

TH-1051

**ROLE DU SOL DANS LE TRANSFERT  
DES ELEMENTS TRACES EN SOLUTION - APPLICATION  
A L'ETUDE DE QUELQUES  
ECOSYSTEMES D'ALTITUDE**

THESE No 1031 (1992)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE GENIE RURAL

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

**OLIVIER ATTEIA**

Ingénieur agronome diplômé ENSA Montpellier  
de nationalité française

acceptée sur proposition du jury :

Prof. J.-C. Védý, rapporteur  
Prof. A. Musy, corapporteur  
Prof. A. Parriaux, corapporteur  
Dr M. Robert, corapporteur  
Prof. F. Ugolini, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1992

## **REMERCIEMENTS:**

*Ce travail a été entrepris grâce au soutien du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, il fait partie intégrante du projet AQUITYP en cours au Geolep - EPFL.*

*Avant d'en exposer les résultats, je tiens à remercier les personnes qui ont permis la concrétisation de ces résultats, et plus particulièrement:*

*- Au professeur Aurèle Parriaux qui a mis en place le projet et, en insistant fortement sur les sites de montagne, a permis de conférer à ce travail une certaine originalité et m'a fait découvrir des sites splendides.*

*- Au professeur Jean-Claude Vedy qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a laissé une entière liberté dans mes recherches.*

*- A Etienne Dambrine sans qui ce mémoire serait simplement illisible et dont l'amitié a largement dépassé le cadre de ce travail. il m'a aussi appris que l'on pouvait concilier rigueur scientifique et enthousiasme débordant.*

*- Aux professeurs Michel Robert, Fiorenzo Ugolini et André Musy qui ont eu le courage de lire le manuscrit jusqu'au bout et surtout de me faire profiter de leur expérience.*

*- A toutes les personnes du laboratoire de pédologie dont la diversité et la bonne humeur est toujours renouvelée.*

*- A Mike Bensimon et son ICP-MS et David Teuscher et ses nombreux appareils sans qui l'eau prélevée serait restée de l'eau et non une multitude de chiffres pour chaque échantillon.*

*- A Ingrid et Jonathan qui, entre autres joies, ont su me créer, chacun à leur manière, des espaces de détente totale.*

*Et enfin au monde qui nous entoure, d'être si complexe et infini afin de permettre à l'homme d'explorer sans cesse les lois qui le régissent. Les pages qui suivent ne nous permettront pas de déterminer si ces lois règnent réellement parmi l'eau et les montagnes ou si elles sont présentes uniquement dans l'esprit de l'homme...*

# ROLE DU SOL DANS LE TRANSFERT DES ELEMENTS TRACES EN SOLUTION -

## APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES ECOSYSTEMES D'ALTITUDE.

Version abrégée	
Abstract	
Introduction	3
Hypothèses préliminaires:	5

<b>première partie. DEMARCHE, APPROCHE ET METHODES</b>	<b>9</b>
--	----------

<b>1.) Le réseau d'observation:</b>	<b>11</b>
1.1 - Intérêts et limites d'une approche "réseau": .....	11
1.2 - Choix des aquifères à prendre en compte : .....	11
1.3 - Choix du point destiné à recevoir les station sur l'aquifère: .....	13
<b>2.) Méthodes d'échantillonnage des précipitations, des pluvio-lessivats et des solutions de sol:</b>	<b>19</b>
2.1 - Analyse des contraintes générales: .....	19
2.1.1 Contraintes techniques: .....	19
2.1.2 Contraintes induites par le protocole expérimental: .....	19
2.2 - Prélèvement de la pluie et des pluvio-lessivats: .....	21
2.3 - Prélèvement de la neige: .....	21
2.4 - Prélèvement de la solution du sol: .....	23
2.4.1 Transferts d'eau dans les sols: .....	23
2.4.2 Choix du type de matériel à installer sur les différents sites: .....	25
2.5 - Qualité des solutions prélevées avec des lysimètres à dépression : .....	25
2.5.1 Etat des connaissances: .....	27
2.5.2 Test de Bougies en céramique en laboratoire: .....	31
2.5.3 Nouveau type de lysimètre et test de terrain: .....	33
Conclusion: .....	35
2.6 - Mise en oeuvre des techniques lysimétriques: .....	37
2.6.1 Les lysimètres sans tension: .....	37
2.6.2 Lysimètres à dépression: .....	39
<b>3.) Méthodes analytiques :</b>	<b>41</b>
3.1 - Analyse des solutions. ....	41
3.1.2 Conservation des échantillons: .....	43
3.1.3 Précision des analyses: .....	43
3.2 - Analyse des sols . ....	47
3.2.1 Analyse de la phase solide totale: .....	47
3.2.2 Extractions: .....	49

<b>deuxième partie. PROPRIETES CHIMIQUES NECESSAIRES A LA COMPREHENSION DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS TRACES.</b>	<b>53</b>
--	-----------

1 - Fonctionnement géochimique global des sol	55
2 - Caractéristiques chimiques spécifiques des traces étudiées:	57

<b>troisième partie. ESTIMATION DES FLUX D'ÉLÉMENTS DÉPOSÉS SUR LES ECOSYSTÈMES</b>
---

