéens

Figure 126. Pourcentages des surfaces de classes de charges critiques d'acidité par essences forestières potentielles des forêts du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 et des données du SCEES, INRA-SCEES, 1989)

- les charges critiques  $< 1,0$  keq/ha.an représentent environ un peu moins de 15 % de l'espace forestier français, soit environ 17 000 km<sup>2</sup>,
- les surfaces prairiales ne présentent pratiquement pas de charges critiques d'acidité inférieures à 1,0 keq/ha.an.

Enfin, le classement des charges critiques par essence forestière potentielle montre que les surfaces les plus sensibles se trouvent d'abord pour les résineux sous pin maritime et à moindre titre sous sapin et pin sylvestre et pour les feuillus sous chênes sessile et pédonculé, à moindre titre sous hêtre (Fig. 126).

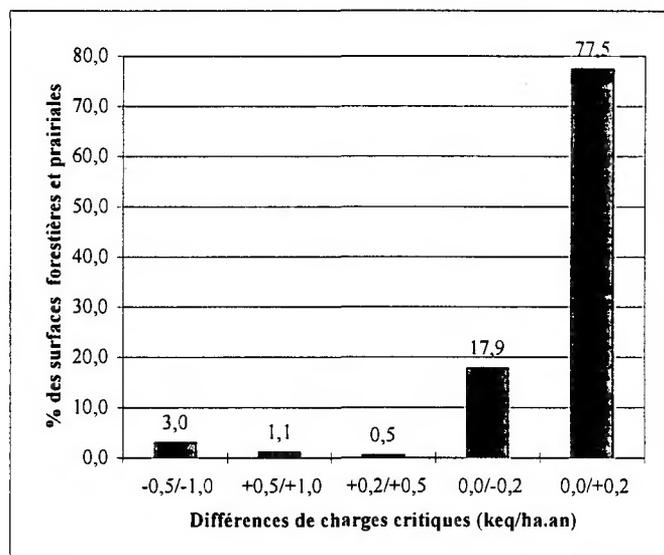
### 533. Ecart de résultats selon les méthodes. Critique de la qualité des données et des méthodes

#### 533.1. La carte des différences de charges critiques (Diff85)

La carte des différences de charges critiques *Diff85* a été réalisée à l'issue de déterminations de l'altération par PROFILE pour comparer les conséquences d'un changement de méthode de reconstitution de la minéralogie. La qualité de ces données à l'entrée est cruciale puisqu'elle influe directement sur les valeurs d'altération calculées. La carte des charges critiques *CC85*, a été soustraite une deuxième carte *CCupp* utilisant le modèle de reconstitution minéralogique UPPSALA associé à PROFILE pour le calcul des valeurs d'altération.

La carte obtenue présente les différences de charges critiques observées avec les classes suivantes :  $< 0,2$  ;  $0,2-0,5$  ;  $0,5 - 1,0$  (en + ou en -). Pour 95 % des surfaces forestières et prairiales où ont été calculées les charges critiques, les différences sont limitées à moins de 0,2 keq/ha.an (Fig. 129). Par ailleurs, le modèle UPPSALA associé à PROFILE conduit à un calcul des charges critiques d'acidité généralement plus élevé de quelques situations bien identifiées dans environ 20 % des cas, soit :

- les sables acides, en particulier les Landes du Sud-Ouest (unités 1, 5, 6 et 7 de la carte de la figure 121),
- les formations à silex à recouvrements sableux de Sologne et de la vallée de la Loire en particulier (unités 9 et 10 de la carte de la figure 121),
- les schistes dans les Ardennes, les Alpes du Nord, les Pyrénées ou encore la Normandie (unités 21 et 22 de la carte de la figure 121),
- enfin les grès, principalement dans les Vosges (unités 22 et 24 de la carte de la figure 121).



**Figure 127.** Pourcentages des surfaces forestières et prairiales par classes de différences de charges critiques d'acidité pour les forêts et les prairies (STH>85%) du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 et des données du SCEES, INRA-SCEES, 1989)

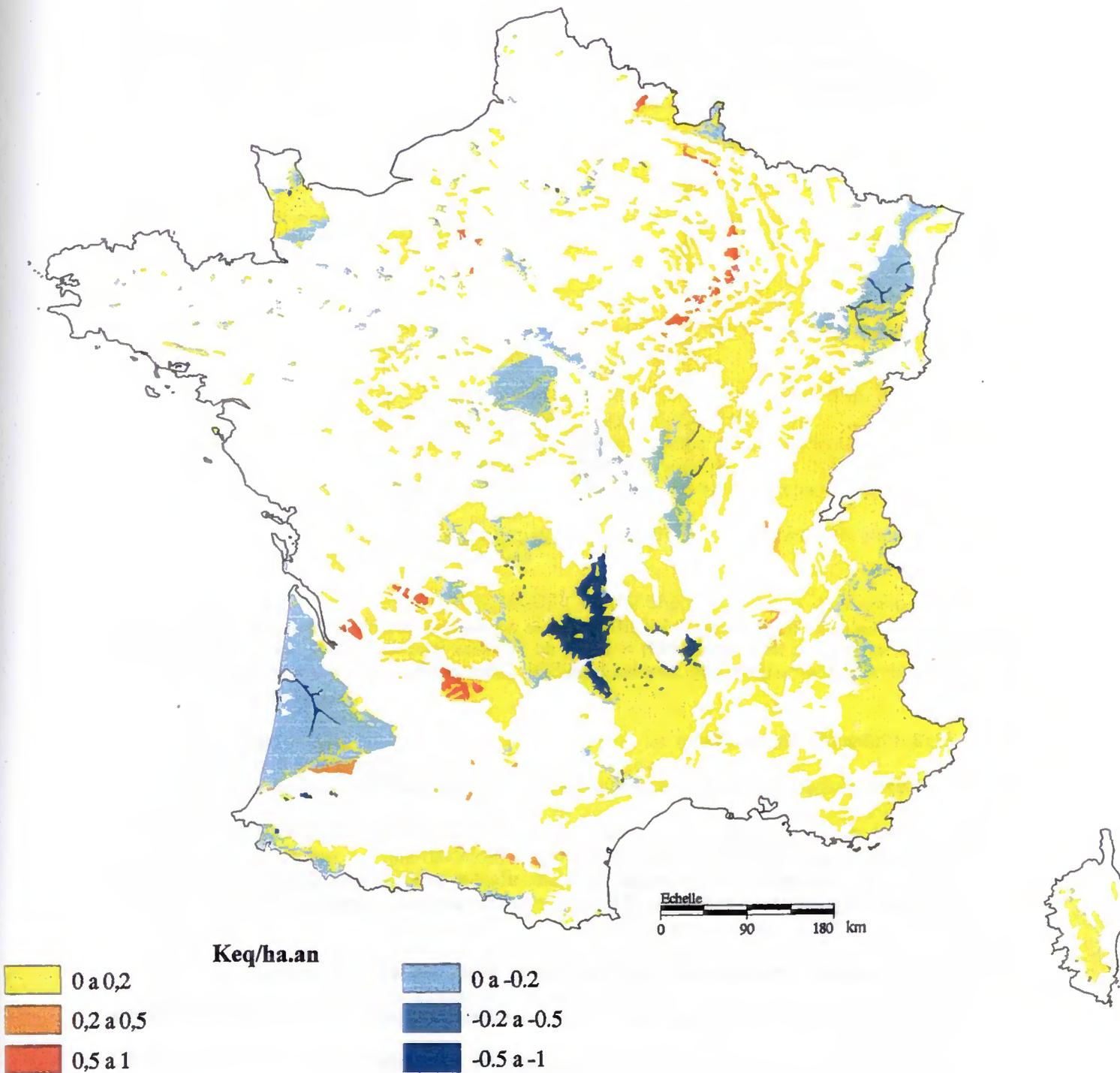


Figure 128. Différences de valeurs de charges critiques entre les 2 cartes de charges critiques CC85 et CCup (d'après des données INRA., 1998 ; BRGM, 1986)

Les 5 % restants, soit près de 9 000 km<sup>2</sup>, présentent les caractéristiques suivantes (Fig. 128 et 129) :

- les classes de charges critiques < 1,0 keq/ha.an ne sont pas concernées,
- environ 2 % des surfaces, soit 3.000 km<sup>2</sup>, ce qui est l'équivalent de toutes les plantations de douglas en France, concernent la classe 1,0-2,0 keq/ha.an et sont susceptibles d'influer sur le classement des écosystèmes correspondants ; il s'agit de sols lessivés hydromorphes sur les formations à silex présentant un recouvrement limoneux sur un niveau argileux profond et sur alluvions anciennes ou récentes acides (unités 11, 13 et 16 de la carte de la figure 120),
- les autres surfaces concernent des écarts importants mais sur la classe > 2,0 keq/ha.an, ce qui est sans conséquences sur le classement des charges critiques ; il s'agit des formations volcaniques basiques du Massif Central.

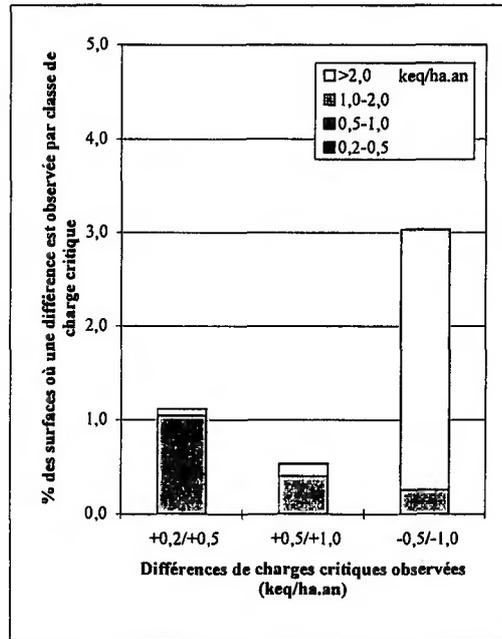


Figure 129. Pourcentages des surfaces où les différences de classes de charges critiques d'acidité excèdent 0,2 keq/ha.an pour les forêts et les prairies (STH > 85 %) du territoire français (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 et des données du SCEES, INRA-SCEES, 1989)

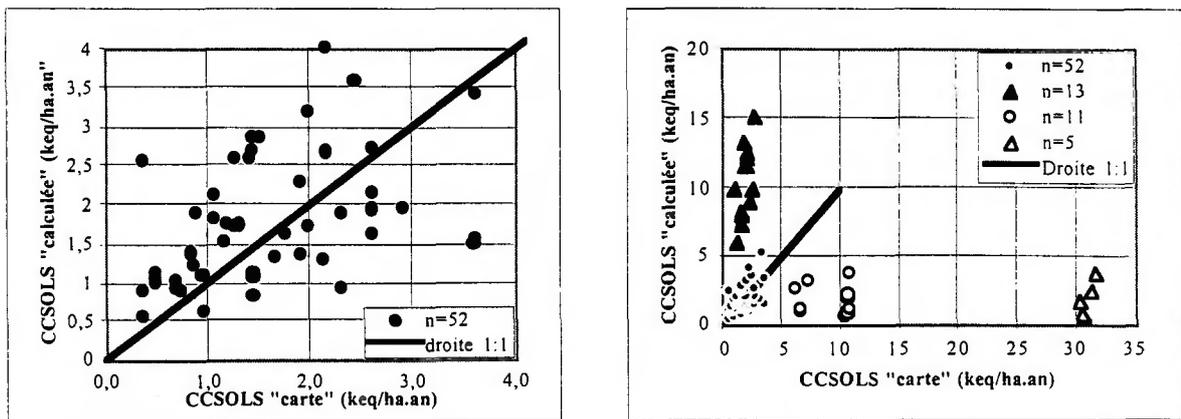
### 5332. Validation des résultats

La qualité des résultats cartographiques peut être appréciée de deux façons :

- en mettant en correspondance le résultat du calcul des charges critiques effectué pour les placettes du réseau RENECOFOR avec la valeur lue sur la carte,
- en mettant en correspondance le résultat du calcul effectué pour les eaux de surface des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central avec la valeur théorique lue sur la carte au même point.

Pour les correspondances concernant les sols, les relations observées sont les suivantes :

- pour 20 placettes, les valeurs calculées et cartographiées sont toutes les deux très supérieures à 10 keq/ha.an,
- pour 52 placettes, les valeurs calculées et cartographiées sont toutes les deux comprises entre 0,5 et 4,0 keq/ha.an et sont en bonne adéquation,
- pour 29 placettes en revanche, les valeurs cartographiées sont soit très supérieures aux valeurs calculées (pour 16 d'entre elles), soit très inférieures (pour 13 d'entre elles).



**Figure 130.** Relation observée entre les charges critiques calculées et cartographiées pour les sols des 102 placettes du réseau RENECOFOR (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 ; Brêthes et Ulrich, 1998 ; Ulrich *et al.*, 1998)

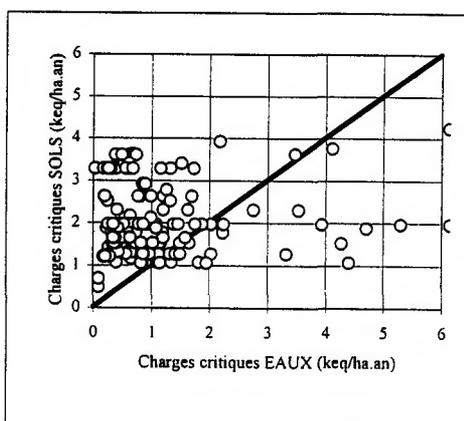
La correspondance observée paraît donc acceptable dans 70 % des cas. Dans les autres cas, les discordances observées peuvent avoir plusieurs raisons :

- le changement d'échelle très important ; on passe en effet d'une placette d'un demi hectare à l'échelle du 1 000 000 dont la précision est de l'ordre du kilomètre,
- l'imprécision des limites des unités cartographiques à l'échelle en cause ; ainsi une placette peut être prise en compte dans l'unité voisine de celle dans laquelle elle se trouve en réalité ; une manière de le vérifier serait de prendre en compte aussi la valeur de charge critique de l'unité cartographique la plus proche,
- le choix de combinaisons cartographiques non appropriées ou imposées par les données contenues dans la base cartographique.

En tout état de cause, compte tenu du changement d'échelle important, le taux de correspondance est relativement bon.

Pour les correspondances concernant les eaux, les relations avec les charges critiques cartographiées pour les sols sont les suivantes :

- sur 180 ruisseaux dont la charge critique calculée pour les eaux est inférieure à 2 keq/ha.an, 156 correspondent à une charge critique pour les sols inférieure à 4 keq/ha.an,
- sur ces 156 ruisseaux, 146 présentent des valeurs de charges critiques pour les sols supérieures aux charges critiques pour les eaux ; ce résultat est analogue à d'autres données établies en Europe (par exemple, Henriksen, 1998),
- au-delà d'une charge critique de 2 keq/ha.an pour les eaux, les charges critiques pour les sols deviennent pour la plupart inférieures aux charges critiques pour les eaux,
- enfin, pour 24 ruisseaux, 3 dans les Ardennes et 21 dans le Morvan, les charges critiques pour les eaux sont inférieures à 2 keq/ha.an pour des charges critiques pour les sols de 7 à 10 keq/ha.an ; en effet, dans les Ardennes les grès quartzeux très acides d'Anor sur lesquels se trouvent ces ruisseaux ne sont pas représentés sur la carte au 1/1 000 000, et dans le Morvan la mosaïque des faciès des différents granites acides ne peut être représentée au 1/1 000 000 avec suffisamment de précision.



**Figure 131.** Relation entre les charges critiques calculées pour les eaux de surface et les charges critiques cartographiées pour les sols (d'après des données de la carte pédologique de France, INRA, 1998 ; Probst *et al.*, 1990 ; Party *et al.*, 1993, 1997 ; Février *et al.*, 1996, 1999 ; Hissler *et al.*, 1997)

Cette relation montre bien la plus grande sensibilité des eaux aux charges critiques d'acidité.

### 5333. Qualité des données et des méthodes employées

#### 1. Les cartes de l'altération et du drainage

La carte de l'altération dérive de la carte pédologique de France au 1/1 000 000. Nous en avons vu les limites concernant les faciès de certains matériaux comme les schistes, les grès et les granites. En ce qui concerne sa précision, l'erreur sur la surface globale du territoire est inférieure à 0,5 %. Pour la carte du drainage, l'erreur relative lors de la digitalisation s'est révélée inférieure à 1 km lors du géoréférencement du fond cartographique. De ce fait, l'erreur reste inférieure à 1 % sur les surfaces. La précision de ces deux cartes est donc très satisfaisante pour notre approche.

#### 2. Les cartes de la végétation potentielle et de l'occupation du sol

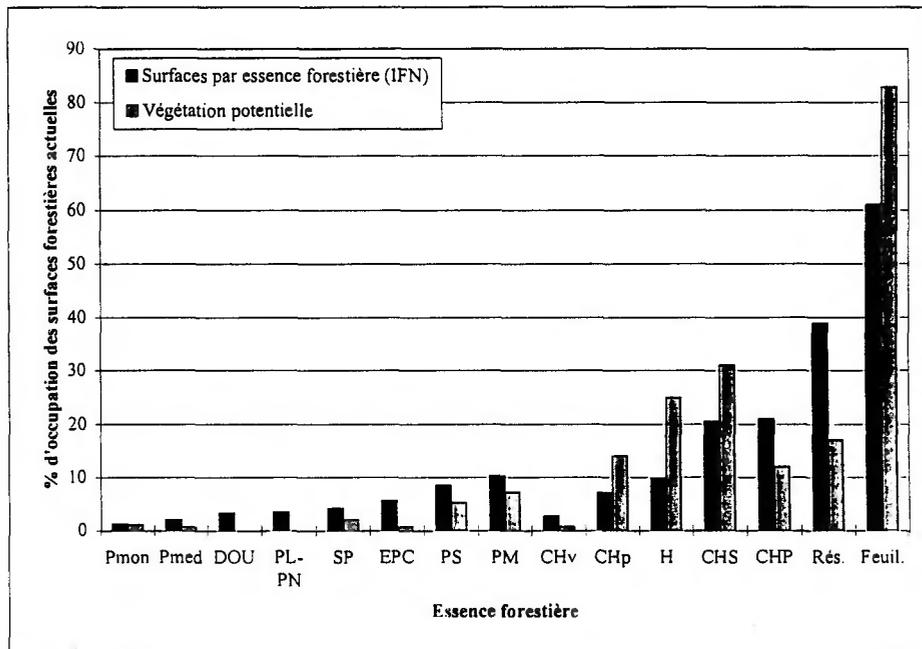
Ces 2 dernières couvertures ont été testées quant à la représentativité de leurs surfaces vis-à-vis des chiffres disponibles auprès du SCEES et de l'IFN. Les écarts de surfaces constatés entre les cartes et les sources de données restent acceptables (Tab. 50), ils sont de l'ordre de 1 à 4 % sur les surfaces totales.