69

<b>1.) Origine et variabilité spatiale de la composition chimique des pluies :</b>	<b>71</b>
1.1 - Les concentrations moyennes: .....	71
1.2 Comparaison entre les stations.....	75
1.3 - Origine des éléments, Facteurs d'enrichissement : .....	75
1.4 - Les concentrations dans les pluies et les neiges: .....	79
1.5 - Evolution temporelle des concentrations: .....	81
1.6 - Corrélations entre différents éléments:.....	81
<b>2.) Relation entre composition des pluies et des pluvio-lessivats:</b>	<b>83</b>
2.1 - Modification des flux d'éléments lors du passage sous frondaison: .....	85
Les éléments fortement enrichis (Mg, K, Mn, Rb): .....	87
Les éléments retenus ou relativement invariants (Si, Fe, B, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb): .....	89
Les éléments légèrement enrichis (Na, Cl, Ca, Sr, SO <sub>4</sub> , Ba):.....	89
2.2 - Composition des pluvio-lessivats:.....	91
Analyse des résultats: .....	91
Interprétation: .....	93
conclusion:.....	97

<b>quatrième partie. DYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS DANS QUELQUES STATIONS SOL-VEGETATION CONTRASTÉES</b>
---

99

### Chapitre I. dynamique des ions sur un sol brun: Le site de LUTRY

<b>1.) Détermination des termes du bilan hydrique:</b>	<b>103</b>
Introduction .....	103
1.1 - Acquisition des données: .....	105
1.2 - Utilisation des données: .....	109
1.3 - Approche de la modélisation: .....	111
1.4 - Description du modèle : .....	111
1.5 - Validation du modèle:.....	115
1.6 -Résultats obtenus par la modélisation: .....	117
<b>2.) Les caractéristiques du sol:</b>	<b>119</b>
2.1 Caractéristiques générales:.....	119
2.2 Profils de concentrations en éléments totaux: .....	121
2.3 Résultats des extractions .....	123
<b>3.) Les éléments sur le trajet atmosphère-sol-source:</b>	<b>123</b>
3.1 Composition des solutions à 30 et 80 cm de profondeur .....	125
3.1.1. Composition moyenne des solutions:.....	125
3.1.2. Neutralisation des apports acides:.....	125
3.1.3. Concentrations des éléments traces: .....	127
3.2 Evolution des concentrations dans les solutions de sol .....	129
3.2.1. Evolution saisonnière:.....	129
3.2.2 Corrélations entre éléments: .....	129
3.3 - Composition à l'exutoire:	129

<b>4.) Rôle du sol sur les concentrations des éléments en solution:</b>	<b>131</b>
4.1 Rétention de certains éléments en surface.....	133
4.2 - Vitesse d'érosion chimique: .....	133
4.2.1 Calcul d'une vitesse d'érosion chimique de certains éléments: .....	133
4.2.2 Comportement des autres éléments:.....	137
4.3 - Interprétation minéralogique de l'érosion chimique: .....	139
4.4 - Eléments libérés en milieu acide:.....	141
4.5 - Rôle du cycle biologique: .....	141
4.6 - Importance des conditions hydriques:.....	143

<b>Conclusion.</b>	<b>145</b>
--------------------	------------

## **Chapitre II. dynamique des ions sur un podzol: Le site d'Argentières**

<b>1.) Le bilan hydrique :</b>	<b>149</b>
1.1 Résultats: .....	149
1.2 L'évapotranspiration Réelle: .....	151
1.3 Fonte de la neige:.....	153
1.4 Les lysimètres profonds (Bs 50 cm): .....	153
Conclusion:.....	155
<b>2) Le sol de la station d'Argentières:</b>	<b>155</b>
2.1 Généralités concernant la podzolisation:.....	155
2.2 Profils d'éléments totaux:.....	157
2.3 Résultats des extractions effectuées:.....	159
<b>3) Evolution des concentrations sur le trajet atmosphère-sol-source:</b>	<b>161</b>
3.1 Composition moyenne des solutions en A2 et en Bs: .....	161
3.2 Relations entre les éléments dans les solutions de sol: .....	163
3.3 Rôle de l'aquifère: .....	163
<b>4) Rôle du sol sur les concentrations des éléments en solution:</b>	<b>165</b>
4.1 - Accumulation d'éléments: .....	165
4.1.1. Eléments accumulés en surface: .....	165
4.1.2 Eléments accumulés en Bh et BhBs:.....	165
4.1.3 Rôle de la matière organique:.....	167
4.2 - Lixiviation des ions ou érosion chimique .....	169
4.3 - Interprétation minéralogique de l'érosion chimique: .....	171
4.5 - Rôle de l'état hydrique du sol:.....	173
<b>Conclusion.</b>	<b>173</b>

## **Chapitre III. Les stations sur substrat carbonate**

<b>1.) Estimation du bilan hydrique :</b>	<b>179</b>
1.1 - Les deux stations du Jura: .....	179
Rôle de la neige: .....	181
Bilan hydrique global:.....	183
Conclusion: .....	185
1.2 - La station de la Sarve: .....	185
1.3 - les Bornells: .....	189
1.4 - les autres stations:.....	189
<b>2.) Caractéristiques des sols:</b>	<b>191</b>
2.1 Eléments totaux:.....	191
2.2 Eléments extractibles: .....	193
<b>3.) Les éléments sur le trajet atmosphère-sol-source:</b>	<b>193</b>
3.1 Eléments relativement invariants:.....	193
3.2 Eléments typiquement libérés tout au long du trajet:.....	195

3.3	Eléments d'origine atmosphérique retenus au cours de leur trajet:.....	195
3.4	Eléments libérés par le sol et retenus dans l'aquifère: .....	195
4.)	<b>La décarbonatation:</b>	<b>195</b>
4.1	pH et concentrations en Calcium:.....	197
4.2	Evolution temporelle des concentrations en Ca:.....	201
4.3	Relations Ca - Mg - Sr et vitesse de décarbonatation:.....	201
5.)	<b>Eléments d'origine strictement pédologique:</b>	<b>203</b>
5.1	Evolution temporelle des concentrations: .....	203
5.2	Corrélations entre éléments:.....	203
5.3	Rôle des conditions hydriques:.....	203

<b>cinquième partie. SYNTHESE DES DYNAMIQUES DE SOLUTES</b>
---

207

1.)	<b>Les éléments a dominante atmosphérique :</b>	<b>211</b>
1.1.	Cl - Na - NO <sub>3</sub> - SO <sub>4</sub> :.....	211
1.2.	Cu et Pb.....	215
2.)	<b>Eléments libérés par tous les types de sols:</b>	<b>217</b>
2.1.	K - Rb - V - Cr : .....	219
2.2.	Si - B -Ba: .....	221
3.)	<b>Eléments dont les dynamiques sont déterminées par le type de sol:</b>	<b>227</b>
3.1.	Mn et Zn : .....	227
3.2.	Al - (Ga) - Fe - Ni - Co:.....	231
	Conclusion. ....	233
4.)	<b>Eléments libérés dans les aquifères :</b>	<b>235</b>
4.1	Ca, Mg et Sr .....	237
4.2	Autres éléments mis en solution dans les aquifères.....	241

<b>CONCLUSION GENERALE.</b>
-----------------------------

243

A)	<b>Limites et intérêt des méthodes employées:</b>	<b>245</b>
B)	<b>Rôle des apports atmosphériques et du sol dans la composition chimique des eaux à l'exutoire:</b>	<b>247</b>
C)	<b>Peut on relier les dynamiques de différents éléments ?</b>	<b>249</b>
D)	<b>Impact des pollutions actuelles sur les écosystèmes considérés.</b>	<b>251</b>

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>
------------------------------------

253

ANNEXES

## **Version Abrégée**

Nous nous proposons de déterminer les apports d'éléments minéraux et particulièrement d'éléments traces sur différents aquifères de l'orogène alpin s.l. Cette étude nous permet donc de comparer les dynamiques des éléments traces dans des sols très différents.

La première étape du projet a consisté en la mise en place d'un réseau de stations lysimétriques sur des substrats géologiques variés. Chaque station est installée sur le sol le plus représenté de chaque aquifère après analyse des facteurs régissant la répartition des sols. Le rôle prépondérant du climat en montagne favorise une certaine homogénéité des sols sur les aquifères. Le type de lysimètre - avec ou sans tension - est choisi en fonction de la texture, de la structure et de l'épaisseur des sols. Une caractérisation des bougies poreuses au laboratoire et sur le terrain nous permet de définir la validité des données obtenues avec ce type de lysimètres.

Sur les sites étudiés, les niveaux de pollution sont plus faibles que dans d'autres régions rurales telles que la Suède ou l'Allemagne par exemple. La chimie des précipitations est assez homogène sur cette région en ce qui concerne (i) les éléments d'origine typiquement marine tels que Na, Cl et Mg ou (ii) les éléments d'origine typiquement terrestre tels que Ni, Fe, Cr et Rb ou encore des polluants à longue distance tels que  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , Cu et Zn. L'altitude, de même que la forme des précipitations - pluie ou neige - influencent très peu la composition chimique de celles-ci.

La présence de végétation modifie notablement la composition des eaux atmosphériques grâce à l'adsorption des dépôts secs ou à la récrétion, nous mettons en évidence l'interdépendance de ces deux phénomènes. Néanmoins, seuls les flux de K, Rb et Mn sont fortement enrichis. En raison du faible niveau de pollution, les métaux lourds sont quasiment absents des dépôts secs.

Sur le sol brun acide étudié, la présence d'une majorité de flux en milieu non saturé et le temps nécessaire au suivi précis de ceux-ci nous a conduit à une modélisation des teneurs en eau. Un modèle de type capacitif prenant en compte la continuité de la teneur en eau entre la zone saturée et la zone non saturée a permis de quantifier les flux d'eau dans ce sol.

Malgré une faible capacité d'échange et un taux de saturation bas jusqu'à 1,5 m, le sol est à même de neutraliser les faibles apports atmosphériques dans les horizons de surface. La comparaison des profils de concentration totale du sol et de la composition des solutions à deux profondeurs pour chaque élément permet de dégager les conclusions suivantes:

- La plupart des éléments semblent libérés selon un flux constant en accord avec les profils d'éléments totaux. ces flux sont interprétés comme résultant de l'altération.
- A contrario, Mn et Zn semblent fortement libérés en solution pour un pH de sol inférieur à 5.
- Seul Pb s'accumule en surface.
- Les métaux lourds géogènes de la famille du fer sont éliminés du profil dans l'ordre suivant: Ni>Co>Cr>V.

Sur le podzol étudié, nous mettons en évidence la prédominance des flux dus à la fonte de la neige dans le bilan hydrique total et la présence de flux latéraux lors de ces périodes. L'élimination de Fe des horizons supérieurs et sa redistribution dans les horizons profonds sous forme amorphe est clairement démontrée, elle est accentuée par le déplacement latéral des solutions. V, Cr et Co présentent des dynamiques tout à fait comparables à celles de Fe mais,

contrairement à Pb, Zn et S liés à la matière organique dans les horizons spodiques, ceux-ci semblent incorporés dans des oxydes plus ou moins cristallisés.

Contrairement à l'horizon éluvial peu appauvri en silice et en aluminium, toute la matière minérale, jusqu'au quartz, est dissoute dans les horizons organiques de surface. La matière organique superficielle peu dégradée provoque l'accumulation de métaux lourds en quantité beaucoup plus importante que sur le sol brun acide.