**Tableau 50** - Estimation de l'erreur sur les surfaces des cartes de l'occupation du sol et de la végétation potentielle

Source	Forêts	Erreur/forêts	Prairies	Erreur/prairies
Carte digitalisée	12,9	1 à 2 %	10,6	4 %
RGA (1988)	-	-	10,2	-
IFN (1998)	13,2	-	-	-
Landmann et Bonneau (1995)	13,1	-	-	-

*NB : Les surfaces des forêts mentionnées correspondent aux forêts de production*

Par ailleurs, pour la carte de végétation potentielle, la figure 132 montre l'écart entre la répartition actuelle des essences des surfaces forestières et la répartition des essences d'après la carte de végétation potentielle.



**Figure 132.** Comparaison des surfaces forestières actuelles avec la carte de végétation potentielle digitalisée (d'après des données de Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987 ; Gaussen, 1949 et de l'Inventaire Forestier national-IFN, 1999)

Cette comparaison montre que :

- les peuplements de résineux potentiels occupent des surfaces moindres que les peuplements actuels (respectivement 18 % et 38 %) ; au contraire les feuillus potentiels occupent une place plus importante (82 % et 62 %),
- la hiérarchie concernant l'importance des surfaces occupées par les feuillus est analogue dans les deux cas à l'exception du chêne pédonculé pour les feuillus qui occuperait des surfaces presque deux fois moindres ; toutefois, dans les deux cas, l'occupation des surfaces forestières par le chêne pédonculé et le chêne sessile est très voisine (41,5 % dans les peuplements actuels, 43,0 % dans les peuplements potentiels),
- pour les résineux, l'augmentation des surfaces entre la situation potentielle et la situation actuelle concerne toutes les essences ; la hiérarchie est cependant la même sauf pour l'épicéa, largement favorisé par les plantations forestières ; de plus apparaissent avec des surfaces importantes d'autres résineux (douglas et résineux exotiques, pins noirs),
- la différence entre la surface de l'occupation actuelle par les résineux et leur occupation potentielle, soit 20 % environ, est équivalente à la somme des différences concernant le hêtre (15 %) et le chêne pubescent (7%), où de nombreux enrésinements ont souvent été effectués.

### 3. Les méthodes cartographiques employées

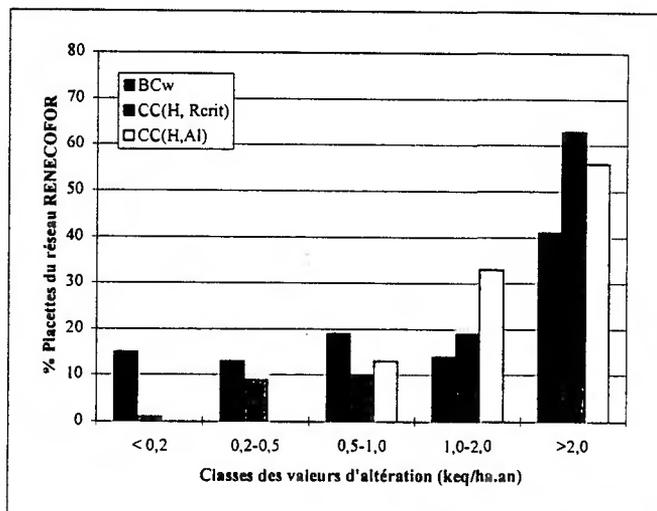
Les méthodes cartographiques employées peuvent être discutées de deux points de vue :

- tout d'abord, la cartographie des charges critiques repose sur l'estimation aussi précise que possible de l'altération selon les types de matériaux géologiques et de sols,
- ensuite, cette cartographie est très dépendante des choix de la méthode utilisée en particulier vis-à-vis du drainage de l'alcalinité admissible.

A l'échelle du territoire national, la carte des formations géologiques et des sols proposée ici est une première étape. Le choix des combinaisons géographiques effectuées demande à être validé avec un nombre de points de référence plus important que celui qui a été utilisé pour ce travail.

Concernant le choix des méthodes, l'exemple des placettes du réseau RENECOFOR illustre les différences importantes possibles (Fig. 133) selon la façon de calculer l'alcalinité drainable admissible.

En effet, l'utilisation du rapport Al/BC diminue les valeurs de charges critiques vis-à-vis de la prise en compte d'une concentration en aluminium limite fixe. La non prise en compte de cette alcalinité drainable en dehors des pays d'Europe du Nord comme cela a été récemment suggéré (Hettelingh et Posch, 1997) conduit à les diminuer encore sensiblement. Un écart d'une classe de valeur de charge critique est constaté entre les trois méthodes.



**Figure 133.** Comparaison des valeurs de charges critiques calculées selon 3 méthodes pour les placettes du réseau RENECOFOR (d'après des données de Brêthes et Ulrich, 1998 ; Ulrich *et al.*, 1998)

C'est ce que montrent aussi les deux cartes de charges critiques de la figure 124. Ce constat vient d'être fait en Suisse (Kurz *et al.*, 1998a) où différentes méthodes ont été comparées. Ainsi, les charges critiques d'acidité calculées pour le territoire suisse avec PROFILE sont de 0,1 à 0,7 keq/ha.an plus basses que celles calculées en Europe par la méthode du bilan des masses simplifiée (SMB) utilisant une concentration en aluminium critique admissible. Ces écarts sont comparables en France pour les placettes du réseau RENECOFOR.

Elles doivent conduire à une comparaison plus poussée des méthodes pour la prise compte du drainage de l'alcalinité admissible différencié selon les régions du territoire français.

## CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5

Dans ce chapitre, nous avons présenté les calculs et la cartographie des charges critiques d'acidité en France. Ceux-ci ont été effectués avec l'essentiel des données actuellement disponibles pour les sols et pour les eaux de surface.

Dans un premier temps, des paramètres importants pour ces calculs tels que le drainage, le rapport critique ( $R_{crit}$ ) Al/BC ou les valeurs du dépôt atmosphérique pour calculer l'acidité potentielle des sols ont été réajustés en utilisant en particulier les données disponibles du réseau RENECOFOR et de son sous-réseau CATAENAT. Ainsi, par exemple, le rapport  $R_{crit}$  pour les eaux de surface a été ajusté à 1,2 pour un pH voisin de 4,5-4,6.

Dans un deuxième temps, les calculs de charges critiques d'acidité ont été effectués. Les résultats suivants ont été obtenus :

1. Pour les eaux de surface, le calcul des charges critiques a été effectué pour près de 200 ruisseaux du territoire français situés dans les Vosges, les Ardennes, le Massif Central et 12 placettes du réseau CATAENAT réparties sur l'ensemble du territoire français. Les charges critiques d'acidité moyennes calculées pour les eaux de surface de différentes régions de France montrent la hiérarchie suivante : Vosges < Morvan < Limousin < Margeride < Forez < Ardennes < Cévennes. Les charges critiques calculées dans les Vosges et plus particulièrement dans les Vosges gréseuses sont les plus faibles : 0,06 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la valeur du 5ème percentile et 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la médiane. Celles des Ardennes sont comparables à celles des régions du Massif Central, ceci étant lié à la nature schisteuse des

matériaux géologiques sous-jacents globalement plus riches en cations basiques que le massif des Vosges.

Les charges critiques d'acidité établies pour le Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride, Cévennes) sont assez semblables. Elles sont comprises, pour l'ensemble des bassins versants, entre 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (5ème percentile) et 2 à 2,4 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (95ème percentile) avec des valeurs médianes proches de 0,8 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>. En fait, les valeurs inférieures à 0,5 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> correspondent à moins de 15 % des ruisseaux étudiés.

En comparant les pertes d'alcalinité définies au chapitre 3 et les charges critiques d'acidité, on retrouve les mêmes tendances. Les bassins ayant le plus perdu d'alcalinité présentent les charges critiques les plus faibles. On peut remarquer à ce propos que les ruisseaux du Massif Central n'ont subi que de faibles pertes d'alcalinité, mais qu'ils sont globalement aussi sensibles à la pollution atmosphérique acide que les Ardennes. Ce massif ayant subi des apports atmosphériques acides importants, les pertes d'alcalinité y sont aujourd'hui beaucoup plus marquées que dans le Massif Central où les apports acides ont été beaucoup plus modérés.

2. Pour les sols forestiers, les calculs ont été effectués par la méthode du Steady State Mass Balance (SSMB), d'abord sur 12 des placettes du réseau CATAENAT où des valeurs d'altération ont été calculées à partir des analyses géochimiques totales des profils de sols des placettes (chap.4). A l'issue de ces premiers calculs, l'estimation des charges critiques d'acidité a été étendue aux 102 placettes du réseau RENECOFOR. Nous avons pu montrer que 20 placettes présentaient des charges critiques inférieures à 1,0 keq/ha.an. D'une façon générale, les valeurs estimées pour les différents types de matériaux sont les suivantes (entre parenthèses, valeurs du 5ème percentile) :

1. sables purs et grès	0,15-0,30	(0,10-0,15)
2. granites acides, sables (form. à silex)	0,30-0,50	(0,20)
3. granites, schistes (Cambrien), quartzites	0,60-1,00	(0,50)
4. gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (S/A de form. à silex)	0,80-1,50	(0,50-1,00)
5. micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides (all.)	1,20-2,00	(0,80-1,20)
6. basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros	2,50-10,00	(2,00-6,50)
7. calcaires (tout type)	>> 10,00	(4,00-12,00)

3. Les charges critiques d'acidité ont ensuite été comparées avec les apports atmosphériques acides actuels (ce sont les *exceedances*). Les comparaisons ont été faites de trois façons différentes :

- en tenant compte de la totalité des protons apportés *via* l'atmosphère au bassin versant,
- à partir des apports atmosphériques en protons qui correspondent aux dépôts de soufre et d'azote totaux sous couvert forestier et en tenant compte des cations basiques apportés,
- en faisant intervenir la production d'acidité interne au bassin versant (Van Breemen *et al.*, 1984; Van Praag *et al.*, 1991).

Pour les eaux de surface, la première méthode montre des cas de dépassements pour environ 10 % des ruisseaux les plus sensibles des Vosges et des Ardennes, aucun dans le Massif Central. La deuxième méthode montre des dépassements pour 30 à 60 % des cas dans les Vosges et les régions du Massif Central, et 90 % pour les Ardennes. Enfin, la troisième méthode montre des dépassements dans 60 à 90 % des cas qu'elles que soient les régions.

Pour les sols forestiers vis-à-vis de l'ensemble des sites du réseau RENECOFOR, par la première méthode, une seule placette présente un dépassement de charge critique (PS76). Par la deuxième méthode, les apports atmosphériques dépassent actuellement les charges critiques dans 18 placettes et présentent un risque de dépassement en cas de pic de pollution dans 18 autres placettes. Ces placettes à risque se situent surtout sur les sables acides et les formations à silex, les schistes et les grès, et les granites acides du territoire français. Ces placettes concernent, dans l'ordre : les Ardennes, les Vosges, l'Alsace et la Moselle, le Sud-Ouest de l'Ile de France (Yvelines, Fontainebleau), plus ponctuellement la Champagne, mais aussi le Val de Loire, le Val de Seine, le rebord Est du Massif Central, les Landes de Gascogne, la Bretagne et la Normandie.

Enfin, vis-à-vis des peuplements forestiers, cinq essences forestières sont particulièrement concernées : le pin sylvestre en tout premier lieu, l'épicéa ensuite, et enfin, bien que de façon moindre, le chêne sessile, le pin maritime et le hêtre.

4. La cartographie de ces charges critiques a été réalisée à l'aide d'un SIG en utilisant la carte des sols de France (INRA, 1998), la carte des pluies efficaces (BRGM, 1986), une carte de l'occupation

forestière et prairiale et une carte de végétation potentielle (Rey et Dupias, 1985 ; Houzard, 1986 ; Ozenda et Lucas, 1987). Elle a permis de réaliser successivement :

- une carte des sols et des matériaux géologiques associés comportant 31 grands ensembles,
- une carte des classes de valeurs d'altération pour ces grands groupes,
- une carte des charges critiques.

On montre que les charges critiques d'acidité concernent pour les 3/4 des surfaces, les forêts de production (environ 130 000 km<sup>2</sup>) dans lesquelles les charges critiques < 1,0 keq/ha.an représentent environ 15 % de l'espace forestier français, soit un peu plus de 17 000 km<sup>2</sup>. En revanche, les prairies ne présentent pratiquement pas de surfaces avec des charges critiques d'acidité < 1,0 keq/ha.an. Enfin, le classement des charges critiques par essence forestière potentielle montre que les surfaces les plus sensibles se trouvent d'abord pour les résineux sous pin maritime, pin sylvestre et sapin, pour les feuillus sous chênes sessile et pédonculé, à moindre titre sous hêtre. L'épicéa quant à lui n'est donc pas sensible dans son aire d'origine, alors qu'il l'est beaucoup plus dans les plantations actuelles qui ont pu être réalisées hors de ses aptitudes écologiques d'origine.

Une deuxième carte de charges critiques dont les valeurs d'altération sont calculées différemment a été réalisée, puis soustraite à la première. Elle conduit à un calcul des charges critiques d'acidité généralement plus élevé dans les situations les plus sensibles à l'acidification (environ 20 % des cas), soit: les sables acides, en particulier les Landes du Sud-Ouest, les formations à silex à recouvrements sableux de Sologne et de la vallée de la Loire en particulier, les schistes dans les Ardennes, les Alpes du Nord, les Pyrénées ou encore la Normandie, enfin les grès, principalement dans les Vosges. Elle montre aussi des discordances plus importantes sur 2 % des surfaces forestières françaises, dans des classes de charges critiques comprises entre 1,0 et 2,0 keq/ha.an. Il s'agit de sols lessivés hydromorphes sur les formations à silex présentant un recouvrement limoneux sur un niveau argileux profond et sur alluvions anciennes ou récentes acides.

Enfin, la carte des charges critiques a été validée par comparaison entre les charges critiques calculées et cartographiées pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et pour 200 ruisseaux étudiés dans différentes régions françaises. Cette comparaison permet de s'assurer de la qualité et de la cohérence des résultats. Elle montre que 70 % des points donnent des valeurs analogues pour les sols, et près de 80 % pour les eaux de surface, avec une plus grande sensibilité des eaux de surface aux charges critiques d'acidité.

## CONCLUSION GENERALE

Depuis la fin des années 1980, à la demande de la Commission Economique Européenne des Nations Unies (UN/ECE), les effets des polluants atmosphériques sont évalués pour l'ensemble de l'Europe, et en particulier pour la France. En effet, les dépôts atmosphériques, notamment acides, sont susceptibles de provoquer des dommages sur les écosystèmes naturels terrestres et aquatiques. Pour cela, la sensibilité potentielle des différents types d'écosystèmes doit être déterminée. Cette sensibilité est quantifiée sous forme de "charges critiques" qui traduisent l'effet cumulé des dépôts supportables par un écosystème. La charge critique est définie comme "la valeur d'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets significatifs indésirables portant sur des éléments sensibles de l'environnement n'apparaissent pas en l'état actuel de nos connaissances" (Nilsson, 1986).

### *Effets de la pollution atmosphérique : acidification et charges critiques d'acidité*

Le concept des charges critiques est apparu avec la prise de conscience du phénomène de pollution à longue distance par les transports transfrontaliers de polluants atmosphériques observé en particulier en Scandinavie dès la fin des années 60. Les cas d'acidification du milieu naturel les plus significatifs de la littérature y ensuite ont été mis en évidence. Ces exemples ont ainsi permis de mettre en relief les interactions sols-solutions et leurs conséquences sur la qualité des eaux de surface et les peuplements forestiers.

Ainsi, en France, le dépérissement forestier a été attribué en partie à la pollution atmosphérique acide. D'autres causes ont pu aussi être identifiées : le déficit hydrique pour le sapin ou les choix de sylviculture conduisant à la substitution d'une essence feuillue par une essence résineuse dans des conditions déjà sensibles à l'acidification ou encore l'occupation agricole passée des surfaces forestières. Il est maintenant admis que les apports atmosphériques acides sont l'une des causes principales de l'acidification des sols et des carences nutritionnelles qui ont pu être associées au dépérissement. Les bilans hydrochimiques effectués sur quelques bassins et placettes d'expérimentation dans les Vosges et les Ardennes ont montré que cette acidité était surtout neutralisée dans l'arène granitique, essentiellement du fait de l'altération des minéraux.

Toutefois, ces études restent localisées. Les méthodes recommandées pour le calcul des charges critiques basées sur un bilan de masse (Steady State Mass Balance, SSMB, pour les sols, Steady State Water Chemistry, SSWC, pour les eaux de surface) et la variété des écosystèmes français ont rapidement mis en évidence un manque de données propres à ces évaluations d'une part, et la nécessité d'une calibration des méthodes, d'autre part.

### *Les facteurs de l'acidification. L'analyse des zones sensibles en France*

L'acidification des sols et des eaux de surface ainsi que les modélisations qui ont pu en être dérivées, le modèle PROFILE en particulier largement utilisé en Europe en matière de charges critiques, ont d'abord été présentées. La neutralisation de l'acidification des sols est essentiellement assurée par le pouvoir tampon des sols et des roches, soit sa capacité à libérer des cations basiques. C'est ce que produit l'altération des minéraux. Ainsi, dans les peuplements forestiers, la production interne d'acidité liée à la croissance forestière et les apports atmosphériques externes entraînent des pertes de cations basiques (BC), puis la mise en solution de l'aluminium dès que le pH est inférieur à 5,0. Le complexe adsorbant se désature, puis la part des ions  $H^+$  et  $Al^{3+}$  augmente au détriment de celle des cations basiques, ce qui semble néfaste à la croissance du système racinaire de la plupart des végétaux. Pour cette raison, le rapport  $Al/BC$  a été utilisé comme indicateur de toxicité vis-à-vis de la croissance racinaire de nombreuses essences forestières.

Ensuite, une étude des grands types de milieux "naturels" français et notamment de leurs caractéristiques environnementales vis-à-vis de la sensibilité aux dépôts atmosphériques acides des eaux de surface et des sols a été entreprise. Pour cela, nous avons proposé une méthode pour l'analyse de la sensibilité à l'acidification. Elle distingue schématiquement quatre compartiments : l'ensemble sol-altérite-roche et son pouvoir tampon, la végétation, qui prélève des éléments minéraux dans le sol pour sa croissance, le drainage profond auquel est liée en partie la composition chimique des eaux de surface, et les apports atmosphériques. L'approche a été menée à différentes échelles : la station et le petit bassin versant, le massif montagneux régional, puis le territoire national en vue d'une intégration des données acquises au niveau européen.

Avant d'aborder l'ensemble du territoire français, une étude préalable a été menée dans les Vosges. L'étendue de l'acidité des eaux de surface y a été mise en relation avec les principaux facteurs de l'environnement caractérisant ce massif, notamment le potentiel d'altération du continuum sol-altérite-roche. Sur la base de la mesure du pH à l'échelle du petit bassin versant, il ressort que pour près de 800 bassins versants étudiés dans les Vosges, 8 % d'entre eux comportent des eaux de surface acides et 19 % des eaux de surface présentant un faible pouvoir tampon. Les bassins versants aux pH les plus bas se situent dans les Vosges du Nord-Ouest sur grès vosgiens (soit les 3/4 des bassins à faible pouvoir tampon) et dans le centre du massif sur des granites acides (soit 1/4 des bassins à faible pouvoir tampon).

Ces secteurs correspondent à ceux précédemment identifiés dans lesquels des ruisseaux acides avaient perdu leurs populations de truites et des forêts dépérissaient.

Issue de ce travail, une échelle d'altérabilité des roches de type acide / base a été définie pour établir une hiérarchie simplifiée des principales familles géologiques du massif vosgien. Ceci a conduit à la définition de 5 classes de sensibilité des substrats vosgiens à l'acidification, sur la base de la composition chimique des roches en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . La chimie des eaux de surface a été mise en relation avec ce classement géochimique des roches. Les différences montrent que, dans les bassins versants, les eaux de surface ne sont pas seulement le reflet du contact eau-roche. Les formations superficielles et la végétation ont aussi été considérées pour pondérer le classement obtenu. Ainsi, en ce qui concerne le versant lorrain, l'influence positive ou négative des formations superficielles d'origine glaciaire sur le pouvoir tampon des eaux de ruisseaux ou la présence de conifères (particulièrement le pin sylvestre, l'épicéa et les tourbières à sphaignes associées) a été mise en évidence.

L'extension à tout le territoire français a été réalisée sur la base d'une typologie des écosystèmes pour l'ensemble de la France, prenant en compte les principes de classement mis en oeuvre pour les Vosges et basés sur les caractéristiques des types de matériaux géologiques, des formations superficielles, des sols, des types de végétation et de peuplements forestiers. Une hiérarchie des régions sensibles à l'acidification a été établie. Elle a notamment permis d'orienter le choix de régions d'étude (les Ardennes, quelques régions du Massif Central notamment, et quelques sites du réseau CATAENAT répartis dans les principales régions sensibles du territoire français), en vue de valider et de calibrer les résultats obtenus pour les eaux de surface et les sols dans les Vosges.

### *Etendue de l'acidité des eaux de surface dans les régions sensibles du territoire français*

Les eaux de surface de quelques régions françaises (Vosges, Ardennes et Massif Central) sensibles à l'acidification ont été étudiées. Une modélisation empirique régionalisée du pH et de l'alcalinité a été effectuée et les changements potentiels d'alcalinité ont été calculés. Enfin, de longues séries d'analyses d'eaux de sources ont été examinées dans les Vosges gréseuses pour mettre en évidence les tendances à long terme de l'évolution de leurs caractéristiques chimiques.

Dans les Ardennes et dans les Vosges, pH et alcalinité présentent les plus basses valeurs observées. Dans les Ardennes et dans les Vosges, les pH des eaux de ruisseaux les plus faibles avoisinent 4,0 à 4,5, et les alcalinités les plus faibles sont négatives (juqu'à  $-0,112$  meq/l dans les Ardennes). Dans ces deux régions, 20 à 30 % des ruisseaux échantillonnés sont acides. En relation avec ces valeurs basses de pH, des valeurs élevées en Al sont observées et les eaux les plus riches en anions d'acides forts ( $\text{SO}_4^{2-}$  en particulier, et  $\text{NO}_3^-$ ) se localisent dans les parties les plus acides.

Le Massif Central présente des ruisseaux d'un pH de 5,9 et 6,4 pour les plus faibles. Pour l'alcalinité, les valeurs les plus faibles se situent entre 0,030 et 0,040 meq/l. Aucun des ruisseaux échantillonnés dans les différentes régions du Massif Central ne présente d'eaux acides. Les ruisseaux les mieux tamponnés, aux teneurs les plus fortes en cations divalents (Ca, Mg), drainent préférentiellement les roches les plus basiques (schistes des Cévennes par exemple).

En ce qui concerne la couverture végétale, les ruisseaux les moins tamponnés des Vosges et des Ardennes drainent plutôt des forêts de résineux de type épicéa, ou de pin sylvestre, associées à des landes acides à éricacées ou à des tourbières. En revanche, pour le Massif Central, si les forêts résineuses ou mixtes feuillus-résineux correspondent aux eaux de ruisseaux les moins tamponnées, les forêts feuillues et les prairies ne correspondent pas forcément aux eaux de ruisseaux les mieux tamponnées.

Une modélisation régionalisée du pH et de l'alcalinité a été effectuée. Les relations établies indiquent l'existence d'une hiérarchie du pouvoir tampon des eaux de ruisseaux entre les différents massifs. A pH

Les valeurs d'altération calculées à partir d'analyses géochimiques totales des profils de sols des placettes ont été mises en relation avec les taux d'argile et la somme des cations des horizons profonds de ces profils (B et BC). Ceci a permis de valider les valeurs obtenues sur la totalité du réseau RENECOFOR, soit 102 placettes. Les valeurs obtenues (en keq/ha.an) à l'échelle du territoire sont les suivantes (valeur du 5ème percentile entre parenthèse) :

1. sables purs et grès : 0,07-0,17 (0,03)
2. granites acides, sables des formations à silex : 0,35-0,40 (0,10-0,15)
3. granites, schistes du Cambrien et quartzites : 0,50-0,60 (0,30)
4. gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (sables sur argiles des formations à silex) : 0,60-0,70 (0,30-0,50)
5. micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides alluviaux : 1,20-1,50 (0,50-1,00)
6. basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros : 3,00-8,00 (1,20-2,00)
7. calcaires (tout type) :  $\geq 10,00$  (2,00)

Les valeurs avancées ainsi validées, ont été extrapolées cartographiquement à l'ensemble du territoire français en vue du calcul des charges critiques.

### *Application au calcul des charges critiques d'acidité*

Les calculs et la cartographie des charges critiques d'acidité en France ont enfin été effectués pour les sols et pour les eaux de surface.

Pour cela, les paramètres nécessaires à ces calculs tels que le drainage, le rapport critique ( $R_{crit}$ ) A1/BC, les valeurs du dépôt atmosphérique pour calculer l'acidité potentielle des sols ont été réajustés en utilisant en particulier les données disponibles du réseau RENECOFOR et de son sous-réseau CATAENAT. Ainsi, par exemple, le rapport  $R_{crit}$  pour les eaux de surface a été ajusté à 1,2 pour un pH voisin de 4,5-4,6.

Pour les eaux de surface, le calcul des charges critiques a été effectué par la méthode du Steady State Water Chemistry pour près de 200 ruisseaux situés dans les Vosges, les Ardennes, le Massif Central et 12 placettes du réseau CATAENAT réparties sur l'ensemble du territoire français.

Les charges critiques calculées dans les Vosges et plus particulièrement dans les Vosges gréseuses sont les plus faibles : 0,06 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la valeur du 5ème percentile et 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la médiane. Celles des Ardennes sont comparables à celles des régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride, Cévennes) et se situent dans les mêmes gammes de valeurs. Elles sont comprises, pour l'ensemble des bassins versants, entre 0,25 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (5ème percentile) et 2 à 2,4 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (95ème percentile) avec des valeurs médianes proches de 0,8 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>. Les valeurs inférieures à 0,5 keq.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> correspondent à moins de 15 % des ruisseaux étudiés.

Les eaux de surface ayant le plus perdu d'alcalinité présentent les charges critiques les plus faibles. On peut remarquer à ce propos que les ruisseaux du Massif Central n'ont subi que de faibles pertes d'alcalinité, mais qu'ils sont globalement aussi sensibles à la pollution atmosphérique acide que les Ardennes. Ce massif ayant reçu des apports atmosphériques acides importants, les pertes d'alcalinité y sont aujourd'hui beaucoup plus marquées que dans le Massif Central où les apports acides ont été beaucoup plus modérés.

Pour les sols forestiers, les calculs ont été effectués par la méthode du Steady State Mass Balance (SSMB), d'abord sur 12 des placettes du réseau CATAENAT où des valeurs d'altération ont été calculées à partir des analyses géochimiques totales des profils de sols des placettes, puis l'estimation des charges critiques d'acidité a été étendue aux 102 placettes du réseau RENECOFOR. Nous avons pu montrer que 20 de ces 102 placettes présentaient des charges critiques inférieures à 1,0 keq/ha.an. D'une façon générale, les valeurs estimées pour les différents types de matériaux sont les suivantes (entre parenthèses, valeurs du 5ème percentile) :

1. sables purs et grès	0,15-0,30	(0,10-0,15)
2. granites acides, sables (formations à silex)	0,30-0,50	(0,20)
3. granites, schistes (Cambrien), quartzites	0,60-1,00	(0,50)
4. gneiss, migmatites, rhyolites, tufs (S/A de formations à silex)	0,80-1,50	(0,50-1,00)
5. micaschistes, schistes, grès argileux, limons acides (all.)	1,20-2,00	(0,80-1,20)
6. basaltes, scories..., granodiorites, diorites, gabbros	2,50-10,00	(2,00-6,50)
7. calcaires (tout type)	>> 10,00	(4,00-12,00)

Ces charges critiques d'acidité ont ensuite été comparées aux apports atmosphériques acides actuels pour déterminer les *exceedances*.

Pour les eaux de surface, des dépassements sont observés dans 30 à 60 % des cas dans les Vosges et les régions du Massif Central, et dans 90 % des cas dans les Ardennes.

Pour les sols forestiers vis-à-vis de l'ensemble des sites du réseau RENECOFOR, les apports atmosphériques dépassent actuellement les charges critiques dans 18 placettes et présentent un risque de dépassement en cas de pic de pollution dans 18 autres. Ces placettes à risque se situent surtout sur les sables acides et les formations à silex, les schistes et les grès, et les granites acides du territoire français. Ces placettes concernent, dans l'ordre : les Ardennes, les Vosges, l'Alsace et la Moselle, le Sud-Ouest de l'Île de France (Yvelines, Fontainebleau), la Champagne, mais aussi le Val de Loire, plus ponctuellement le Val de Seine, le rebord Est du Massif Central, les Landes de Gascogne, la Bretagne et la Normandie.

Vis-à-vis des peuplements forestiers, cinq essences sont particulièrement concernées : le pin sylvestre en tout premier lieu, l'épicéa ensuite, et enfin, bien que de façon moindre, le chêne sessile, le pin maritime et le hêtre.

Enfin, la cartographie des charges critiques d'acidité pour la France a été réalisée à l'aide d'un SIG à l'échelle du 1 000 000ème en utilisant la carte des sols, la carte des précipitations moyennes annuelles efficaces, une carte de l'occupation forestière et prairiale et une carte de végétation potentielle.

On montre que les forêts de production (environ 130 000 km<sup>2</sup>) dans lesquelles les charges critiques d'acidité sont < 1,0 keq/ha.an représentent 12 % de l'espace forestier français, soit environ 17 000 km<sup>2</sup>. En revanche, les prairies (soit près de 50 000 km<sup>2</sup>) ne présentent pratiquement pas de surfaces avec des charges critiques d'acidité < 1,0 keq/ha.an. Enfin, le classement des charges critiques par essence forestière potentielle montre que les surfaces les plus sensibles se trouvent d'abord pour les résineux sous pin maritime, pin sylvestre et sapin, pour les feuillus sous chênes sessile et pédonculé, à moindre titre sous hêtre. L'épicéa quant à lui n'est donc pas sensible dans son aire d'origine, alors qu'il l'est beaucoup plus dans les plantations actuelles qui ont pu être réalisées hors de ses aptitudes écologiques.

Une deuxième carte de charges critiques d'acidité a été réalisée selon une deuxième méthode en utilisant la norme Uppsala, puis soustraite à la première carte réalisée en utilisant la norme de Barth. La carte obtenue montre une bonne adéquation des résultats obtenus selon les 2 méthodes pour plus de 95 % des surfaces forestières et prairiales du territoire français. Toutefois, certaines discordances sont mises en évidence sur 2 % des surfaces forestières françaises (soit l'équivalent des plantations de douglas en France), dans des classes de charges critiques comprises entre 1,0 et 2,0 keq/ha.an. Ces surfaces correspondent surtout à des sols lessivés hydromorphes sur les formations à silex présentant un recouvrement limoneux sur un niveau argileux profond et sur alluvions anciennes ou récentes acides.

La carte des charges critiques d'acidité pour la France a été validée par comparaison avec les charges critiques calculées et cartographiées pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et pour 200 ruisseaux étudiés dans différentes régions françaises. Cette comparaison permet de s'assurer de la qualité et de la cohérence des résultats. Elle montre que 70 % des points donnent des valeurs analogues pour les sols, et près de 80 % pour les eaux de surface, avec une plus grande sensibilité des eaux de surface aux charges critiques d'acidité que pour les sols.

## Perspectives

Elles sont nombreuses et de plusieurs ordres :

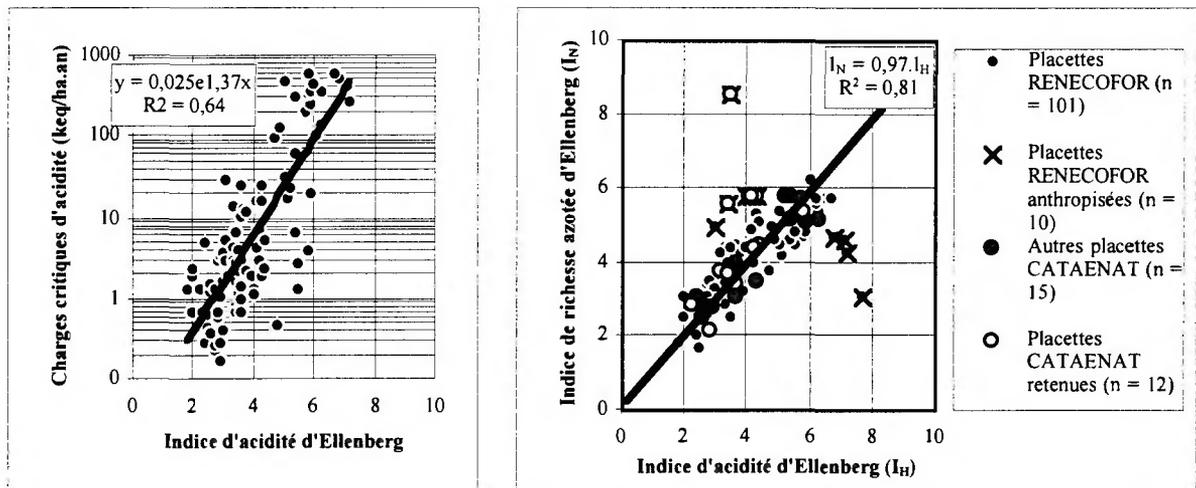
- vis à vis des eaux de surface, pour lesquelles il faut encore envisager une généralisation de ces études, importantes non seulement en termes d'acidification, mais aussi pour caractériser la qualité de la ressource en eau à l'amont du cycle de l'eau,
- vis-à-vis des sols, pour lesquels cette étape de base est une première approche ; en effet, il s'agit maintenant de vérifier ces premiers calculs par d'autres méthodes (bilans iso-élémentaires, bilans hydrochimiques, notamment) et d'étendre ce premier travail sur les profils de sols existants au plan national et régional,
- enfin, vis-à-vis de la cartographie, si un seuil a été franchi, les modèles cartographiques peuvent être améliorés de façon très importante en particulier vis-à-vis des sources de données utilisées.

**Pour les eaux de ruisseaux**, l'étude de sept massifs du territoire français, issue de l'acquisition de nos propres données ou de données de la littérature (Probst *et al.*, 1990 ; Guillet, 1997), nous a permis de caractériser l'essentiel des situations à risques. Toutefois, au regard de la caractérisation des ensembles de roches et de sols, quelques autres régions devront être étudiées : la Haute Normandie, la Bretagne (Landes de Lanvaux, Mts d'Arrhée), quelques régions du Massif Central ou en périphérie : plateau de Millevaches dans son ensemble, Montagne Noire et Sidobre, Vendée. Cette dernière région pourra faire l'objet d'une évaluation globale préalable, celle-ci étant renseignée de centaines d'analyses géochimiques totales de roches (Stussi, communication personnelle). Une telle évaluation est aussi envisageable pour les Pyrénées et la partie Nord du Massif Alpin également bien documentés de ce point de vue.

Par ailleurs, d'autres données de la littérature (Meybeck, 1986 ; Boudot *et al.*, 1997) pourront être utilisées au préalable pour ajuster les pertes d'alcalinité, et confirmer les relations proposées vis-à-vis de l'aluminium pour les ruisseaux les plus acides. En effet, les relations définies dans ce travail doivent permettre d'évaluer les ruisseaux à risque de pertes d'alcalinité déjà échantillonnés sur le territoire français, éventuellement de les rééchantillonner en partie pour étudier les évolutions de la chimie des eaux depuis le début des années 80 pour l'ensemble des régions françaises.

**Pour les sols forestiers**, les valeurs d'altération devront être évaluées par d'autres méthodes, en particulier, les profils iso-titane et iso-zircon, et par des bilans hydrochimiques sur les eaux de surface vis-à-vis de la silice par exemple, dont le calcul paraît le plus homogène quelle que soit la méthode utilisée (El Gh'mari, 1995). Par ailleurs, la reconstitution de la minéralogie des sols à partir des analyses géochimiques totales devra être améliorée pour réaliser un calcul à partir de plusieurs minéraux de référence d'une part, et pour prendre en compte la solubilité différentielle des minéraux altérables ainsi que la présence éventuelle de minéraux traces d'autre part. Des résultats récents montrent ce type de possibilités (Räisanen *et al.*, 1995 ; Tarvainen *et al.*, 1996). Ceci implique la construction de normes basées sur l'emploi de calculs matriciels et aussi la modification des modèles, en particulier PROFILE, pour prendre en compte ces améliorations dans le calcul des valeurs d'altération. La quantification des surfaces de réaction dans les modèles, ainsi que les vitesses d'altération des minéraux *in situ* sont aussi des axes d'amélioration à développer pour cette approche.

En outre, pour étayer la représentativité nationale des calculs réalisés, deux sources de profils de sols peuvent être mises à contribution. A court terme, il s'agit au plan national des 540 placettes du réseau CEE qui ont fait l'objet d'une caractérisation pédologique et floristique analogue à celle du réseau RENECOFOR, en particulier en ce qui concerne les analyses chimiques. Les données doivent en être publiées prochainement (Badeau, 1999, à paraître). Les relations établies dans notre étude doivent permettre de vérifier la typologie établie à partir des données RENECOFOR et de rendre une image statistiquement plus proche de l'état d'acidification des massifs forestiers français. En effet, la localisation des placettes a été réalisée selon un maillage systématique de 16 km. Vis-à-vis de la répartition du pH et du taux de saturation des sols, le réseau CEE permettra de compléter spatialement les données du réseau RENECOFOR (Ulrich et Badeau, 1998 à paraître). Il pourrait être intéressant aussi d'appliquer ces relations à l'ensemble des placettes européennes pour définir leur domaine d'application élargi et situer relativement sur une même base la position des placettes françaises. Enfin, à partir des relevés floristiques, les charges critiques azotées pourraient être modélisées en relation avec les charges critiques d'acidité en utilisant par exemple les indices d'Ellenberg (Fig. 134). Toutefois, les indicateurs devront être affinés pour les valeurs de charges critiques comprises entre 0 et 5 keq/ha.an.



**Figure 134** - Charges critiques d'acidité, indices d'acidité et de richesse azotées pour les placettes du réseau RENECOFOR (d'après des données de Dobremez *et al.*, 1997)

Ensuite ces méthodes pourront être développées aussi au plan régional sur la base des études de typologie des stations forestières ou de données régionales spécifiques (Gégout, 1995, par exemple).