Les sols sur roche carbonatée montrent une dynamique simplifiée, puisque la plupart des polluants sont arrêtés en surface en relation avec le pH régnant dans ces sols. La majorité des flux d'éléments présents à l'exutoire sont originaires des sols. Les concentrations de Ca, Mg et Sr dans les solutions de sol sont proportionnels à celles existantes dans la roche sous-jacente. La concentration de calcium peut être expliquée par les équilibres chimiques prévalents lors de la dissolution de calcite par de l'acide carbonique. La pression de CO<sub>2</sub> correspondante à ces équilibres équivaut à cent fois sa valeur dans l'atmosphère.

La comparaison de différents sols et aquifères nous permet de distinguer quatre groupes principaux:

- Les éléments généralement originaires de l'atmosphère: Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> et Na dont les concentrations sont pratiquement invariantes entre l'atmosphère et la source, mis à part SO<sub>4</sub> libéré dans les milieux évaporitiques et Na en milieu acide. Cu et Pb sont retenus dans les sols et les aquifères, leur dynamique est reliée à celle de la matière organique.

- Les éléments libérés dans tous les types de sols: K, V, Rb et Cr sont sujets à une lixiviation lente et indépendante du pH. Mis à part K dans l'aquifère gneissique et Cr dans le sol brun acide, ces éléments sont libérés en quasi-totalité par le sol. Si, B et Ba présentent des dynamiques peu influencés par le type de sol mais plutôt par les conditions hydriques régnant dans celui-ci.

- Les éléments dont la dynamique dépend de la pédogenèse: Mn et Zn sont libérés en grande quantité dans les sols uniquement si le pH est en dessous de 5. Les dynamiques de Al et Fe sont typiques de chaque pédogenèse: retenus en milieu calcaire, lixivié en profondeur dans le sol brun acide et redistribués depuis l'horizon éluvial jusqu'aux horizons spodiques dans le podzol. Al et Fe sont absents des eaux de source. Les dynamiques de Ni et Co peuvent être rapprochées de celles de Fe bien qu'ils soient plus facilement éliminés des profils.

- Les éléments libérés dans les aquifères: quand les sols sont acides, Ca, Mg et Sr sont principalement originaires des aquifères, à l'opposé les sols produisent la majorité des flux en milieu calcaire. L'aquifère gneissique étudié, mis à part K, Na et Si, libère des éléments traces typiques qui sont As, Mo et U.

En conclusion l'importance et les limites du critère chimique pour la différenciation des groupes cités précédemment sont discutées. En conséquence, les évolutions possibles des dynamiques des éléments dans les systèmes hydrologiques sont exposées.



## Abstract

The input of mineral and particularly trace elements to alpine aquifers of western Switzerland is investigated. In addition trace element dynamics within different soils are compared.

Lysimetric sampling units are installed on different geological material. After the analysis of factors governing soil distribution, each sampling unit is located on the most representative soil of the aquifer. The dominant influence of climate in mountainous regions induces a rather homogeneous soil distribution at each location. The lysimeter type (0-tension or tension) is chosen according to soil texture, structure and depth. Laboratory and field testing of the tension lysimeters gives an indication of the reliability of the chemical composition of the solutions obtained.

The pollution level of the atmospheric input at the study sites is rather low compared to other European rural regions like in Sweden or Germany. Precipitation chemistry is homogeneous all over the studied region concerning (i) typical marine elements like Na, Cl and Mg or (ii) typical terrestrial elements like Ni, Fe, Cr and Rb or even (iii) long distance pollutants like  $SO_4$ ,  $NO_3$ , Cu and Zn. Altitude and precipitation type, i.e. rain or snow - has few influence on the chemical composition of the precipitation.

Forest cover modifies the chemical composition of rainwater owing to adsorption of dry deposition and recretion, the interdependence of these two phenomena is described. Only K, Rb and Mn fluxes are highly increased in throughfall compared to rain. Due to the low pollution level at the considered region, dry deposition of heavy metals is negligible.

Water fluxes are simulated for the studied cambisol because of difficult continuous monitoring of capillary fluxes. A capacity model based on continuity of water content between saturated and unsaturated zone give precise predictions of these fluxes. Despite low exchange capacity and low saturation up to 1.5 m depth, atmospheric input can be neutralized in the first soil layers. Comparison of total concentration profiles and annual percolation fluxes for each element leads to different conclusions:

- Most of the elements seem to be liberated at a constant rate i.e by a weathering process.
- Unlike these elements, Mn and Zn are quickly released at a pH lower than 5.
- Only Pb accumulates in surficial layers.
- Geogenic metals similar to iron are eliminated in the following order Ni>Co>Cr>V.

The significance of snowmelt fluxes for the total budget and the importance of lateral water fluxes during this period is pointed out for the studied podzol. Iron mobilization in top layers and fixation in amorphous form in spodic layers is evident and stressed by lateral transfer. V, Cr and Co show same the dynamic as iron and, contrary to Zn, Pb and S which are bound to organic matter, seem to be incorporated to oxides.

Though the eluvial layer is poorly depleted for Si and Al, the whole mineral fraction, even quartz, is dissolved in organic surficial layers. The organic matter of these layers retains much more metals than the cambisol.

Soils on carbonated rocks present simplified trace element dynamics due to the fixation of pollutants by precipitation in a neutral medium. The major part of spring water composition is gained in the top 10 to 20 cm soil layer. Ca, Mg and Sr concentrations in soil

solutions are proportional to the existing concentration in the underlying rock. The calcium concentration can be explained by dissolution of calcite in presence of carbonic acid. The corresponding  $PCO_2$  in soil is hundred times higher than in the atmosphere.

Comparison of different soils and aquifers permits to draw four groups:

- Atmospheric originated elements: Cl,  $SO_4$ ,  $NO_3$  and Na concentrations are almost non influenced by soils and aquifers except  $SO_4$  in evaporites and Na in crystalline rocks. Cu and Pb are retained in soils and aquifers, their dynamics are regulated by organic matter.

- Elements released by all soil types: K, V, Rb and Cr are slowly lixiviated without pH influence. K is released in gneissic aquifer and Cr in the deep part of the cambisol. Si, B and Ba dynamics are independent of soil type but depend of soil hydraulic status.

- Elements presenting different behaviour according to soil type: Mn and Zn are released only for a soil pH below 5. Al and Fe behaviour are typical of pedogenic evolution: stopped in calcareous soils, lixiviated in cambisol and redistributed from surface to spodic layers in podzol. Al and Fe are absent in spring waters. Ni and Co behaviour can be related to the behaviour of Fe though they are more easily eliminated.

- Elements released in aquifers: Ca, Mg and Sr are mostly aquifer originated when soils are acidic, in carbonated soils the major role is played by soils. Evaporite release  $SO_4$ , Sr and Mg. The studied gneissic aquifer, apart K, Na and Si, produces typical trace elements i.e. As, Mo and U.

In conclusion the importance and the limits of the chemical criterion for differentiation of the previously cited groups is shown. Subsequently, possible evolutions of the different hydrological systems is discussed.

## Introduction:

Jusque vers les années 80, les préoccupations majeures des hydrogéologues ont plutôt été d'ordre quantitatif: évaluation des ressources, recherche et exploitation des eaux souterraines. Depuis lors, les problèmes de qualité des eaux, de protection, de vulnérabilité des aquifères et de stockage des déchets sont devenus prioritaires, surtout dans les pays industrialisés.

Dans ce contexte, la Suisse occupe une position spécifique en Europe puisque la superficie couverte par les montagnes en fait un réservoir d'eau douce considérable. Ainsi les rivières suisse contribuent à l'alimentation de plusieurs des grands fleuves européens, la Suisse étant couramment nommée le château d'eau de l'Europe. Le volume d'eau contenue dans les aquifères de montagne constitue un volant de régulation important dans la circulation de l'eau sur les continents. Leur rôle, tant quantitatif que qualitatif, est donc primordial dans l'analyse du cycle global de l'eau et de ses éventuelles modifications. Néanmoins, l'étude du fonctionnement de ces aquifères est souvent très complexe en raison des nombreuses couches géologiques impliquées dans leur structure.

Plusieurs réseaux ont entamé l'étude systématique d'aquifères en Suisse (principalement NAGRA dans le Nord de la Suisse et AQUITYP en Suisse Romande). Ces études visent une typologie chimique des aquifères en relation avec la structure géologique de la roche encaissante.

Or, il s'avère que les caractéristiques géologiques ne sont pas les seuls facteurs intervenant dans la composition chimique de l'eau des aquifères. Ainsi, les précipitations sont porteuses, en terme hydrochimique, du signal d'entrée du cycle hydrologique. Ce signal varie largement dans l'espace et dans le temps. De plus, ce signal se modifie en un point donné de l'espace lors du déroulement d'un épisode pluvial ou nival. Au cours de ces dernières décennies, une modification anthropique des caractéristiques chimiques des pluies a été mise en évidence dans de nombreux pays (*Oden 1976, Cogbill 1974, Cogbill 1976*)

Au cours de l'infiltration dans les couches superficielles, ce signal évolue. Cette modification est fonction non seulement des caractéristiques génétiques des couvertures pédologiques, mais aussi de leurs propriétés fonctionnelles et des évolutions saisonnières. Ces facteurs pédologiques présentent des variations au niveau local aussi bien que régional.

On peut schématiser le rôle du sol sur la composition des solutions par trois phénomènes:

- La première transformation est immédiate et est liée à la reprise d'une fraction des pluies par l'évaporation.

- Dans les sols, les mouvements de l'eau provoqués principalement par des gradients de pression ou uniquement par la gravité sont à l'origine de mouvements de solutés. Ainsi la structure et la texture du sol jouent un rôle primordial dans les transferts de solutés. L'eau contenue dans les pores fins du sol, généralement peu mobile et plus concentrée que l'eau en mouvement rapide, représente un important volume de stockage des éléments d'origine atmosphérique.

- La phase solide du sol est active chimiquement et peut retenir ou libérer des éléments dans la solution par adsorption, fixation irréversible, altération...etc.

Les phénomènes concernant l'évolution des concentrations des éléments en solution sont donc nombreux et complexes. Ceci justifie la difficulté d'extensions en grandeur réelle

des nombreuses expériences effectuées au laboratoire. Aussi nous avons opté pour une démarche expérimentale.

Le but de ce travail est de définir le rôle des couvertures pédologiques dans la modification de la composition chimique des solutions entre l'atmosphère et l'aquifère.

Or l'étude récente des transferts d'acidité dans les sols et les aquifères soulignent la relation intime entre les dynamiques des éléments majeurs polluants ( $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ ), celles des éléments majeurs issus de l'altération des minéraux (Ca, Mg, K, Na) et celles des éléments traces (Fe, Mn, Zn, Cu..) libérés lors des processus d'acidification (*DeVries* 1989).

De plus, la comparaison des dynamiques d'ions ayant certaines caractéristiques chimiques communes (rayon ionique, charge, pKa..) est source de plusieurs enseignements:

- La similitude des dynamiques de deux éléments chimiquement proches suggère une certaine qualité de l'acquisition des données.