**Les modèles cartographiques** peuvent être améliorés de façon importante. A court terme, de nouvelles couvertures cartographiques telles que celles concernant la géologie (BRGM, 1996), la végétation partiellement utilisées jusqu'ici, le modèle numérique de terrain (MNT), la pluviométrie et les données vis-à-vis du dépôt (Ulrich *et al.*, 1998 ; données EMEP), devraient être prises en compte. Elles permettront plusieurs améliorations :

- affiner la typologie des matériaux et des sols vis-à-vis de l'altération notamment, pour les zones sensibles (différents types de grès, de schistes et de granites),
- disposer d'un modèle de drainage prenant en compte une réserve utile calculée en tout point du territoire français,
- comparer ce drainage avec les modèles existants de bilans hydriques régionalisés,
- utiliser un rapport BC/Al ajusté par type de végétation forestière et dans les secteurs géographiques où il s'avère réellement pertinent (secteurs de montagnes froides et humides supérieurs à 500 m),
- tenir compte des secteurs acidifiés sur matériaux calcaires en haute montagne,
- modéliser le dépôt atmosphérique vis-à-vis du climat et du relief pour un calcul plus approprié des excès de pollution sur le territoire français, selon les moyennes de pollution atmosphérique d'une part et les pics de dépôt de pollution d'autre part.

Enfin, le développement des modèles dynamiques (SAFE et MAGIC en particulier) pour tracer l'évolution future de l'acidification et de son éventuelle réversibilité en fonction de la diminution des dépôts atmosphériques acides (Kurz *et al.*, 1998b par exemple) devra être examiné notamment vis-à-vis des apports atmosphériques de cations basiques. Tout ceci nécessite une base de données conséquente incluant les données nécessaires à l'élaboration des charges critiques qui doit être reliée à un système d'information géographique et à des outils de traitement statistique. Ce projet engagé en 1997 se poursuit actuellement au CGS-CNRS. Il est maintenant essentiel pour progresser dans la connaissance des effets de la modification des mécanismes tels que ceux de l'acidification sur les écosystèmes et notamment vis-à-vis d'autres types de pollution qui peuvent lui être reliées : le devenir effectif des formes de l'azote (ammoniac et nitrate) et ses effets sur la composition de la végétation forestière et prairiale d'une part, et l'impact des apports atmosphériques en métaux lourds d'autre part, sont 2 exemples "d'urgences" parmi les plus immédiates à prendre en compte dans les années à venir.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABRAHAMSEN G., BJOR K., HORNTVEDT R., TVEITE B., 1976. Effects of acid precipitation on coniferous forests, In: Braekke F.H. (Ed), "Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway", SNSF-Project FR 6/76, 36-63.
- ALMER B., DICKSON W., EKSTROM C., HORNSTROM E., MILLER U., 1978. Sulfur pollution and the aquatic ecosystem, In: Nriagu J.O.(Ed), "Sulfur in the Environment, Part II, Ecological impacts", Wiley, 271-311.
- ANDERSSON F., OLSSON B., 1985. Lake Gårdsjön. An acid forest lake and its catchment, *Ecol. Bull.*, 37, 336 p.
- ANSTETT L., 1996. Extension de l'acidification des eaux de sources dans le département des Vosges, DEA, Univ. Strasbourg, 25 p.
- AOUDJIT H., 1993. Génèse, cristallogénèse, organisation et propriétés physico-chimiques des argiles des sols et des arènes développées sur roches cristallines (France). Apport de la microscopie électronique analytique, Thèse de Doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie Paris 6, 190 p.
- ASCHAN C., DAMBRINE E., NOURISSON G., TABEAUD M., 1991. Dépôt d'éléments minéraux sur les écosystèmes naturels terrestres, Rapport scientifique relatif aux résultats de l'exercice 89-91, Ministère de l'Environnement, 168 p.
- BADEAU V., 1999. Caractérisation écologique des placettes du réseau communautaire : analyse et interprétation des données. Rapport final. INRA - DSF, Ministère de l'Agriculture (sous presse)
- BADEAU V., LANDMANN G., 1996. Les sols forestiers français : premiers résultats de l'inventaire écologique du réseau européen, *Les Cahiers du DSF*, 1, 50-53.
- BADEAU V., PARTY JP., PROBST A., DAMBRINE E., 1997. Etude de la faisabilité d'une base de données charges critiques pour la France. Rapport ADEME, SOL-CONSEIL, CGS-CNRS Strasbourg, INRA, 33 p.
- BADEAU V., ULRICH E., 1998. Pourquoi les sols du réseau intensif RENECOFOR sont-ils nettement plus acides que ceux du réseau de surveillance systématique (16 x 16 km) ? *Les cahiers du DSF*, 1, 81-83
- BARKER D.S., 1983. Igneous rocks. Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs N.J., 65-77
- BARTH T.F.W., 1959. Principles of classification and norm calculations of metamorphic rocks, *J. Geol.*, Chicago, 67, 2, 135-150.
- BARTH T.F.W., 1960. A final proposal for calculating the mesonorm of metamorphic rocks, *J. Geol.*, 70, 1-4.
- BASSE DE MENORVAL M., THEOBALD N., 1974. Carte géologique du Quaternaire et des formations superficielles de la France au 1/1 000 000. CNRS. *Ann. Sci. Besançon*, 4 feuilles
- BATTARBEE R.W., RENBERG I., 1988. Acid deposition and surface water acidification: the use of lake sediment, In: Mathy P. (Ed), "Air Pollution and Ecosystems", Int. CEC Symp., Grenoble, 1987/05/18-22, Reidel, Dordrecht, 379-395.
- BATTARBEE R.W., ALLOTT T.E.H., KREISER A.M., JUGGINS S., 1993. Setting critical loads for UK surface waters: the diatom model, In: ITE Symposium 28, Hornung M., Skeffington R.A. (Eds), Critical loads concepts and applications, HMSO, London, 99-102.
- BECKER M., 1989. The role of climate on present and past vitality of silver fir forests in the Vosges mountains of northeastern France, *Can. J. For. Res.*, 19, 1110-1117.
- BECKER M., 1991. Incidence des conditions climatiques, édaphiques et sylvicoles sur la croissance et la santé des forêts, In: Landmann G. (Ed), Les recherches en France sur le dépérissement des forêts, Programme DEFORPA, 2e rapport ENGREF Nancy, 25-41.
- BECKER M., BERT G.D., LANDMANN G., LEVY G., RAMEAU J.C., ULRICH E., 1995. Growth and decline symptoms of silver fir and Norway spruce in northeastern France: relation to climate, nutrition and silviculture, In: Landmann G., Bonneau M. (Eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains, Springer, 143-156.
- BERDEN M., INGVAR NILSSON S., ROSEN K., TYLER G., 1987. Soil acidification, extent, causes and consequences. An evaluation of literature information and current research, Report 3292, National Swedish Environmental Protection Board, 164 p
- BINKLEY D., DRISCOLL C.T., ALLEN H.L., SCHOENEBERGER P., MC AVOY D., 1989. Acid deposition and forest soils: Context and case studies in the south-eastern United States, *Ecological Studies* 72, Springer-Verlag, New York, 149 p.
- BIRON P., 1993. Modélisation du bilan hydrique de 2 peuplements d'épicéas du bassin versant d'Aubure, Thèse de Doctorat, Univ. Louis Pasteur Strasbourg, 200 p.
- 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., 1989. Etude de la dénutrition minérale des sapins et d'épicéas jaunissants du Jura central et méridional, In: Journées de Travail DEFORPA, INRA, Nancy-Paris, fév-mars 1989, vol.3, 6.4bis.1-6.4bis.16.
- BONNEAU M., DAMBRINE E., NYS C., RANGER J., 1987. L'acidification des sols, *Bull. Ecol.*, 18, 127-136.
- BONNEAU M., DAMBRINE E., NYS C., RANGER J., 1991a. Apports acides et cycle des cations dans des pessières du Nord-Est : intérêt de bilans saisonniers, *Science du Sol*, 29, 2, 125-145.
- BONNEAU M., FAIVRE P., GURY M., HETIER J.M., LE TACON F., 1979. Carte pédologique de France au 1/100 000ème, feuille de St Dié. INRA SES-CPF, 1 carte + notice, 159 p.
- BONNEAU M., LANDMANN G., 1988. Le dépérissement des forêts en Europe, *La Recherche*, 205, 1542-1556.

- BONNEAU M., LANDMANN G., ADRIAN M., 1992. La fertilisation comme remède au dépérissement des forêts en sol acide: essais dans les Vosges, *Rev. For. Fr.*, 44, 207-223.
- BONNEAU M., LANDMANN G., NYS C., 1991b. Fertilization of declining conifer stands in the Vosges and in the French Ardennes, *In: H.W. Zöttl and R.F. Hüttl (Eds), Management of Nutrition in Forests.*
- BOUDOT J.P., MAITAT O., MERLET D., ROUILLER J., 1998. Mechanisms of Al translocation from soil to surface waters in podzolic watersheds impacted by acid deposition, Vosges mountains, N-E France, *CR Acad. Sci.*, Paris (sous presse)
- BOURRIE G., 1978. Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride, *Sci. Géol., Mém. n°52*, 174 p.
- BOUVAREL P., 1984. Le dépérissement des forêts attribué aux dépôts atmosphériques acides, *Rev. For. Fr.* 36 (3), 173-179.
- BRAEKKE F.H., 1976. Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway, Research report, 111 p.
- BRAKKE D.F., HENRIKSEN A., NORTON S.A., 1990. A variable F-factor to explain changes in base cation concentrations as function of strong acid deposition, *Verh. Internat., Verein. Limnol.*, 24, 146-149.
- BRGM, 1967, La carte géologique de France au 1/1 000 000, BRGM (éd), 5e édition.
- BRGM, 1980. Carte géologique de la France et de la marge continentale à l'échelle de 1 / 1 500 000, 102p. + carte.
- BRGM, 1996. La carte géologique de France au 1/1 000 000, BRGM (éd), 6e édition.
- BREDA N., 1994. Analyse du fonctionnement hydrique des chênes sessile et pédonculé en conditions naturelles : effets des facteurs du milieu et de l'éclaircie, Thèse de Doctorat, Univ. Nancy 1, 59p. + publications.
- BRÊTHES A., 1973. Mode d'altération et différenciation pédogénétique sur leucogranites du massif du Morvan. Comparaison avec le Massif Vosgien, Thèse, Univ. de Nancy, 97 p.
- BRÊTHES A., ULRICH E., 1998. RENECOFOR - Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 573 p.
- CACHAN P., 1974. Etude bioclimatique du massif vosgien, *Bull. E.N.S.A.I.A.*, Nancy, XVI, 1-2, 45 p.
- CANH D.Q., 1991. A l'occasion du 30e anniversaire du CITEPA. Bilan de 30 ans de lutte contre la pollution atmosphérique, *Etudes documentaires du CITEPA*, 100, 19p.
- CHADWICK M.J., KUYLENSTIERNA J.C.I., 1990. *The relative sensitivity of ecosystems in Europe to acidic depositions*, Stockholm Environment Institute, Stockholm.
- CODDEVILLE P., ULRICH E., CENAC N., LANDMANN G., 1995. Les retombées atmosphériques humides en milieu rural en France: résultats des réseaux MERA, BAPMoN et RENECOFOR (1993-1995), *Les cahiers du DSF, La santé des forêts*, 1, 48-50.
- COULON M., FOURQUIN C., PAICHELER B., 1975. Contribution à la connaissance du tectonogène varisque dans les Vosges méridionales. II. Le Culm de la région de Giromagny-Bourbach, *Sci. Géol. Bull.*, 28, 2, 109-140.
- COSBY B.J., WRIGHT R.F., HORNBERGER G.M., GALLOWAY J.N., 1985. Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model for soil water and stream water chemistry, *Water Res. Res.*, 21, 51-63.
- CROSS W., IDDINGS J.P., PIRSSON L.W., WASHINGTON H.S., 1902. A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks, *J. Geol.*, 10, 555-690.
- DAMBRINE E., RANGER J., POLLIER B., BONNEAU M., GRANIER A., LU A., PROBST A., VIVILLE D., BIRON P., GARBAYE J., DEVEVRE O., 1992. Influence of various stresses on the Ca and Mg nutrition of a spruce stands developed on acid soil, *In: Teller A., Mathy P., Jeffers J.N.R (Eds), Response of forest ecosystems to environmental changes*, Elsevier, 465-472.
- DAMBRINE E., PROBST A., PARTY J.P., 1993. Détermination et cartographie des charges critiques de polluants atmosphériques pour les écosystèmes naturels, en particulier forestiers, *Pollution atmosphérique*, N° spécial "Charges critiques", 21-28.
- DAMBRINE E., BONNEAU M., RANGER J., MOHAMED A.D., NYS C., GRAS F., 1995a. Cycling and budgets of acidity and nutrients in Norway Spruce Stands in Northeastern France and the Erzgebirge (Czech Republic), *In: Landmann G., Bonneau M. (Eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 226-258.
- DAMBRINE E., ULRICH E., CENAC N., DURAND P., GAUQUELIN T., MIRABEL P., NYS C., PROBST A., RANGER J., ZEPHORIS M., 1995b. Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. *In: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 177-200.
- DAMBRINE E., PROBST A., PARTY J.P., THOMAS A.L., KING D., STUSSI J.M., GEGOUT J.C., LANDMANN G., ULRICH E., 1996. Principe et méthode de calcul et de cartographie des charges critiques d'acidité. Pollution de l'air et charges critiques pour les sols, l'eau et la végétation. 19 Novembre 1996, ADEME, Paris, 37-40
- DEBON F., LEFORT P., 1983. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations, *Trans. R. Soc. Edin.: Earth Sci.*, 73, 138-149.
- DEBON F., LEFORT P., 1988. A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: principles, method, applications, *Bull. Mineral.*, III, 493-510.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J., 1974. Rock forming minerals. 5 vol., Longmans, Green & Co, London.

- DEJOU J., 1966. Le granite à deux micas du massif de la Pierre-qui-Vire (Yonne-Nièvre), *Ann. agron.*, 17, 2, 99-141.
- DEJOU J., 1967. L'altération des granites à deux micas du massif de la Pierre-qui-Vire (Yonne-Nièvre), *Ann. agron.*, 18, 2, 145-201.
- DEJOU J., GUYOT J., ROBERT M., 1977. Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées, INRA, 464 p.
- DE LA ROCHE H., 1964. Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. Présentation d'un diagramme destiné à l'étude chimico-minéralogique des massifs granitiques ou granodioritiques. Application aux Vosges cristallines, *Sci. Terre*, 9, 293-337.
- DE LA ROCHE H., 1968. Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires: un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 267, 39-42.
- DE LA ROCHE H., LETERRIER J., 1973. Transposition du tétraèdre minéralogique de Yoder et Tilley dans un diagramme chimique de classification des roches basaltiques, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, Sér. D, 276, 3115-3118.
- DE LA ROCHE H., LETERRIER J., GRANDCLAUDE P., MARCHAL M., 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2 diagram and major-element analyses - Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, 29, 183-210
- DELISLE C.E., ROY-ARCAND L., BOUCHARD M.A., 1985. Effets des précipitations acides sur divers écosystèmes: synthèse bibliographique, 307 p. CINEP, Ecole polytechnique, Service de la protection de l'environnement du Canada
- DE VRIES W., BAKKER D.J., 1996. Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters, Report 114, 173 p.
- DICKSON W., 1986. Some data on critical loads for sulphur on surface water, *In*: Nilsson I. (Ed), "Critical loads for S and N", Nordic council of Minister, Stockholm, 143-158.
- DION J., 1985. Les forêts vosgiennes, étude biogéographique, Thèse de Doctorat, Univ. Lille, 484 p.
- DOBREMEZ JF., CAMARET S., BOURJOT L., ULRICH E., BRÊTHES A., COQUILLARD P., DUME G., DUPOUEY JL., FORGEARD F., GAUBERVILLE C., GUEUGNOT J., PICARD JF., SAVOIE JM., SCHMITT A., TIMBAL J., TREMOLIERES M., 1997. RENECOFOR - Inventaire et interprétation floristique de 101 peuplements du réseau (Campagne 1994/95), ONF, Dept des Recherches Techniques, 513 p.
- DOWNING R.J., HETTELINGH J.P., DE SMET P.A.M. (Eds), 1993. *Calculation and mapping of critical loads in Europe*, CCE Stat. Rep. 1993, UN/ECE. Convention on long-range transboundary air pollution, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, 163 p.
- DRABLOS D., TOLLAN A. (Eds), 1980. *Ecological impact of acid precipitation*. Proceeding of an international conference, Sandefjord, Norway, 11-14 March, 1980, SNSF Project, Oslo, 383 p.
- DUPOUEY J.L., THIMONIER A., LEFEVRE Y., LE TACON F., BONNEAU M., DAMBRINE E., POSZWA A., LANDMANN G., 1998. Acidification et enrichissement en azote des sols forestiers du Nord Est de la France au cours des dernières décennies, *Rev. For. Fr.*, 5, 391-402
- DUPRAZ C., 1984. Bilan des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans trois petits bassins versants comparatifs à végétation contrastée (Mont-Lozère, France). Thèse de Doctorat. Univ. Orléans. 360 p.
- DUPRAZ C., LELONG F., DIDON-LESCOT J.F., 1985. Bilans comparés des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans trois petits bassins versants à végétation contrastée du Mont Lozère, *Science du Sol*, 4, 183-201.
- DURAND P., 1989. Biogéochimie comparée des trois écosystèmes de moyenne montagne granitique (Mont Lozère, France), Thèse de Doctorat, Univ. Orléans, 193 p.
- DURAND P., LELONG F., NEAL C., 1992a. Comparison and significance of annual hydrochemical budgets in three small granitic catchments with contrasting vegetation (Mont Lozère, France), *Environ. Pollut.*, 75, 223-228.
- DURAND P., NEAL C., LELONG F., 1992b. Anthropogenic and natural contribution to the rainfall chemistry of a mountainous area in the Cévennes National Park (Mont Lozère, southern France), *J. Hydr.*, 130, 71-85.
- EL GH'MARI A., 1995. Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France) : mécanismes, bilans et modélisations, Thèse de Doctorat, Univ. Louis Pasteur de Strasbourg, 199 p. + annexes.
- ERTZ O., PROBST A., PARTY JP., CLEMENT A., 1999. Extension de la base de données charges critiques : gestion et acquisition des données, lien avec un SIG. Rapport intermédiaire, Contrat Ademe n° 9893003, programme "Charges Critiques", année 1998, 21 p.
- ESPIAU P., PEYRONEL A., 1977. Acidité d'échange dans les sols: application à une séquence altitudinale de sols du massif du Mont Aigoual. *Science du Sol*, 1, 25-44.
- ESPIAU P., PEYRONEL A., 1983. L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. *Science du Sol*, 4, 163-175
- EZZAÏM A., 1997. Intérêt de la mesure du flux d'éléments issus de l'altération des minéraux des sols dans le calcul des bilans minéraux d'un écosystème forestier. Le cas des plantations de Douglas dans le Beaujolais (France), Thèse de Doctorat, Univ. de Nancy, 164 p.
- FALKENGREN-GRERUP U., LINNEMARK N., TYLER G., 1987. Changes in acidity and cation pools of south Swedish soils between 1949 and 1985, *Chemosphere*, 16, 2239-2248.
- FAO-Unesco, 1981. Carte mondiale des sols 1 : 5 000 000, Volume V Europe, 201 p. + carte.

- FEGER K.H., BRAHMER G., 1986. Factors affecting snowmelt streamwater chemistry in the Black Forest (West Germany), *Water, Air, and Soil Pollution*, 31, 257-265.
- FEGER K.H., 1992. Importance of land-use history for nutrient cycling in central European forests, In: Teller A., Mathy P., Jeffers Jr. (Eds), *Response of forest ecosystems to environmental changes*, Elsevier, 473-480.
- FEGER K.H., 1994. Influence of soil development and management practises on freshwater acidification in central european forest ecosystems, In: Steinberg C.E.W. and Wright R.F. (Eds), *Acidification of freshwater ecosystems: Implications for the future*, Wiley., 67-82.
- FEVRIER C., 1996. Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface dans le massif des Ardennes (Ardennes françaises), DEA, Univ. Strasbourg, 25 p.
- FEVRIER C., 1999. Charges critiques en éléments traces métalliques pour les sols et les eaux de surface à l'échelle du territoire français. Thèse de Doctorat Univ. Strasbourg, (à paraître)
- FEVRIER C., PARTY J.P., PROBST A. 1999. Acidification des eaux de surface et charges critiques d'acidité : le cas du massif des Ardennes françaises, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 328, 29-35.
- FICHTER J., 1997. Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par altération des minéraux des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges), Thèse de Doctorat, Univ. de Nancy, 235 p.
- FILLION-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, Thèse de Doctorat, Univ. Louis Pasteur de Strasbourg, 242 p.
- FINLAY R.D., 1995. Interactions between soil acidification, plant growth and nutrient uptake in ectomycorrhizal associations of forest trees. *Ecol. Bull.*, 44, 197-214
- FLUCK P., 1980. Métamorphisme et magmatisme dans les Vosges moyennes d'Alsace. Contribution à l'histoire de la chaîne varisque, *Sci. Géol.*, Mem. 62, 248p.
- FLUCK P., 1983. Géologie - Encyclopédie de l'Alsace, t. 6, 3306-3324.
- FLUCK P., EDEL J.B., GAGNY C., MONTIGNY R., PIQUE A., SCHNEIDER J.L., WHITECHURCH H., 1987. Le socle vosgien, segment de la chaîne varisque d'Europe, *Doc. Bur. Rech. géol. min.*, 146, 97 p.
- FLUCK P., PIQUE A., SCHNEIDER J.L., WHITECHURCH H., 1991. Le socle vosgien, *Sci. Géol., Bull.*, 44, 3-4, 207-235.
- FRITZ B., 1982. Caractéristiques chimiques des eaux de surface d'un bassin versant des Vosges du Sud, *Rech. Géogr à Strasbourg*, 19/20/21, 179-184.
- FRITZ B., MASSABUAU J.C., AMBROISE B., 1984. Physico-chemical characteristics of surface waters and hydrological behaviour of a small granitic catchment (Vosges massif, France): annual and daily variations, In: Symp. Hydrochemical Balances of Freshwater Ecosystems, Uppsala, Sweden, Sept 1984, IAHS Publ 150, 249-261.
- GAC J.Y., 1968. *Les altérations de quelques roches cristallines des Vosges. Etude minéralogique et géochimique*, Thèse de 3e cycle, Univ. Strasbourg, 77 p.
- GAGNY C., 1968. *Pétrogénèse du granite des Crêtes (Vosges Méridionales)*, Thèse de Doctorat, Univ. Nantes, 546 p.
- GHANOUCI R., 1993. Etude de la qualité des eaux de pluie recueillies sur le massif vosgien durant la période 1989-1991 : caractérisation et évaluation des précipitations acides, Thèse de Doctorat, Univ. Louis Pasteur Strasbourg I
- GARREC J.P., PASSERA N., PISOT J., 1979. Etude et cartographie de la pollution fluorée dans les massifs forestiers de la vallée de l'Arc (Maurienne-Savoie), *Rev. For. Fr.*, 5, 381-400.
- GAUSSEN H., 1949. Carte de la végétation de la France. CNRS Ed.
- GEGOUT J.C., 1995. *Etude des relations entre les ressources minérales du sol et la végétation forestière dans les Vosges*, Thèse de Doctorat, Univ. Nancy I, vol. I et II, 215 p. + annexes.
- GOUNOT M., BOUDOT JP., HOFF M., 1979. *Carte phytoécologique d'Alsace à l'échelle du 1 : 1 000 000ème*, EPR Alsace, Univ. Louis Pasteur Strasbourg I, Ministère de l'Environnement.
- GRANDCLAUDE P., 1971. Répertoire d'analyses chimiques effectuées dans les Vosges. CRPG Nancy, série Archives n° 4, 96 p.
- GRANIER A., BADEAU V., BREDA N., 1995. Modélisation du bilan hydrique des peuplements forestiers, *Rev. For. Fr.*, 47, n°sp., 59-68.
- GRENNFELT P., THORNELOF E., 1992. *Critical loads for nitrogen*, Nord 1992, 41, Copenhagen, Nordic Council of Ministers.
- GRENNFELT P., RODHE H., THÖRNELÖF E., WISNIEWSKI J. (Eds), 1995. *Proc. 5th Intern. Conf. on Acidic Deposition: Acid Reign'95, Water, Air and Soil Pollution*, 85, 1-4, 2730p.
- GUEROLD F., 1992. L'acidification des cours d'eau. Impact sur les peuplements de macroinvertébrés benthiques: application au massif vosgien, Thèse de Doctorat, Univ. Metz, 251 p.
- GUILLET B., DIDON-LESCOT J.F., BOURGUIGNON S., NGUYEN S., BOIVENT B., VIDAL M., 1997. Participation au programme Charges Critiques. L'évaluation des charges critiques acides sur les bassins versants du Mont Lozère et extension à la région Sud-Cévenole, Rapport de fin de contrat de recherche, Dpt. des Sciences de la Terre, Univ. Orléans, 42 p. + annexes.
- HALL J.R., WRIGHT S.M., SPARKS T.H., ULLYETT J., ALLOTT T.E.H., HORNUNG M., 1995. Predicting freshwater critical loads from national data on geology, soils and land use, *Water Air Soil Pollution*, 85, 2443-2448.

- HALLBACKEN L., TAMM C.O., 1986. Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of Southwest Sweden, *Scandinavian Journal of Forest Research*, 1, 219-232.
- HAMEURT J., 1967. *Les terrains cristallins et cristallophylliens du versant occidental des Vosges moyennes*, Thèse de Doctorat, Univ. Nancy, 402 p.
- HARRIMAN R., 1995. Critical loads of acid deposition for United Kingdom freshwaters, Report of the Critical Loads Advis. Group, 77 p.
- HEDIN L.O., GRANAT L., LIKENS G.E., BUISSAUD T.A., GALLOWAY J.N., BUTLER T.J., RODHE H., 1994. Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America, *Nature*, 367, 351-354.
- HEDIN L., LIKENS G., 1997. Poussières atmosphériques et pluies acides, *Pour la Science*, 232, 74-78.
- HENRIKSEN A., 1979. A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater, *Nature*, 278, 542-545.
- HENRIKSEN A., 1980. Acidification of freshwaters - a large scale titration, *Proc. Int. conf. ecol. impact acid precip.*, Norway, SNSF project, 68-74.
- HENRIKSEN A., 1984. Changes in base cation concentration due to freshwater acidification, *Verh., Internat., Verein., Limnol.*, 22, 692-698.
- HENRIKSEN A., 1990. Critical loads for surface water, NIVA Report, N° 2466, 45 p.
- HENRIKSEN A., 1998. *Binding grid cells-Norway*. An evaluation, NIVA Report 97, 17 p.
- HENRIKSEN A., BRAKKE D.F., NORTON S.A., 1988. Total organic carbon concentrations in acidic lakes in southern Norway, *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1103-1105.
- HENRIKSEN A., KÄMÄRI J., POSCH M., WILANDER A., 1992. Critical loads of acidity: Nordic surface waters, *Ambio*, 21, 356-363.
- HENRIKSEN A., LIEN L., ROSSELAND B.O., TRAAEN T.S., SEVALDRUD I.S., 1989. Lake acidification in Norway : present and predicted fish status. *Ambio*, 18, 6, 314-321.
- HENRIKSEN A., POSCH M., HULTBERG H., LIEN L., 1995. Critical loads of acidity for surface waters - Can the ANClimit be considered variable? *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2419-2424.
- HETTELINGH J.P., DOWNING R.J., DE SMET P.A.M. (Eds), 1991. *CEC Tech. Rep. I.*, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, 1-86.
- HETTELINGH J.P., DE VRIES W., 1992. *Mapping vade-mecum*, RIVM rep. 259101002, Bilthoven.
- HETTELINGH J.P., POSCH M., 1997. An analysis of critical load and input data variability, *In: CCE Stat. Rep. 1997, UN-ECE*, 29-39.
- HETTELINGH J.P., POSCH M., DE SMET P.A.M., 1997. Mapping critical thresholds for integrated assessment , *In: UNECE-WHO*, 56-59.
- HIRSCH R.M., SLACK J.R., SMITH R.A., 1982. Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water Res. Res.*, 18, 1, 107-121.
- HIRSCH R.M., SLACK J.R., 1984. A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence. *Water Resources Research*, 20, 6, 727-732.
- HISSLER C., 1997. Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface du Massif Central. Cas des massifs du Morvan et du Limousin, DEA Physique et chimie de la Terre, ULP Strasbourg, 32 p.
- HODSON M.E., LANGAN S.J., MERIAU S., 1998. Determination of mineral surface area in relation to the calculation of weathering rates, *Geoderma*, 83, 35-54.
- HOUZARD G., 1986. Carte de la végétation potentielle de la France. *In* INRA-SCEES, 1989. Atlas de la France Rurale. Ed de Monza.
- HULTBERG H., WENBLAD A., 1980. Acid groundwater in southwestern Sweden, *In: Drablos O., Tollan A. (Eds), Ecological impact of acid precipitation*, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 11-14 March 1980, For. Res. Inst. Oslo-Aas, 220-222.
- IFEN, 1997. Corine Landcover. Carte des formations végétales de la France (format numérique)
- IFEN, 1998. Les régions phytoécologiques de France (format numérique, d'après DUPIAS J. et REY P., 1985)
- IFN, 1999. Rapport d'activité 1998 de l'Inventaire Forestier National, 40 p.
- INRA, 1968. Carte pédologique de la France, 1ère édition.
- INRA, 1995. Carte pédologique de la France (format numérique, version 1.0)
- INRA, 1998. Carte pédologique de la France (format numérique, version 3.2)
- INRA-SCEES, 1989. Le grand atlas de la France rurale. Ed. de Monza, 494 p.
- JOHANSSON M., TARVAINEN T., 1997. Estimation of weathering rates for critical load calculations in Finland, *Environ. Geol.*, 29, 158-164.
- JOHNSON D.W., LINDBERG S.E. (Eds), 1992. Atmospheric deposition and forest nutrients cycling, *Ecological Studies 91*, Springer, 707 p.
- JOLY F. 1989. Carte géomorphologique de la France au 1/1 000 000. CNRS-GIP Reclus. Coll. Reclus Mode d'emploi, 4 fascicules n° 11, 13, 19 et 20
- KAUPPI P.E., MELIKAINEN K., KWSELA K., 1992. Biomass and carbon budget of European forests, 1971 to 1990, *Science*, 256, 70-74.
- KINNIBURGH D.G., EDMUNDS W.M., 1986. Maps of susceptibility of UK surface and groundwaters to acid depositions, Interim Report UK acid waters review group, HMSO, London, 46 p.

- KIRCHNER E., BECK J., de LEEUW F., VAN PUL A., 1995. EDEOS: European Deposition and Exposure of Ozone on a small scale. Calculation and mapping critical thresholds in Europe. CCE Status Report 1995, 73-75
- KOERNER W., 1994. Histoire des parcelles forestières: d'un passé agricole à une fertilité actuelle du milieu, DEA de Géographie de l'Environnement Global, Univ. Paris 1, 65 p.
- KOERNER W., DUPOUEY J.L., DAMBRINE E., BENOIT M., 1997. Influence of past land use on the vegetation and soils of present day forest in the Vosges mountains, France, *J. Ecol.*, 85, 351-358.
- KOLKA R.K., GRIGAL D.F., NATER E.A., 1996. Forest soil mineral weathering rates: use of multiple approaches, *Geoderma*, 73, 1-21.
- KRAMER J.R., BRASSARD P., COLLINS P., CLAIR T.A., TAKATS P., 1990. Variability of organic acids in watersheds, In: Perdue E.M., Gjessing E.T. (Eds), *Organic acids in aquatic ecosystems*, John Wiley and Sons, 127-149.
- KREISER A.M., ROSE N.L., PROBST A., MASSABUAU J.C., 1995. Relationship between lake-water acidification in the Vosges mountains and SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> emissions in western Europe, In: Landmann G., Bonneau M. (Eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 363-369.
- KREYER E., 1998. Réalisation d'une base de données charges critiques. IIE - CGS-CNRS Strasbourg, 29 p.
- KRUGER E., SUCCOFF E., 1989. Growth and nutrient status of *Quercus rubra* L. in response to Al and Ca. *J. Exp. Bot.*, 40, 25, 653-658.
- KURZ D., RIHM B., SVERDRUP H., WARFVINGE P., 1998a. Critical loads of acidity for forest soils. SAEFL (Swiss Agency for the Environment, Forest and Landscape). *Environmental Documentation*, 88, 102 p.
- KURZ D., RIHM B., SVERDRUP H., WARFVINGE P., 1998b. Acidification of swiss forest soils. SAEFL (Swiss Agency for the Environment, Forest and Landscape). *Environmental Documentation*, 89, 115 p.
- KUYLENSTIERNA J.C.I., CHADWICK M.J., 1989. The relative sensitivities of ecosystems in Europe to the indirect effects of acid depositions, In: Kamari J., Brakke D.F., Jenkins A., Norton S.A., Wright R.F. (Eds), *Regional acidification models*, Springer, 3-21.
- LACHANCE M., 1979. L'acidification des précipitations. Nature et étendue du problème, INRS-EAU
- 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, In: *Journées de Travail DEFORPA*, Nancy-Paris, février-mars 1989, INRA, Nancy, 4, 10.3.1-10.3.6.
- LANDMANN G., 1991. Ground monitoring of forest vitality, In: Landmann G. (Ed), *DEFORPA Programme*, 2nd report, ENGREF, Nancy, 7-22.
- LANDMANN G., 1992. Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique: ce que nous avons appris (Programme DEFORPA), *Pollution atmosphérique*, 133, 81-92.
- LANDMANN G., 1993. Role of climate, stand dynamics and past management in forest declines: a review of ten years of field ecology in France, In: Huetell R. F., Mueller-Dombois D. (Eds), *Forest decline in the Atlantic and Pacific region*, Springer, 18-39.
- LANDMANN G., 1995. Forest decline and air pollution effects in the French mountains: a synthesis, In: Landmann G., Bonneau M. (Eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 407-452.
- LANDMANN G., 1996. La santé des forêts françaises en 1995, *Rev. For. Fr.*, 48, 527-536.
- LANDMANN G., BONNEAU M. (Eds), 1995. *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 461 p.
- LANDMANN G., MALKA P., 1989. *DEFORPA Programme - Main results in october 1989*, Franco-American Meeting on Acid Rain, Paris, 6 oct. 1989.
- LANG L.O., SWEDBERG S., 1995. Selection of springs for the groundwater monitoring program of the province of Göteborg and Bohus, SW Sweden, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 1837-1842.
- LE BAS C., JAMAGNE M., 1996. *Soil databases to support sustainable development*. INRA SES-CPF, Joint Research Centre - IRSA, 149 p.
- LEBOURGEOIS F., 1997. RENECOFOR. *Etude dendrochronologique des 102 peuplements du réseau*, Ed. Office National des Forêts, Dépt. des Rech. Tech., 307 p.
- LEGROS J.P., LEENHARDT D., VOLTZ M. et CABELGUENNE M., 1995. Scientific basis of ACCESS II. In The Access Project: Agro-Climatic Change and European Soil Suitability, vol. 1, Commission of the European Communities, 20 p.
- LELONG F., SOUCHIER B., 1970. Bilans d'altération dans la séquence de sols vosgiens, sols bruns acides à podzols, sur granite. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23, 3-4, 113-144.
- LELONG F., DURAND P., VANNIER C., GUILLET B., ROUILLER J., 1989. Importance de la rétention des ions sulfates dans les sols granitiques acides en région de moyenne montagne (Mont Lozère): relation générale avec le pouvoir tampon des sols. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 309, Série II, 1991-1996.
- LELONG F., DUPRAZ C., DURAND P., DIDON-LESCOT J.F., 1990. Effects of vegetation type on the biogeochemistry of small catchments (Mont Lozère, France), *J. Hydr.*, 116, 125-145.
- LIKENS G.E., DRISCOLL C.T., BUSO D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem, *Science*, 272, 244-246.
- LOKKE H., BAK J., FALKENGREN-GRERUP U., FINLAY R.D., ILVESNIEMI H., NYGAARD P.H., STARR M., 1996. Critical loads of acidic deposition for forest soils: is the current approach adequate?, *Ambio*, 25, 8, 1996.