- Chaque élément peut être rapproché de divers autres éléments selon les propriétés chimiques considérées: p. ex. Cu présente un rayon ionique proche de celui de Mg alors que le pKa de la première hydroxylation est proche de celui de Zn (*Kabata-Pendias* 1985). La ou les propriétés chimiques communes à deux éléments présentant des dynamiques semblables peut être considérée comme primordiale dans le milieu étudié. Dans l'exemple précédent si Cu et Mg présentaient des dynamiques similaires, le rayon ionique serait invoqué comme propriété réglant la mise en solution de ces deux éléments.

Une caractérisation chimique précise et totale des solutions est donc un outil puissant dans la détermination du rôle des sols et des aquifères sur le cycle de l'eau. L'acquisition d'un ICP-MS pour ce projet nous a permis d'analyser toutes les espèces en solution au seuil du ppb ( $\mu\text{g/l}$  pour une solution peu chargée). Ce type d'analyse permet aussi d'élargir les connaissances de certains éléments peu étudiés jusqu'ici dans les solutions de sol (Ba, B, V, Rb..).

Dans la première partie nous présentons les sites et les méthodes, l'accent est mis sur les avantages et inconvénients d'une approche spatialisée à très grande échelle et sur l'adaptation des techniques de prélèvement aux sites de montagne et au prélèvement des traces. Un chapitre est consacré à une brève description des principales propriétés des éléments traces étudiés afin de familiariser le lecteur avec ceux-ci.

La composition des apports atmosphériques est examinée sur tous les points du réseau, deux sites permettant de préciser le rôle de la couverture forestière sur la composition des apports.

Les résultats concernant les données lysimétriques et les compositions de solution de sol sont présentés en séparant les grands types de pédogenèse: la brunification, la podzolisation, l'évolution des sols sur calcaire.

La dernière partie est une synthèse par groupes d'éléments qui autorise une certaine généralisation des comportements géochimiques observés sur les différents sols. Nous essayons aussi de préciser les propriétés des éléments qui sont à la base des dynamiques observées dans les différents systèmes hydrogéologiques.

### **Hypothèses préliminaires:**

Les hypothèses qui sous tendent ce travail peuvent être énoncées comme suit:

1. "Toute différence de composition d'une solution entre l'entrée et la sortie d'un milieu donné est due à l'influence de ce milieu".

De cette hypothèse nous déduirons l'effet du sol et des aquifères sur les solutions les traversant, appelé "signature". Le concept de signature chimique a été introduit par *Ugolini et al.* (1987), qui suggère que les processus géochimiques présentent des signatures propres. Cette hypothèse peut paraître a priori évidente mais elle est en fait sous tendue par une autre hypothèse qui n'est pas forcément réalisée et qui peut être énoncée de la manière suivante:

"Toute l'eau entrant dans un milieu donné peut être prélevée avant et après ce milieu". Il existe une éventualité pour laquelle cette hypothèse n'est pas totalement vérifiée: lors de transferts latéraux, l'eau prélevée en profondeur provient d'une zone plus large que le volume situé au dessus du lysimètre. Nous devons donc toujours tenir compte de cette éventualité.

2. Notre travail s'appliquant aux flux d'éléments entre l'atmosphère et l'exutoire. Une hypothèse complémentaire est indispensable:

"Le transfert de l'eau se fait selon le trajet atmosphère - sol - source en traversant chacun de ces compartiments".

Ici aussi une opposition majeure existe à priori dans le cas de pluies pénétrant directement dans l'aquifère. Cette éventualité est courante en montagne. Nous devons en tenir compte tout au long de cette étude.

Cette hypothèse implique aussi l'écoulement de la totalité des solutions prélevées à la base du sol dans l'aquifère et ensuite à l'exutoire. La réalisation de ces conditions sur aquifères de montagne n'est pas toujours évidente en raison des circulations complexes et de l'interconnexion de certains aquifères. Néanmoins nous essayerons de nous approcher le plus possible de celles-ci. Nous examinerons de plus les facteurs permettant de vérifier le cheminement de l'eau.

3. "Le fonctionnement géochimique des milieux considérés est spatialement homogène". Ceci nous permet de relier la composition de sol prélevées ponctuellement à la composition des eaux de sources provenant d'un important volume de roche. Cette hypothèse est certainement la plus difficile à vérifier et elle n'est généralement pas atteinte. Cependant, nous veillerons à déterminer la variabilité des caractéristiques des différents milieux afin de sélectionner des sites présentant le minimum de variabilité lors de l'installation des stations.

4. "L'analyse de séries temporelles doit nous permettre de définir des flux annuels". La principale difficulté dans l'application de cette hypothèse se situe dans les zones de montagne, en raison d'une quantification difficile des flux dus à la fonte de la neige pénétrant dans le sol.

**Première PARTIE.**

**DEMARCHE , APPROCHE ET  
METHODES**

Notre travail est basé sur un réseau de sites de mesure, aussi dans un premier temps nous précisons les contraintes et avantages d'une optique de type "réseau". Cette approche est par ailleurs déterminante en ce qui concerne le matériel à installer ainsi que le protocole de prélèvement. Nous développons dans cette partie ces deux aspects en rapport avec les caractéristiques topographiques, géologiques et pédologiques des différents points du réseau.

## **1.) LE RESEAU D'OBSERVATION:**

---

### **1.1 - Intérêts et limites d'une approche "réseau":**

Le laboratoire de géologie de l'EPFL est en train d'établir, sur le réseau "AQUITYP", une typologie des aquifères de l'orogène alpin s.l. basée sur la composition chimique des eaux (Parriaux 1990). Ce réseau, étendu sur toute la suisse Romande vise à définir la composition et la variabilité temporelle d'eaux provenant d'aquifères de lithologie homogène ou "aquifère-types". Cette approche est complétée d'études parallèles sur de nombreux aquifères occupant la même roche encaissante afin de définir la variabilité spatiale de la signature hydrogéologique.

Afin de déterminer l'origine de la composition chimique de ces aquifère-types, nous avons mis en place des stations permettant le prélèvement d'eaux météoriques (pluies-neiges) et d'eaux lysimétriques récoltées à la base du sol (Atteia 1990).

Notre analyse est ainsi concentrée sur le fonctionnement hydrochimique de couvertures pédologiques soumises à des conditions topographiques, météorologiques et pluviométriques variées. Cette disposition de "stations" sur un espace important présente l'avantage de pouvoir dégager les comportements géochimiques d'éléments dans des contextes très différents. L'approche envisagée est donc complémentaire d'études très poussées effectuées sur des micro bassins versants, car elle permet de définir l'étendue spatiale des dynamiques des ions.

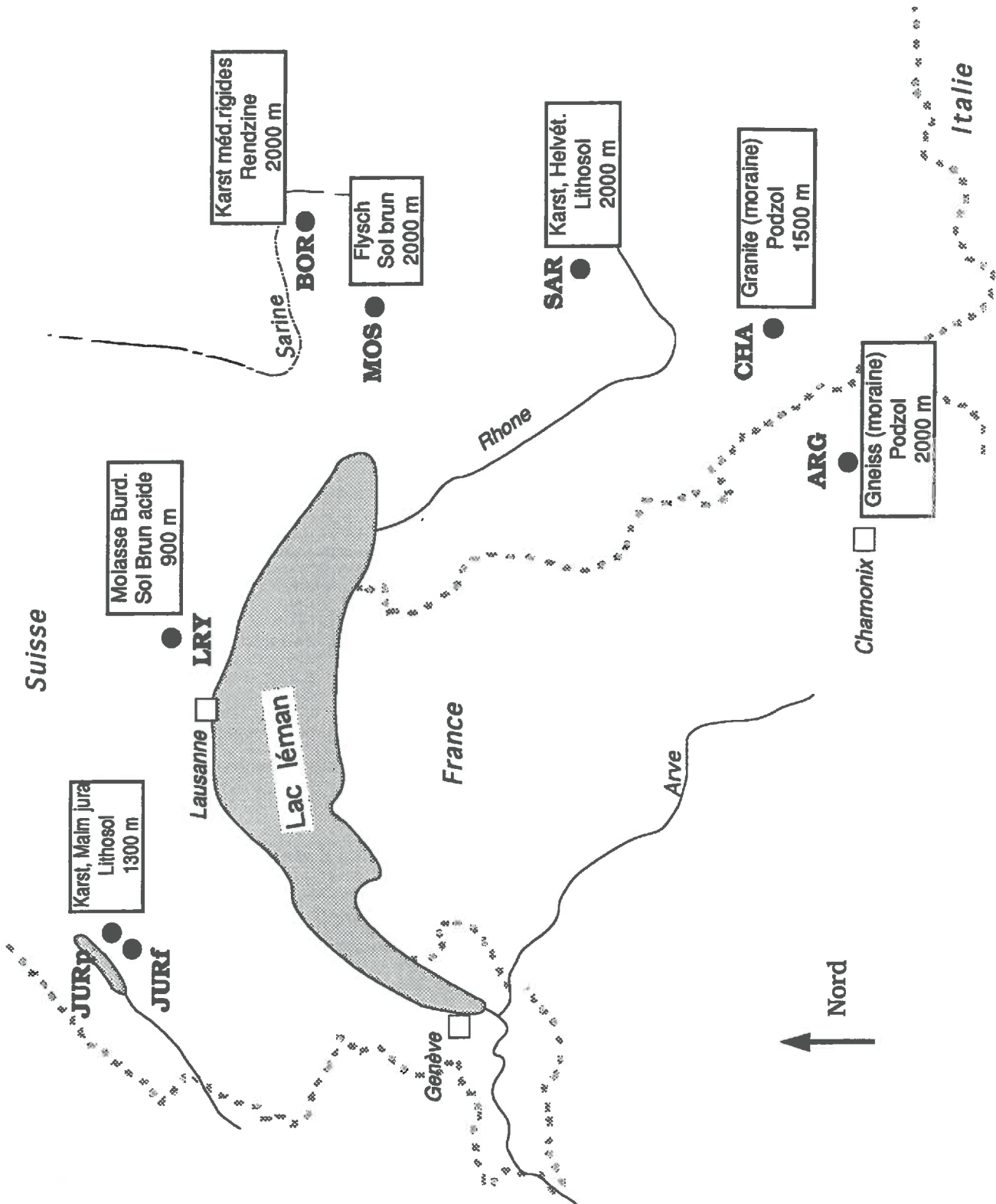
Néanmoins, notre démarche présente une limitation expérimentale puisque l'étude de plusieurs sites ne nous permet pas d'approfondir l'acquisition des données sur chacun d'eux. En particulier, le suivi de plusieurs sites induit une fréquence de passage plus faible sur chacun des sites. Tout au long du travail, nous resterons conscients des limites des conclusions acquises sur des sites particuliers.

L'étude des aquifères importants de l'orogène alpin nous a conduit à installer des stations en montagne. Ceci nous permettra d'enrichir les connaissances sur les sols de montagne. Néanmoins, les données obtenues en montagne doivent être analysées avec précaution pour les raisons suivantes:

1. l'hétérogénéité du bilan hydrique et les difficultés d'accès limitent le nombre de campagne de mesure;
2. le fonctionnement des sols de montagne est mal connu;
3. Les écoulement de l'eau dans les massifs montagneux sont particulièrement complexes et la définition d'un bassin versant est souvent une gageure.