- LOCKWOOD P.V., 1990. Element cycling in forest ecosystems, with particular reference to weathering rates. Ph.D. thesis, Univ. New England, Australia, unpubl.
- LOUSTAU D., COCHARD H., 1991. Utilisation d'une chambre de transpiration portable pour l'estimation de l'évaporation d'un sous-bois de pin maritime à molinie (*Molinia coerulea* (L.) Moench), *Ann. Sci. For.*, 48, 29-45.
- LOVELAND P.J., LEGROS J.P., ROUNSEVELL M.D.A., de la ROSA D., ARMSTRONG A., 1994. A spatially distributed soil agroclimatic and soil hydrological model to predict the effects of climate change within the European Community, *Intern. Congr. Soil Science*, Acapulco, vol. 6a, Commission V, 83-100.
- LOYE-PILOT M.D., MARTIN J.M., MORELLI J., 1986. Influence of saharian dust on the rain acidity and atmospheric inputs to the Mediterranean, *Nature*, 321, 6068, 427-428.
- LUCAS A.E., COWELL D.W., 1984. Regional assessment of sensitivity to acid deposition for eastern Canada, In: Bricker O.P. (Ed), *Geological aspects of acid deposition*, Acid precipitation series 7, Ann. Arbor., Butterworth, Boston.
- MADE B., CLEMENT A., FRITZ B., 1990. Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle KINDIS, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 310, Série II, 31-36.
- MAITAT O., 1998. Spéciation de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides : significations pédogénétiques et implications toxicologiques. Thèse de Doctorat. Univ. Nancy, 205 p.
- MANSUY D., 1992. *Les granites et la couverture pédologique dans le bassin du Rouge Rupt. Leur participation au contrôle de l'acidification des eaux*, Thèse de Doctorat, Univ. Nancy I, 156 p.
- MARQUES R., 1996. Dynamique du fonctionnement minéral d'une plantation de douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) dans les monts du Beaujolais (France), Thèse de Doctorat, ENGREF-INRA Nancy, 240 p.
- MARQUES R. et RANGER J., 1996. Dynamique de fonctionnement du douglas dans les monts du Beaujolais et gestion durable, *Les Cahiers du DSF*, 1, 65-66.
- MASSABUAU J.C., FRITZ B., BURTIN B., 1987. Mise en évidence de ruisseaux acides (pH~5) dans les Vosges. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 305, Série III, 121-124.
- MASSABUAU J.C., PROBST A., GUEROLD F., 1995. Critical loads of acidity to streamwaters in the Vosges mountains: biological criteria, In: Landmann G., Bonneau M. (Eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, 387-393
- MAST M.A., DREVER J.I., BARON J., 1990. Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado, *Water Resources Research*, 26, 2971-2978.
- MATZNER E., MURACH D., 1995. Soil changes induced by air pollutant deposition and their implication for forests in Central Europe. *Water, Air and Soil Pollution*, 1, 63-76
- MAXE L., JACKS G., KNUTSSONG., LUNDIN L., 1995. *Effects of acidification on groundwater in Sweden. Hydrological and hydrachemical processes*, Swedish Env. Protection Agency, report 4388, 166 p.
- MELKERUD P.A., OLSSON M.T., ROSEN K., 1992. *Geochemical atlas of swedish forest soils*, Reports in forest ecology and forest soils, 65, Swedish university of agricultural sciences, Uppsala.
- MEYBECK M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France, *Sci. Géol., Bull.*, 39, 3-77.
- MICHAELIS W., 1997. Air Pollution. Dimensions, trends and interactions with a forest ecosystem, Springer, 177 p.
- MOHAMED A.D., 1992. Rôle du facteur édaphique dans le fonctionnement biogéochimique et l'état de santé de deux pessières vosgiennes. Effet d'un amendement calci-magnésien, Thèse de Doctorat, Univ. Nancy, 206 p.
- MOLDAN B., CERNY J.(Eds), 1994. Biogeochemistry of small catchments. A tool for environmental research, Scope 51, Wiley, 419 p.
- NEAL C., ROBSON A., SMITH C.J., 1990. Acid neutralizing capacity variations for the hafren forest stream, mid-wales: interferences for hydrological processes. *J. Hydrol.*, 121, 85-101
- NILSSON J., 1986. Critical loads for Nitrogen and Sulphur. Miljöreport, Nordic council of ministers, Copenhagen, 15, 418 p.
- NILSSON J., GRENNFELT P. (Eds), 1988. *Critical loads for sulphur and nitrogen*, Miljöreport 15, Copenhagen, 418 p.
- NORTON S.A., 1980. Geologic factors controlling the sensitivity of aquatic ecosystems to acidic precipitation, In: Atmospheric sulphur deposition: Environmental impact and health effects, *Ann Arbor*, Michigan, 539-553.
- NYS C., RANGER J., 1985. Influence de l'espèce sur le fonctionnement de l'écosystème forestier. Le cas de la substitution d'une essence résineuse à une essence feuillue, *Science du Sol*, 4, 203-216.
- NYS C., 1987. Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier. Etude des modifications dues à la substitution d'une plantation d'épicéas commun à une forêt feuillue mélangée des Ardennes, Thèse de Doctorat, Univ. de Nancy, 207 p.
- ODEN S., 1968. The acidification of air precipitation and its consequences in the natural environment, *Energy Committee Bulletin*, 1, Swed. Nat. Sci. Res. Council, Stockholm.
- OLSSON M., MELKERUD P.A., 1990. Determination of weathering rates based on geochemical properties of the soil, In: Pulkinene E. (Ed), *Proceeding Conference an Environmental Geochemistry in Northern Europe*, Symp. Geol. Surv. Finland, 34, 45-61.
- OVERREIN L.N., SEIP H.M., TOLLAN A., 1980. *Acid precipitation-effects on forest and fish*, Final Report of the SNSF Project 1972-80, Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo, FR 19/80, 175 p.

- OZENDA P., LUCAS M.J., 1987. Esquisse d'une carte de la végétation potentielle de la France à 1/1 500 000, *Documents de Cartographie Ecologique*, XXX, 49-80.
- PACES T., 1985. Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins, *Nature*, 315, 31-36.
- PARTY J.P., PROBST A., DAMBRINE E., 1993. Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges, Rapport scientifique ADEME, année 1992, 68 p.
- PARTY J.P., PROBST A., DAMBRINE E., THOMAS A.L., 1994. Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges, Rapport définitif, Contrat Ademe n° 3930013, programme "Charges Critiques", année 1993/1994, 51 p.
- PARTY J.P., PROBST A., DAMBRINE E., THOMAS A.L., 1995. Critical loads of acidity to surface water in the Vosges massif (North-East of France), *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2407-2412.
- PARTY J.P., PROBST A., FEVRIER C., DAMBRINE E., THOMAS A.L., 1996. Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges, Rapport définitif, Contrat Min.Env. n° 94160, programme "Charges Critiques", année 1994/1996, 50 p.
- PARTY J.P., PROBST A., FEVRIER C., DAMBRINE E., KING D., THOMAS A.L., 1997. Les charges critiques en France, Rapport scientifique Ademe, 59 p.
- PEDRO G., SHERER S., 1974. Essai d'interprétation géochimique de la carte pédologique de France. Caractérisation et répartition des principaux types de milieux géochimiques. *Ann. agron.*, 25, 1, 25-49
- PERDUE E.M., 1985. Acidic functional groups of humic substances. In: Aiken G.R., McKnight D.M., McCarthy P., Wershaw R.L. (Eds), *Humic substances in soil, sediment, and water*, Wiley, 20, 493-527.
- PERDUE E.M., REUTER J.H., PARRISH R.S., 1984. A statistical model of proton binding by humus, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1257-1263.
- PERRIAUX J., 1961. Contribution à la géologie des Vosges gréseuses, *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 18, 236 p.
- PONNETTE Q., ULRICH E., BRÊTHES A., BONNEAU M., LANIER M., 1997. RENECOFOR - Chimie des sols dans les 102 peuplements du réseau, ONF, Dépt des Recherches Techniques, 427 p.
- POSCH M., HETTELINGH J.P., SVERDRUP H.U., BULL K., DE VRIES W., 1993. Guidelines for the computation and mapping of critical loads and exceedances of sulphur and nitrogen in Europe, In: Downing *et al.*, CCE Status report, 1993, 25-38.
- POSCH M., DE SMET P.A.M., HETTELINGH J.P., DOWNING R.J. (Eds), 1995. *Calculation and mapping of critical thresholds in Europe*, CCE Stat. Rep. 1995, UN-ECE. Convention on long-range transboundary air pollution, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, 198 p.
- POSCH M., HETTELINGH J.P., DE SMET P.A.M., DOWNING R.J. (Eds), 1997. *Calculation and mapping of critical thresholds in Europe*, CCE Stat. Rep. 1997, UN-ECE. Convention on long-range transboundary air pollution, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, 163 p.
- PROBST A., FRITZ B., AMBROISE B., VIVILLE D., 1987. *Proc. Vancouver Symp. Ass. Int. Hydrol. Sc.*, 167, 109-120.
- PROBST A., FRITZ B., AMBROISE B., VIVILLE D., 1988a. Le bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (Haut Rhin, France) pour l'étude du dépérissement forestier dans les Vosges (Programme DEFORPA): II-Influence des précipitations acides sur la chimie des eaux de surface, In: Mathy P. (Ed), *Air pollution and ecosystems*, CEC Symp., Grenoble (France), 1987/05/18-22, Reidel, Dordrecht, 829-834.
- PROBST A., VIVILLE D., AMBROISE B., FRITZ B., 1988b. Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant forestier des Vosges granitiques en Alsace: le bassin amont du Strengbach à Aubure (Haut Rhin), Rapport scientifique, période octobre 86-mars 1988, 32 p.
- PROBST A., DAMBRINE E., VIVILLE D., FRITZ B., 1990a. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France), *J. Hydr.*, 116, 101-124.
- PROBST A., PROBST J.L., MASSABUAU J.C., FRITZ B., 1990b. Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 311, série II, 405-411.
- PROBST A., VIVILLE D., FRITZ B., AMBROISE B., DAMBRINE E., 1992. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition : the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France), *Water, Air and Soil Pollution*, 62, 337-347.
- PROBST A., PROBST J.L., MASSABUAU J.C., FRITZ B., 1995. Surface Water acidification in the Vosges Mountains : relation to bedrock and vegetation cover, In: Landmann G., Bonneau M. (eds), *Forest decline and air pollution effects in the French mountains*, Springer, 371-386.
- PROBST A., PARTY J.P., FEVRIER C., DAMBRINE E., THOMAS A.L., STUSSI J.M., 1999. Evidence of springwater acidification in the Vosges Mountains (North East of France): influence of bedrock buffering capacity, *Water, Air Soil Pollution*, in press.
- RAISANEN M.L., TARVAINEN T., AATOS S., 1995. A program to calculate a normative mineralogy for glacial tills and rocks for chemical analysis, *GFF*, 117, 215-224.
- RAMEAU J.C., ESTRADE J., VADAM J.C., GILLET F., BAILLY G., 1991. Carte de la végétation de la France. Feuille de Vesoul-Belfort, n° 35. Ed. CNRS.

- RANGER J., CUIRIN G., BOUCHON J., COLIN-BELGRAND M., GELHAYE D., MOHAMED D., 1992. Biomasse et minéralomasse d'une plantation d'épicéa commun (*Picea abies* L. Karst) de forte production dans les Vosges, *Ann. Sci. For.*, 49, 651-668.
- RANGER J., MOHAMED A. D., GELHAYE D., 1994. Effet d'un amendement calco-magnésien, associé ou non à une fertilisation, sur le cycle biogéochimique des éléments nutritifs dans une plantation d'épicéa commun déperissante dans les Vosges, *Ann. Sci. For.*, 51, 455-475.
- RANGER J., MARQUES R., COLIN-BELGRAND M., FLAMMANG N., 1995. The dynamics of biomass and nutrient accumulation in a Douglas-fir stand studied using a chronosequence approach, *For. Ecol. Manag.*, 72, 167-183.
- REKLIP, 1995. Atlas climatique Rhénan du fossé Rhénan méridional. IGF.
- RENNBERG I., HELLBERG T., NILSSON M., 1985. Effects of acidification on diatom communities as revealed by analyses of lake sediments, In: Andersson F., Olsson B. (Eds), *Lake Gardsjon-An acid lake and its catchment*, *Ecol. Bull.*, 37, 219-223.
- REUSS J.O., JOHNSON D.W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological Studies*, 59, 119 p.
- REY P., DUPIAS G., 1985. Carte des régions phytoécologiques de France, CNRS Ed.
- ROBERTS T.M., SKEFFINGTON R.A., BLANK L.W., 1989. Causes of type 1 spruce decline in Europe, *Forestry*, 179-222.
- ROILA T., KORTELAJAINEN P., DAVID M.B., MAKINEN I., 1994. Effect of organic anions on Acid Neutralizing Capacity in surface waters, *Environ. Int.*, 20, 369-372.
- SAAVEDRA J., DE LA ROCHE H., LETERRIER J., PELLITERO E., 1973. Essai de typologie géochimique de quelques granites à deux micas des Vosges moyennes, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, XV, 5-6, 541-554.
- SAETHER O.M., DE CARITAT P., 1997. Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments, Balkema, Rotterdam, 400 p.
- SARAZIN G., 1979. Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes en climat tempéré. Thèse de Doctorat. Université Paris VII.
- SCHMITT A.D., 1998. Evolution des paramètres chimiques dans les cours d'eau vosgiens: cas du ruisseau du Strengbach et des ruisseaux acides, Maîtrise, Univ. Strasbourg, 25 p.
- SCHULZE E.D., 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest, *Science*, 244, 776-783.
- SHAMSI, 1968. Les climats de la France du Nord-Est, Thèse de 3ème cycle, Strasbourg, 258 p.
- SKJELKVALE B.L., HENRIKSEN A., 1995. Acidification in Norway-Status and trends. Surface and ground water, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 629-634.
- SOUCHIER B., LELONG F., 1970. Détermination quantitative par voie chimique des constituants minéralogique des sols tempérés, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23, 3-4.
- SOUCHIER B., 1971. Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges), *Sci. Geol., Mém.* 33, 134 p.
- STRECKEISEN A., 1976. Classification of the common igneous rocks by means of their chemical composition. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1-15
- STUMM W., MORGAN J.J., 1996. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*, Wiley, 3e éd., 1022 p.
- STUSSI J.M., 1967. Eléments nouveaux sur le volcanisme du Culm des Vosges, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 264, 2978-2981.
- STUSSI J.M., 1995. Cartographie de sensibilité à l'acidification des roches mères plutoniques des écosystèmes forestiers des Vosges, CRPG Nancy, 33 p.
- STUSSI J.M., 1997. Cartographie de sensibilité à l'acidification des écosystèmes forestiers sur roche-mères granitoïdiques du Massif Central français, CRPG Nancy, 15 p. + annexes.
- SVERDRUP H., WARFVINGE P., 1988. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model, *Water Air and Soil Pollution.*, 38, 387-408.
- SVERDRUP H., WARFVINGE P., 1993. Effect of soil acidification on growth of trees, grasses and herbs as expressed by the (Ca+Mg+K)/al ratio, Univ. of Lund report, Sweden, 177 p.
- SVERDRUP H., WARFVINGE P., 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, 485-541
- SVERDRUP H., DE VRIES W., HENRIKSEN A., 1990. Mapping critical loads. A guidance to the criteria, calculations, data collection and mapping critical loads, Miljorapport (Environmental report) 1990, 14, Nord 1990, 98, Nordic Council of Minister, Copenhagen, 123 p.
- SVERDRUP H., WARFVINGE P., JOHANSSON M., 1992. Critical loads to forest soils in the Nordic countries, *Ambio.*, 5, 348-355.
- SWEDBERG S., 1995. Regional groundwater monitoring and examples of acidification trends in the province of Göteborg and Bohus, southwestern Sweden, *Water Air and Soil Pollution*, 85, 1843-1848.
- TAMM C.O., HALLBACKEN L., 1986. Changes in soil pH over a 50-yr period under different forest canopies in SW Sweden, *Water Air and Soil Pollution.*, (Martin H.C. (Ed), Acidic Precipitation, Int. Symp., Muskoka, ON, Canada, 1985/09/15-20), 31, 337-341.
- TAMM C.O., HALLBACKEN L., 1988. Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s, *Ambio*, 17, 56-61.

- TAMM C. O., POPOVIC B., 1995. Long-term experiments simulating increased deposition of sulphur and nitrogen to forest plots. *Ecological Bulletins*, 44, 301-321.
- TARDY Y., 1969. Géochimie des altérations, étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique, Thèse de Doctorat, Univ. de Strasbourg, *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 31, 199 p.
- TARVAINEN T., AATOS S., RAISANEN M.L., 1996. A method for determining the normative mineralogy of tills, *Applied Geochemistry*, 11, 117-120.
- TESSIER L., SERRE-BACHET F., GUIOT J., 1990. Pollution fluorée et croissance radiale des conifères en Maurienne (Savoie, France), *Ann. Sci. For.*, 47, 309-323.
- THIMONIER A., DUPOUEY J.L., TIMBAL J., 1992. Floristic changes in the herb-layer vegetation of a deciduous forest in the Lorraine Plain under the influence of atmospheric deposition, *For. Ecol. Manage.*, 55, 149-167.
- THOMAS A.L., 1998. Analyse spatiale de la sensibilité à l'acidification des écosystèmes du massif gréseux Vosgien, Thèse de Doctorat, ENGREF-INRA Orléans, 135 p.
- THOMAS A.L., DAMBRINE E., KING D., PARTY J.P., PROBST A., 1999. A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, northeastern France). *J. Hydrol.*, 217, 35-45
- THOMAS A.L., KING D., DAMBRINE E., PARTY J.P., PROBST A., 1996a. Application d'outils de cartographie à l'étude des charges critiques, Séminaire ADEME: Pollution de l'air et charges critiques pour les sols, l'eau et la végétation, Paris, 19/11/1996, 65-73.
- THOMAS A.L., PARTY J.P., PROBST A., DAMBRINE E., KING D., 1996b. Analyse spatiale de l'acidité des ruisseaux dans les Vosges gréseuses en relation avec les paramètres du milieu, 5e journées de l'AFES.
- THORNTON F.C., SCHAEDELE M., RAYNAL D.J., 1986a. Effect of aluminium on the growth, development, and nutrient composition of honeylocust (*Gleditsia triacanthos* L.) seedlings, *Tree Physiology*, 2, 307-316.
- THORNTON F.C., SCHAEDELE M., RAYNAL D.J., 1986b. Effect of aluminium on the growth of sugar maple in solution culture, *Canadian Journal of Forest Research*, 16, 892-896.
- THORNTON F.C., SCHAEDELE M., RAYNAL D.J., 1989. Tolerance of red oak and american beech seedlings to aluminium, *J. Environ. Qual.*, 18, 541-545.
- TIMBAL J., 1985. Carte de la végétation de la France au 1/200.000ème. Feuille Alsace n° 28. CNRS Ed.
- TIMBAL J., 1978. Notice détaillée des 2 feuilles lorraines (n°18, Metz, n°27, Nancy), *Carte de la végétation de France*, CNRS, 118p.
- TURPAULT M.P., BONNEAU M. et GELHAYE D., 1995. Relation entre l'intensité de l'hydrothermalisme ancien ayant affecté les roches mères et l'actuelle défoliation et jaunissement des résineux adultes : exemple du Louschbach (Vosges). *Ann. Sci. For.*, 52, 223-241
- ULRICH B., MAYER R., KHANNA P.K., 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in central Europe, *Soil Science*, 130, 193-199.
- ULRICH B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO<sub>2</sub>, alkali and earth-alkali cations and chloride, In: Ulrich B., Pankrath H. (Eds), *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, Reidel, Dordrecht, 33-45.
- ULRICH B., 1983. Soil acidity and its relation to acid deposition, In: Ulrich B., Pankrath H. (Eds), *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, Reidel, Dordrecht, 127-146.
- ULRICH E., 1995. Le réseau RENECOFOR : objectifs et réalisation. *Rev. For. Fr.*, 2, 107-124
- ULRICH E., WILLIOT B., 1993. Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990, INRA-ONF, ADEME, 154 p.
- ULRICH E., LANIER M., SCHNEIDER A., 1995. Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions du sol (sous-réseau CATAENAT). Rapport scientifique sur les années 1993 et 1994, ONF, Département des Recherches Techniques, 165 p.
- ULRICH E., LANIER M., COMBES D., 1998. *RENECOFOR - Dépôts atmosphériques, concentration dans les brouillards et les solutions du sol (sous-réseau CATAENAT) - Rapport scientifique sur les années 1993 à 1996*, ONF (Eds), Dept. des recherches techniques, 135 p
- VAN BREEMEN N., MULDER J., DRISCOLL C.T., 1983. Acidification and alkalization of soil, *Plant and Soil*, 75, 283-308.
- VAN BREEMEN N., DRISCOLL C.T., MULDER J., 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters, *Nature*, 307, 599-604.
- VILLEMANT, 1981. Influence de la pollution atmosphérique sur les populations d'aphides du pin sylvestre en forêt de Roumare (Seine-Maritime). *Environ. Pollut.*, 24, 245-262
- VAN PRAAG H.J., WEISSEN F., DELECOUR F., PONETTE Q., 1991. Aluminium effects on forest stands growing on acid soils, in the Ardennes (Belgium). *Belgium J. Bot.*, 124, 2, 128-136
- VON BROMSEN U., 1989. Acidification trends in swedish groundwaters, National swedish environmental protection board, report 3547, 67 p.
- VON ELLER J.P., 1962. Les gneiss de Sainte Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 19, 128 p.
- VON ELLER J.P., 1964. Dioritisation, granitisation et métamorphisme dans les Vosges cristallines du Nord. I. Région comprise entre la plaine d'Alsace, d'Andlau à Saint-Nabor, et le Champ du Feu, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 17, 3, 171-211.

- VON ELLER J.P., 1965. Dioritisation, granitisation et métamorphisme dans les Vosges cristallines du Nord. II. La région comprise entre la faille vosgienne à l'Est de Grendelbruch et la vallée de la Bruche à la hauteur de Fouday-Rothau, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 18, 3, 117-144.
- VON ELLER J.P., 1966. Dioritisation, granitisation et métamorphisme dans les Vosges cristallines du Nord. III. La haute vallée de la Bruche, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 19, 2, 137-163.
- VON ELLER J.P., 1968. Granitisation, dioritisation et métamorphisme dans les Vosges cristallines du Nord. IV. La zone comprise entre Saales et Denipaire (Vosges), *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 21, 2, 3-23.
- VON ELLER J.P., 1969. Granitisation, dioritisation et métamorphisme dans les Vosges cristallines du Nord. V. Le massif d'Etival, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 22, 3, 185-198.
- WIEDER R.K., NOVAK M., CERNY J., 1998. Biogeochemical investigations at the watershed, landscape and regional scales. Kluwer Academic Press., 505 p.
- WRIGHT R.F., DALE T., GJESSING E.T., HENDREY G.R., HENRIKSEN A., JOHANNESSEN M. and MUNIZ I.P., 1976. Impact of acid precipitation on freshwater ecosystems in Norway. *Water, air and soil pollution*, 6, 483-499.
- WRIGHT R.F., 1983. Predicting acidification of north American Lakes, Acid rain research report 4/1983, NIVA, Oslo, 165 p.
- WRIGHT R.F., COSBY B.J., FERRIER R.C., JENKINS A., BULGER A.J., HARRIMAN R., 1994. Changes in acidification of lochs in Galloway, southwestern Scotland, 1979-1988: the MAGIC Model used to evaluate the role of afforestation, calculate critical loads, and predict fish status. *J. Hydrol.*, 161, 1-4, 257-285
- ZULLA Y., BILLET M.F., 1994. Long term changes in chemical weathering rates between 1945-50 and 1987 in forest soils from North-East Scotland, *European Journal of Soil Science*, 45, 327-335.

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b>	Bilan schématique des éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers	12
<b>Figure 2</b>	Relation entre le dépôt atmosphérique acide et de l'acidité produite dans les sols pour 12 placettes du réseau CATAENAT	13
<b>Figure 3</b>	Evolution du pH des sols sous peuplements d'épicéas dans le Sud-Ouest de la Suède	14
<b>Figure 4</b>	Reconstitution des valeurs du pH des eaux du lac Gardsjön selon la sensibilité à l'acidité des espèces de diatomées fossiles comptabilisées dans les sédiments	15
<b>Figure 5</b>	Relation entre le rapport molaire BC/Al et la croissance racinaire des arbres pour 3 espèces : épicéa commun, sapin pectiné et épinette rouge	17
<b>Figure 6</b>	Relation entre le pH et l'aluminium total dissous dans les eaux de ruisseau des Vosges à 2 périodes de prélèvement	18
<b>Figure 7</b>	Relation dans les eaux des lacs de quelques régions suédoises entre le pH à différentes concentrations de Ca+Mg, les dépôts humides de soufre mesurés et les dépôts totaux de soufre calculés	19
<b>Figure 8</b>	Présentation schématique des principes de modélisation adopté pour PROFILE	20
<b>Figure 9</b>	Comparaison des valeurs d'altération calculées avec PROFILE et d'autres méthodes d'estimations ; l'erreur est de $\pm 10\%$ pour des valeurs comprises entre 0,007 et 20 keq/ha.an	21
<b>Figure 10</b>	Exemples de prédictions du modèle MAGIC pour les évolutions de la somme des anions, des cations de l'alcalinité et du pH dans les eaux de ruisseau, du taux de saturation et du pH du sol	23
<b>Figure 11</b>	Agents, récepteurs et indicateurs de l'acidification des écosystèmes	36
<b>Figure 12</b>	Répartition du pH des eaux de ruisseaux à l'étiage dans le massif des Vosges en 1992	41
<b>Figure 13</b>	Décompte des bassins versants inventoriés par secteur géographique du massif vosgien selon le pH des eaux de surface mesuré sur le terrain	42
<b>Figure 14</b>	Relation entre le pH et l'alcalinité de 150 ruisseaux dans les Vosges	43
<b>Figure 15</b>	Décompte des bassins versants inventoriés par famille de roches du massif vosgien selon le pH des eaux de surface mesuré sur le terrain	44
<b>Figure 16</b>	Décompte des 150 bassins versants inventoriés (pH < 6,8) par famille de roches du massif vosgien selon leur alcalinité	44
<b>Figure 17</b>	Distribution de l'alcalinité des eaux de ruisseaux à l'étiage dans le massif des Vosges en 1988 et 1992	46

<b>Figure 18</b>	Teneurs des roches cristallines des Vosges en fer et en alcalino-terreux et évolutions pédogénétiques correspondantes	48
<b>Figure 19</b>	Caractéristiques de différents facteurs de l'environnement : types de végétation, formations superficielles, climat, et apports atmosphériques susceptibles d'influencer la sensibilité à l'acidification des écosystèmes forestiers vosgiens	51
<b>Figure 20</b>	Sensibilités à l'acidification des sols forestiers dans le massif des Vosges	54
<b>Figure 21</b>	Corrélations Si / Ca+Mg+Fe pour 895 analyses géochimiques des granitoïdes des Vosges	55
<b>Figure 22</b>	Interpolation spatiale de 895 analyses géochimiques des granitoïdes des Vosges	55
<b>Figure 23</b>	Matériaux géologiques sensibles à l'acidité en France	59
<b>Figure 24</b>	Formations superficielles quaternaires et autres altérites sensibles à l'acidification en France	59
<b>Figure 25</b>	Surfaces pédogéochimiques sensibles à l'acidification en France	59
<b>Figure 26</b>	Surfaces pédogéochimiques neutres ou saturées en France	59
<b>Figure 27</b>	Sols acides drainants en France	60
<b>Figure 28</b>	Sols acides hydromorphes en France	60
<b>Figure 29</b>	Végétation forestière des zones sensibles en France	60
<b>Figure 30</b>	Répartition des sensibilités actuelles des régions françaises au dépôt atmosphérique acide vis à vis des émissions atmosphériques	60
<b>Figure 31</b>	Distribution des pH et des taux de saturation des sols du réseau CEE et les régions sensibles à l'acidification en France	62
<b>Figure 32</b>	Proportions relatives des placettes des réseaux CEE et RENECOFOR d'après le pH et taux de saturation des sols	63
<b>Figure 33</b>	Comparaison entre les pH des solutions de sol, des pluies et des pluviolessivats pour les stations de niveau 3 du réseau RENECOFOR	64
<b>Figure 34</b>	Distribution géographique de la composition chimique des précipitations hors couvert pour les stations de niveau 2 et 3 du réseau RENECOFOR	65
<b>Figure 35</b>	Localisation géographique des régions étudiées et des placettes sélectionnées parmi l'ensemble des placettes du sous-réseau CATAENAT	72

<b>Figure 36</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux des Vosges	76
<b>Figure 37</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux des Ardennes	76
<b>Figure 38</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour différents ruisseaux du Massif Central	77
<b>Figure 39</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux des Vosges	78
<b>Figure 40</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux des Ardennes	79
<b>Figure 41</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour différents ruisseaux du Massif Central	80
<b>Figure 42</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations en relation avec le type de roche et de végétation des bassins versants drainés	81
<b>Figure 43</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations des eaux de ruisseaux correspondant à quelques placettes du réseau CATAENAT	83
<b>Figure 44</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les anions des eaux de ruisseaux correspondant à quelques placettes du réseau CATAENAT	84
<b>Figure 45</b>	Répartition des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (Morvan, Limousin, Margeride, Forez, Cévennes) selon les classes de pH	86
<b>Figure 46</b>	Répartition des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (Morvan, Limousin, Margeride, Forez, Cévennes) selon les classes d'alcalinité	87
<b>Figure 47</b>	Relation pH-alcalinité pour 194 échantillons d'eaux de ruisseau	89
<b>Figure 48</b>	Relations pH-alcalinité (courbes moyennes) pour les Vosges, les Ardennes, le Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride) et les Cévennes	90
<b>Figure 49</b>	Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et simulées pour les ruisseaux des Vosges	91
<b>Figure 50</b>	Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et calculées pour les ruisseaux des Ardennes, du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride) et des Cévennes	91
<b>Figure 51</b>	Relation entre les alcalinités calculée ( $Alc_{\text{modèle}}$ ) et mesurée ( $Alc_{\text{gran}}$ ) et pour les ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride),. Application de la relation à 10 placettes du réseau CATAENAT	92
<b>Figure 52</b>	Relation pH-alcalinité (courbe moyenne) pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central (dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm)	94

<b>Figure 53</b>	Relation entre le pH mesuré et la différence entre les alcalinités mesurées et simulées pour 30 échantillons des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm	94
<b>Figure 54</b>	Relation entre les alcalinités mesurée ( $Alc_{Gran}$ ) et simulée ( $Alc_{modèle}$ ) pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm	95
<b>Figure 55</b>	Relation entre le pH terrain-et l'alcalinité mesurée (courbe moyenne) pour 30 échantillons des Vosges, à débit faible en fonction de la teneur apparente en matière organique à l'exutoire selon les observations de terrain - Comparaison avec les courbes théoriques selon les teneurs en COD	95
<b>Figure 56</b>	Relation entre $ORG_{Gran}/COD$ et le pH pour 30 échantillons (COD 3-10 ppm) des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	96
<b>Figure 57</b>	Relation entre $ORG_{Gran}/COD$ et la teneur en aluminium pour 30 échantillons de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central dont la teneur en COD est comprise entre 3 et 10 ppm	97
<b>Figure 58</b>	Relation entre l'écart à la balance ionique et la teneur en COD, pour des ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central (Forez, Morvan, Limousin, Margeride)	99
<b>Figure 59</b>	Relation entre l'ANC - alcalinité Gran et le COD, dans les 35 ruisseaux des Ardennes et des Vosges les plus acides à l'étiage ( $pH < 6,2$ , $Al > 135 \mu g/l$ )	99
<b>Figure 60</b>	Relation entre la capacité à neutraliser les acides (ANC) et l'alcalinité Gran dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central	100
<b>Figure 61</b>	Relation entre la capacité à neutraliser les acides (ANC) et la différence $Ca+Mg-SO_4$ dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et du Massif Central	101
<b>Figure 62</b>	Relation entre les teneurs en aluminium et le pH dans les ruisseaux des Ardennes, des Vosges et pour 10 des ruisseaux correspondant aux placettes CATAENAT	102
<b>Figure 63</b>	Carte des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux des Vosges	108
<b>Figure 64</b>	Carte des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux des Ardennes	108
<b>Figure 65</b>	Répartition spatiale des classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux de 2 régions du Massif Central : le Morvan et le Limousin	109
<b>Figure 66</b>	Classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux dans les 3 massifs des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	110
<b>Figures 67</b>	Classes des pertes d'alcalinité des ruisseaux de 5 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez, la Margeride et les Cévennes	110
<b>Figure 68</b>	Distribution du pH moyen des sources d'eau potable dans le massif des Vosges par décades pour la période 1963-1996	113

<b>Figure 69</b>	Tendances à long terme pour le pH et l'alcalinité, selon des moyennes mensuelles par période de 6 mois	114
<b>Figure 70</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les cations pour 14 ruisseaux du massif des Vosges pour 1988, 1992 et 1997	117
<b>Figure 71</b>	Diagrammes de Piper prenant en compte les anions pour 14 ruisseaux du massif des Vosges pour 1988, 1992 et 1997	117
<b>Figure 72</b>	Répartition géographique des bassins versants sélectionnés sur grès et granites dans les Vosges	125
<b>Figure 73</b>	Cartographie et répartition des types de roches et de sols dans le bassin versant n° 11 sur grès dans les Vosges	126
<b>Figure 74</b>	Cartographie et répartition des types de roches et de sols dans le bassin versant n° 22 sur granites dans les Vosges	126
<b>Figure 75</b>	Diagrammes de classification chimique P vs B des roches de type granitique	140
<b>Figure 76</b>	Diagrammes de classification chimique Q vs P des roches de type granitique	140
<b>Figure 77</b>	Diagrammes de classification chimique A vs B des roches de type granitique	141
<b>Figure 78</b>	Diagramme de classification chimique des profils de sols Q vs P de quelques placettes du réseau RENECOFOR	143
<b>Figure 79</b>	Diagramme de classification chimique des profils de sols P vs B de quelques placettes du réseau RENECOFOR	143
<b>Figure 80</b>	Diagramme de classification chimique des profils de sols A vs B de quelques placettes du réseau RENECOFOR	144
<b>Figure 81</b>	Diagrammes de classification minéralogique Q vs A des profils de sols de quelques placettes du réseau RENECOFOR	146
<b>Figure 82</b>	Diagrammes de classification minéralogique $K/(Al-Na)$ vs $(Fe+Mg)/(Al-Na)$ des profils de sols de quelques placettes du réseau RENECOFOR	146
<b>Figure 83</b>	Valeurs d'altération calculées pour 12 placettes du réseau CATAENAT regroupées selon 7 classes de flux	151
<b>Figure 84</b>	Relation entre le pH' des eaux du ruisseau simulé par le modèle PROFILE et le pH mesuré dans les eaux du ruisseau du bassin versant correspondant pour les placettes CATAENAT étudiées	153
<b>Figure 85</b>	Relation entre l'ANC des eaux du ruisseau théorique simulée par le modèle PROFILE pour les placettes CATAENAT étudiées et l'ANC mesurée dans les eaux du ruisseau du bassin versant correspondant	154

<b>Figure 86</b>	Relation entre l'ANC et le pH des eaux du ruisseau théorique estimé par le modèle PROFILE pour les placettes CATAENAT étudiées et pour les mesures effectuées dans les eaux du ruisseau des bassins versants correspondants	155
<b>Figure 87</b>	Relation entre les valeurs d'altération obtenues selon la minéralogie déterminée au laboratoire et celles obtenues par calcul normatif pour différents granites des Vosges, du Morvan et des diorites du Limousin	156
<b>Figure 88</b>	Relation entre les valeurs d'altération obtenues par le modèle PROFILE à partir des minéralogies établies par calcul normatif selon le modèle UPPSALA et selon le modèle de Barth, 1960 (modifié par Stussi) pour les placettes CATAENAT sélectionnées	157
<b>Figure 89</b>	Relations entre les taux d'altération (BC <sub>w</sub> ) calculés par PROFILE et la somme des cations échangeables mesurées selon 3 profondeurs pour 12 placettes du réseau CATAENAT	160
<b>Figure 90</b>	Relation entre les taux d'altération (BC <sub>a</sub> ) calculés par PROFILE et la somme des cations échangeables pondérée par le taux d'argile mesurés à la profondeur 20-40 cm pour 12 placettes du réseau CATAENAT	160
<b>Figure 91</b>	Répartition des valeurs d'altération simulées pour 102 placettes du réseau RENECOFOR selon 7 classes de flux	162
<b>Figure 92</b>	Relation entre les pluies efficaces cartographiées pondérées par la RU calculée et le drainage calculé pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR	174
<b>Figure 93</b>	Relation entre le pH et le rapport Al/BC (BC = Ca+Mg+K) observée dans les solutions de sols à 70 cm de profondeur des 17 placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT	175
<b>Figure 94</b>	Relation entre le pH et le rapport Al/S (S = Ca+Mg+K) observée dans les sols à 20-40 et 70 cm de profondeur des 17 placettes de niveau 3 du sous-réseau CATAENAT	175
<b>Figure 95</b>	Relation entre le rapport Al/BC (BC = Ca+Mg+K) dans les solutions de sols à 70 cm et le rapport Al/S (S = Ca+Mg+K) dans les sols à 20-40 cm des 17 placettes de niveau 3 du réseau CATAENAT	176
<b>Figure 96</b>	Relation entre l'acidité potentielle totale modélisée par PROFILE et l'acidité potentielle totale calculée à partir des données des 12 placettes CATAENAT étudiées	177
<b>Figure 97</b>	Relations entre les charges critiques d'acidité des eaux de surface et la somme des cations corrigés des apports atmosphériques marins pour les Vosges, les Ardennes (a) et le Massif Central (b), ainsi que pour les placettes du réseau CATAENAT de chaque région	179
<b>Figure 98</b>	Comparaison des relations entre les charges critiques d'acidité des eaux de surface et la somme des cations corrigés des apports atmosphériques marins pour les Cévennes et les autres régions du Massif Central (Morvan, Limousin, Forez, Margeride)	179
<b>Figure 99</b>	Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les eaux de surface des ruisseaux 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT	181
<b>Figure 100</b>	Carte des charges critiques d'acidité des ruisseaux des Vosges	182

<b>Figure 101</b>	Carte des charges critiques d'acidité des ruisseaux des Ardennes	182
<b>Figure 102</b>	Histogrammes des charges critiques d'acidité calculées pour les ruisseaux des Vosges, des Ardennes et de 4 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez et la Margeride	183
<b>Figure 103</b>	Relation entre les charges critiques acides pour les sols forestiers calculées avec (CL2) et sans (CL1) le rapport Al/BC pour 12 placettes du réseau CATAENAT	185
<b>Figure 104</b>	Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les sols forestiers des 102 placettes étudiées du réseau RENECOFOR	185
<b>Figure 105</b>	Relation entre les charges critiques acides calculées et celles mesurées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT	187
<b>Figure 106</b>	Histogramme des valeurs de charges critiques acides calculées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT	187
<b>Figure 107</b>	Comparaison des calculs d'exceedance pour les ruisseaux des Vosges selon les données du réseau DEMENT et des 2 placettes CATAENAT SP57 et SP68 considérant les apports de protons (EX(Ac)1) et les apports de soufre et d'azote (EX(Ac)2)	189
<b>Figure 108</b>	Comparaison des calculs d'exceedance pour les ruisseaux des Vosges et du Massif Central selon les bilans forestiers de protons liés à la production forestière à Aubure et à La Latte et les données des placettes CATAENAT correspondantes considérant l'acidité produite ou consommée dans les sols (EX(Ac)3)	189
<b>Figure 109</b>	Histogrammes des <i>exceedances</i> calculées pour les ruisseaux des Vosges, des Ardennes et de 4 régions du Massif Central : le Morvan, le Limousin, le Forez et la Margeride	190
<b>Figure 110</b>	Histogrammes des <i>exceedances</i> calculées pour les ruisseaux des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT	192
<b>Figure 111</b>	Comparaison des calculs d'exceedance pour les ruisseaux des placettes CATAENAT selon les bilans forestiers de protons réalisés à Aubure et à La Latte considérant l'acidité produite ou consommée dans les sols (EX(Ac)3)	192
<b>Figure 112</b>	Relation entre les calculs d'exceedance pour les ruisseaux des placettes CATAENAT considérant l'apport de soufre et d'azote atmosphériques (EX(Ac)2) et l'acidité produite/consommée dans les sols (EX(Ac)3)	193
<b>Figure 113</b>	Histogramme des valeurs d' <i>exceedances</i> calculées pour les sols forestiers des 12 placettes étudiées du réseau CATAENAT	194
<b>Figure 114</b>	Relation entre les valeurs d'exceedance pour les eaux de ruisseaux et les sols des placettes CATAENAT établis en considérant les apports atmosphériques de soufre et d'azote (EX(Ac)2)	194
<b>Figure 115</b>	Histogramme des valeurs d' <i>exceedances</i> calculées pour les sols forestiers des 102 placettes étudiées du réseau RENECOFOR	195
<b>Figure 116</b>	Les principaux types de sols du territoire français	199

<b>Figure 117</b>	Les précipitations efficaces moyennes annuelles en France	199
<b>Figure 118</b>	Les espaces forestiers et prairiaux en France	199
<b>Figure 119</b>	Les types de végétation potentielle du territoire français	199
<b>Figure 120</b>	Les matériaux géologiques et les sols du territoire français	202
<b>Figure 121</b>	Pourcentages cumulés des surfaces de classes de valeurs d'altération pour l'ensemble du territoire français	203
<b>Figure 122</b>	Les classes d'altération (BCw5) des matériaux géologiques et des sols du territoire français	204
<b>Figure 123</b>	Pourcentages cumulés des surfaces de classes de charges critiques d'acidité pour les surfaces forestières et prairiales (STH > 85 % SAU) du territoire français	205
<b>Figure 124</b>	Les charges critiques d'acidité (CC85) pour les sols forestiers du territoire français	206
<b>Figure 125</b>	Pourcentages cumulés des surfaces de classes de charges critiques d'acidité pour les surfaces de prairies, forêts domaniales et des autres forêts du territoire français	207
<b>Figure 126</b>	Pourcentages des surfaces de classes de charges critiques d'acidité par essences forestières potentielles des forêts du territoire français	207
<b>Figure 127</b>	Pourcentages des surfaces forestières et prairiales vis-à-vis des classes de différences de charges critiques d'acidité pour les forêts et les prairies (STH>85%) du territoire français	208
<b>Figure 128</b>	Différences de valeurs de charges critiques entre les 2 cartes de charges critiques CC85 et CCupp	209
<b>Figure 129</b>	Pourcentages des surfaces où les différences de classes de charges critiques d'acidité excède 0,2 keq/ha.an pour les forêts et les prairies (STH > 85 %) du territoire français	210
<b>Figure 130</b>	Relation observée entre les charges critiques calculées et cartographiées pour les sols des 102 placettes du réseau RENECOFOR	211
<b>Figure 131</b>	Relation entre les charges critiques calculées pour les eaux de surface et les charges critiques cartographiées pour les sols	212
<b>Figure 132</b>	Comparaison des surfaces forestières actuelles avec la carte de végétation potentielle digitalisée	213
<b>Figure 133</b>	Comparaison des valeurs de charges critiques calculées selon 3 méthodes pour les placettes du réseau RENECOFOR	214
<b>Figure 134</b>	Charges critiques d'acidité, indices d'acidité et de richesse azotées pour les placettes du réseau RENECOFOR	223

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b>	Bilan des flux de cations déposés, immobilisés et drainés pour 3 sites en France dans les Vosges (Donon et Aubure) et en Allemagne (Solling)	16
<b>Tableau 2</b>	Mécanisme schématique de l'acidification des sols et des eaux et valeurs seuils critiques pour différents récepteurs	25
<b>Tableau 3</b>	Classement des roches selon leur composition chimique en $Fe_2O_3$ et en CaO et MgO	47
<b>Tableau 4</b>	Sensibilité des substrats des Vosges selon la classification géochimique ( $Fe_2O_3/CaO+MgO$ ) des roches et la chimie des eaux de surface	49
<b>Tableau 5</b>	Classement des régions françaises potentiellement sensibles à l'acidification	61
<b>Tableau 6</b>	Méthodes d'analyses des paramètres chimiques et type d'appareils de mesure utilisés	73
<b>Tableau 7</b>	pH, alcalinité et ANC des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	74
<b>Tableau 8</b>	Valeurs médianes pour les cations et les anions des eaux des ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	74
<b>Tableau 9</b>	Acidité, aluminium, silice et COD des eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	75
<b>Tableau 10</b>	Tendance de répartition des Vosges, des Ardennes et du Massif Central selon les pourcentages de Na+K et de Ca calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux	78
<b>Tableau 11</b>	Tendance de répartition des Vosges, des Ardennes et du Massif Central selon les pourcentages de Cl+NO <sub>3</sub> et de SO <sub>4</sub> calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux	80
<b>Tableau 12</b>	Répartition des ruisseaux correspondant aux placettes CATAENAT CHS41, EPC71, EPC87, DOU71 et HET30 en fonction des pourcentages de Ca+Mg et de HCO <sub>3</sub> calculés pour les diagrammes de Piper dans les eaux de ruisseaux	85
<b>Tableau 13</b>	Valeurs médianes et classes de pH et d'alcalinité pour les eaux de ruisseaux des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	87
<b>Tableau 14</b>	Valeurs moyennes des alcalinités calculées selon différentes valeurs de pH	93
<b>Tableau 15</b>	Valeurs moyennes de pH calculées pour différentes valeurs d'alcalinité	93
<b>Tableau 16</b>	Pourcentages des écarts à la balance ionique, valeurs du COD en mg/l (médiane et 9ème décile) et contribution théorique du COD à la balance ionique $\delta$ (en meq/l) dans les Vosges, les Ardennes et différentes régions du Massif Central	97
<b>Tableau 17</b>	Teneurs en aluminium en $\mu g/l$ dans les Vosges, les Ardennes et différentes régions du Massif Central	101

<b>Tableau 18</b>	Rapports des éléments par rapport aux chlorures, dans différentes stations du réseau CATAENAT, dans les précipitations hors et sous couvert (moyennes 1993-1996)	104
<b>Tableau 19</b>	Caractéristiques chimiques et changements d'alcalinité dans les ruisseaux des massifs des Vosges, des Ardennes et du Massif Central	111
<b>Tableau 20</b>	pH des sources d'eau potable en fonction du type de roche et comparaison avec les eaux de ruisseaux sur le versant Lorrain des Vosges	112
<b>Tableau 21</b>	Baisses de pH, d'alcalinité et de dureté totale (TH) observées pour 26 sources sur différents types de grès dans le massif des Vosges	114
<b>Tableau 22</b>	Variation du pH, de l'alcalinité et des concentrations en éléments majeurs en fonction du type de roche pour 14 ruisseaux du massif des Vosges entre 1988 et 1997	116
<b>Tableau 23</b>	Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur grès dans le bassin versant n°11	129
<b>Tableau 24</b>	Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur granite fondamental et formations superficielles acides dans le bassin versant n°22	129
<b>Tableau 25</b>	Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur granites des Crêtes et de Ventron (BV n°33)	130
<b>Tableau 26</b>	Paramètres pédologiques synthétiques des profils de sols échantillonnés sur brèches, spilites et diabases (BV n°38)	131
<b>Tableau 27</b>	Tendances des caractéristiques du pH des sols, du pH et de l'alcalinité des eaux de surface des bassins versants des Vosges par grands ensembles géologiques et classes des sensibilités à l'acidification des BV	132
<b>Tableau 28</b>	Les grands types de matériaux géologiques et les sols du territoire français	135
<b>Tableau 29</b>	Les grands types de végétation potentielle et les peuplements forestiers du territoire français	136
<b>Tableau 30</b>	Choix potentiels et représentativité des placettes CATAENAT étudiées vis-à-vis des types de matériaux géopédologiques et des types de végétation forestière du territoire français	137
<b>Tableau 31</b>	Principales caractéristiques des 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées	138
<b>Tableau 32</b>	Minéralogie reconstituée à l'aide d'une mésonorme à chlorite-illite des horizons C des sols du réseau CATAENAT	149
<b>Tableau 33</b>	Proportions de Mg, Al, Si et K utilisées dans le modèle PROFILE pour la chlorite, la biotite, la muscovite et la vermiculite	150
<b>Tableau 34</b>	Taux d'altération d'après le modèle PROFILE pour l'ensemble des horizons des profils de sols de 12 placettes du réseau CATAENAT	150

<b>Tableau 35</b>	Taux d'altération calculés avec le modèle PROFILE pour l'ensemble des horizons de 10 profils de sol de 4 bassins versants vosgiens de référence	152
<b>Tableau 36</b>	Valeurs de $BC_w$ calculées pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et regroupées par grands type de formations géo-pédologiques ; médiane et 5ème percentile	161
<b>Tableau 37</b>	Comparaison entre les valeurs de $BC_w$ estimées à partir de l'équation (87) pour les 102 placettes du réseau RENECOFOR et celles calculées par le modèle PROFILE pour les 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées (chiffres en keq/ha.an)	163
<b>Tableau 38</b>	Classes des taux d'altération ( $BC_w$ ) selon les estimations réalisées dans les Vosges, les Ardennes et pour les 12 placettes du réseau CATAENAT étudiées et celles déduites des 102 placettes du réseau RENECOFOR	163
<b>Tableau 39</b>	Description des profondeurs d'enracinement par essence forestière dans les 102 placettes du réseau RENECOFOR	173
<b>Tableau 40</b>	Valeurs moyennes des taux d'interception annuels (i) et de la pluviométrie par essence forestière des 27 placettes du réseau CATAENAT et valeurs retenues	174
<b>Tableau 41</b>	Valeurs de f calculées par massif pour l'estimation des teneurs en sulfates et nitrates correspondant au niveau naturel ante-acidification et valeurs d'alcalinité des eaux de ruisseaux observées	177
<b>Tableau 42</b>	Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface calculées avec la méthode SSWC pour les eaux de ruisseaux de différentes régions du territoire français	178
<b>Tableau 43</b>	Charges critiques d'acidité moyennes pour les eaux de surface calculées avec la méthode SSWC pour les 12 placettes du réseau CATAENAT et le bassin versant du Strengbach à Aubure	180
<b>Tableau 44</b>	Charges critiques d'acidité et paramètres associés calculés selon la méthode SSMB pour les profils de sols forestiers de 12 placettes du réseau CATAENAT	184
<b>Tableau 45</b>	Charges critiques d'acidité modélisées par classes de matériaux et de sols à partir des calculs réalisés par la méthode SSMB sur les 102 placettes du réseau RENECOFOR	186
<b>Tableau 46</b>	Classes de $CL_{AC}$ selon les estimations réalisées dans les Vosges, les Ardennes et pour les 12 placettes du réseau CATAENAT sélectionnées et celles déduites des 102 placettes RENECOFOR	188
<b>Tableau 47</b>	Valeurs d'"exceedance" pour les eaux de surface des 12 placettes sélectionnées du réseau CATAENAT et le bassin versant du Strengbach à Aubure	191
<b>Tableau 48</b>	Valeurs d'"exceedance" pour les sols forestiers des 12 placettes du réseau CATAENAT et le bassin versant d'Aubure	193
<b>Tableau 49</b>	Répartition des dépassements de charges critiques acides pour les sols forestiers des 36 placettes du réseau RENECOFOR par régions et types de matériaux géologiques susceptibles de présenter des dépassements de charges critiques	195
<b>Tableau 50</b>	Estimation de l'erreur sur les surfaces des cartes de l'occupation du sol et de la végétation potentielle	212

# ANNEXE

## Principes de calcul des mésonormes cationiques

Une norme consiste à refléter les associations minérales constituant les roches, ce qui est une autre manière d'utiliser les analyses chimiques totales. La mésonorme se restreint au domaine des roches métamorphiques mésozonales groupées autour du faciès amphibolite, qui correspond à une distribution des roches en fonction de la température et de la pression.

Dans le principe, il s'agit de recalculer successivement les quantités de minéraux présents dans un échantillon selon leurs formules chimiques. On dispose des % en millications des différents oxydes et on obtient une composition minéralogique en % par rapport aux autres minéraux. On ne construit que les minéraux qui sont effectivement présents dans l'échantillon, le mieux étant de les avoir déterminés sur lame mince.

Les étapes du calcul, dont se sont inspirées les 2 normes à biotite-muscovite et chlorite-illite construites ici, sont les suivantes :

1. Former l'**apatite** à partir du phosphore et d'une quantité égale à 5/3 de celle du phosphore,
2. Former la pyrite avec le soufre et la moitié de cette quantité de  $Fe^{2+}$ ,
3. Le **sphène** est formé de Ti et de quantités égales de Ca et Si,
4. Les feldspaths alcalins sont formés provisoirement de K et de Na combinés dans les justes proportions avec Al et Si (1x K, 1x Al et 3x Si) pour former l'**orthose** et l'**albite**,
- 5a. Si il y a un excès de Na sur Al, il doit être combiné avec une égale quantité de  $Fe^{3+}$  pour former la riebeckite  $Na_2Fe_3^{3+}Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$ ,
- 5b. Si, comme souvent, il y a un excès de  $Fe^{3+}$  sur Na, il est affecté pour former la magnétite,
6. Le fer ferreux restant est combiné au magnésium et noté  $Mg'$  ; les autres cations sont appelés  $Al'$ ,  $Ca'$ .
7. On forme l'**anorthite** avec  $Ca'$ ,  $Al'$  (1x  $Ca'$ , 2x  $Al'$ , 2x Si),
8. Si il y a un excès de  $Al'$  sur  $Ca'$ , on le compte comme corindon,
- 9a. Avec le reste de  $Ca'$  et de  $Mg'$ , on forme l'hypersthène et, soit l'actinolite, soit le diopside,
- 9b. Si on ne peut pas former l'hypersthène, le  $Mg'$  disponible est utilisé pour convertir l'orthose formé provisoirement en **biotite** selon l'équation :  $5 \text{ Orthose} + 3 \text{ Mg}' = 8 \text{ Biotite}$
10. Si on a trop utilisé de silice, on changera l'actinolite en épidote selon l'équation :
  - a)  $5 \text{ Albite} + 15 \text{ Actinolite} = 16 \text{ Epidote} + 4 \text{ Quartz}$
  - b) si il n'y a pas assez de silice, alors Si est réparti de la façon suivante :  
 $\text{Hypersthène} = \text{Olivine} + \text{Quartz}$   
 $3 \text{ Olivine} + 4 \text{ Corindon} = 6 \text{ Spinnelle} + \text{Quartz}$   
 $5 \text{ Albite} = 3 \text{ Néphéline} + 2 \text{ Quartz}$
11. A la place du Corindon, on peut former de la **muscovite** selon l'équation :  
 $2 \text{ Corindon} + 5 \text{ Orthose} = 7 \text{ Muscovite}$   
soit  $7 \text{ Muscovite} = K + 3 (Al)_K + 3(Si)_K + 2(OH)_K$   
tout le potassium étant utilisé ici.
12. Le reste de  $SiO_2$  est compté en **quartz**.

Traduit de : "Barth T.F.W., 1960 - A final proposal for calculating the mesonorm of metamorphic rocks. *The Journal of Geology*, 70, 4"

## ABSTRACT

Since about 30 years in Europe, forest soils and surface water acidification are studied in order to determine ecosystems sensitivity to atmospheric deposition of acid pollutants. This sensitivity defines "critical loads" as "the highest deposition of acidifying compounds that will not cause changes on ecosystem structure and function".

In this work, forest soils and surface water acidification trends in sensitive regions of France are studied first. Then, weathering rates are estimated from the production of base cations fluxes neutralizing acidity. Finally, calculations and mapping of critical loads of acidity are presented.

In order to develop these calculations, the methodology used in Europe was poorly adapted with respect to the various environmental conditions found in France and data were lacking. Therefore, a survey of the major French forest ecosystems sensitive to acidification had to be conducted.

The relationships between acidifying factors (such as atmospheric deposition), buffering factors (such as bedrock and soil type), and surface water features, were studied in some regions, Vosges, Ardennes and Massif Central. This study was carried out from small to large scales : research site, catchment, massif and finally French territory for a best integration in European database. In a first step, surface water pH and alkalinity relationships have been simulated. These modellings show loss of alkalinity at regional scale. The second step concerns the estimation of weathering rates using the PROFILE model after reconstructing soil mineralogy with total geochemical analysis. In a last step, results about 12 sites of the RENECOFOR network are simulated and extrapolated to all France with data from the 102 RENECOFOR sites.

Finally, critical loads are calculated and mapped using GIS. Uncertainties are pointed out with different methods. Two detailed new maps of France are presented on a large scale : one about weathering, which integrate soils and bedrock geochemistry, and a second about critical loads of acidity and their uncertainties.

## RESUME

Les mécanismes d'acidification des sols et des ruisseaux des écosystèmes forestiers sont étudiés en Europe depuis 30 ans pour établir leur sensibilité aux dépôts atmosphériques acides susceptibles d'y provoquer des dommages. Cette sensibilité définit une "charge critique" égale à la quantité de dépôts atmosphériques acceptable pour un écosystème.

Cette étude aborde successivement (1) les tendances de l'acidification des sols et des eaux dans les régions françaises sensibles, (2) la quantification de l'altération des sols, des arènes et des roches qui neutralise l'acidité, (3) le calcul et la cartographie des charges critiques d'acidité.

Pour aborder ces calculs on manque de données et les méthodes utilisées en Europe sont peu adaptées à la variété des écosystèmes français. Une étude des milieux naturels français selon leur sensibilité à l'acidification, a donc été engagée.

Les relations entre la chimie des eaux et l'altération des sols ont été établies pour quelques régions : Vosges, Ardennes et Massif Central. L'étude a été menée à plusieurs échelles : station, bassin versant, massif montagneux, puis territoire national, pour une intégration des données en Europe. Les relations pH-alcalinité des eaux de ruisseau sont modélisées. Elles montrent des changements d'alcalinité et des pertes de pouvoir tampon spécifiques à chaque région. L'altération est quantifiée avec le modèle PROFILE d'après la minéralogie des sols établie à partir d'analyses chimiques totales. Les résultats de 12 placettes du réseau RENECOFOR sont modélisés, puis étendus à la France avec les données des 102 placettes de ce réseau.

Enfin, les charges critiques sont calculées et cartographiées. Différentes modalités sont comparées pour déterminer les incertitudes résiduelles. Une carte d'altération des sols et des roches pour la France, puis des charges critiques d'acidité, est réalisée pour la première fois en France à ce niveau de détail.