### **1.2 - Choix des aquifères à prendre en compte :**

**Fig. 1: Carte des sites expérimentaux.**





Il convient avant tout de définir les termes que nous allons employer tout au long de ce texte. La terminologie bassin versant implique souvent plusieurs roches aquifères, c'est pourquoi nous utilisons le concept d'aquifère que nous définissons ainsi: "toute la masse de roche de lithologie homogène contenant l'eau qui s'écoule en un point appelé exutoire ou source". La zone d'alimentation d'une source signifie: " surface à partir de laquelle l'eau percole dans l'aquifère". Il est évident qu'en montagne les limites de ces domaines spatiaux peuvent être passablement indéterminées. Nous appelons "station" l'ensemble des instruments mis en place pour notre étude et "site" l'unité homogène au niveau de la pédologie et du paysage entourant la station.

La localisation des sites potentiels est limitée en premier lieu par les aquifères étudiés dans le réseau AQUITYP, ceci représente une contrainte puisque ce réseau a été établi à des fins hydrogéologiques et non pédologiques. Le choix des aquifères devant être équipés de station de prélèvement d'eaux atmosphériques et lysimétriques a été effectué selon les critères suivants:

1. La configuration géographique de l'aquifère en question doit être relativement bien identifié;
2. Les sources choisies doivent être issues d'aquifères de lithologies variées et représentatifs de l'orogène alpin s.l.;
3. L'accès à la station doit être possible tout au long de l'année;
4. Les sources de pollution ponctuelles connues doivent être minimales (exclusion des zones agricoles);

Ces critères, assez sélectifs, confrontés aux connaissances des caractéristiques hydrogéologiques des aquifères en question (*Parriaux 1990*), nous on conduit au réseau présenté en figure 1. Celui-ci comporte 7 stations dont une est double, il s'étend du Jura aux Alpes Valaisannes. Les roches constituant les aquifères sont très variées: calcaire jurassien, molasse du plateau, calcaire des médianes rigides et de l'Helvétique, gypse, flysch et enfin roches cristallines. Tous les types de roches ne sont pas étudiés mais les substrats géologiques majeurs sont pris en compte. L'importance de la couverture calcaire dans cette partie de l'orogène alpin justifie la sur-représentation des calcaires sur le réseau.

Il est intéressant de noter que les sols pris en compte sont aussi très variés en raison du rôle de la roche-mère sur la détermination du type de sol. Nous étudions ainsi des sols allant des podzols aux rendzines.

Les altitudes des stations de montagne sont homogène, de 1900 à 2000 m (sauf CHA à 1650 m). les stations proches du plateau sont situées entre 900 et 1350 m.

*Cette étape méthodologique nous a permis de choisir sept aquifère-types représentatifs de l'orogène alpin s.l.. Nous allons maintenant décrire la démarche préalable à l'installation d'une station "sol-atmosphère".*

### **1.3 - Choix du point destiné à recevoir les station sur l'aquifère:**

Comme nous l'avons précisé dans les hypothèses préalables à ce travail, le choix de l'emplacement de la station sur le site doit permettre le prélèvement d'eaux passant par les sols et allant à la source suivie. De plus nous avons formulé le fait que la majorité de l'eau de l'aquifère doit provenir du sol étudié.

Nous nous heurtons ici au problème de la représentativité. En effet dans ces régions très accidentées où la zone d'alimentation d'une source peut faire plusieurs km<sup>2</sup>, prétendre

Tableau I: Caractéristiques générales des stations :

site	Altitude	pluvio. (mm)	Roche- mère	Sol	profond	Contact sol- roche
<b>JURp</b> Jura prairie	1340 m	1700	Calcaire dur (Kimméridg ien)	lithocalcique humifère pulvérulent	20 - 25 cm	brutal dalle
<b>JURf</b> Jura forêt	1320 m	1700	Calcaire dur (Kimméridg ien)	<b>Brun calcique</b>	25 - 30 cm	cailloux calcaire à l'interface
<b>LRY</b> Lutry	885 m	1200	Molasse Burdigalien ne	<b>Brun acide</b> homogène Sablo- limoneux	2,5 m	pas de limite
<b>BOR</b> Bornels	2100 m	1800	Calcaire Trias	<b>Rendzine</b> cailloux sur tout le profil	40 - 50 cm	Nombreux cailloux en profondeur
<b>MOS</b> les Mosses	1900 m	1800	Flysch Nappe du Niesen	<b>Brun montagne</b> Limon- argileux	90 cm	altérite profonde
<b>NOC</b> Noche	950 m	1400	gypse Trias	<b>Brun</b> très structuré humifère	35 cm	horizon riche en cailloux
<b>SAR</b> La Sarve	2100 m	1800	calcaire dur Malm	<b>Brun calcique</b> humifère surface limon en B	20 - 25 cm	rapide galets sur dalle
<b>BRO 1</b> ou <b>CHA</b> Champex	1520 m	1000	Protogyne Mont-Blanc	<b>Podzol typique</b> éléments grossiers	65 cm	progressif Bs- C
<b>BRO 2</b> ou <b>ARG</b> Argentières	2000 m	1700	Gneiss moraine	<b>Podzol typique</b> éléments grossiers	50 cm	progressif Bs- C

choisir le point qui se comporte comme l'ensemble des sols recouvrant l'aquifère est une gageure. Notre choix s'est porté sur le sol le plus représenté ou sur le sol, *a priori*, le plus influent sur l'aquifère. Sur des aquifères allant jusqu'à 3000 m d'altitude, la signature hydrochimique du sol situé à 2000 m d'altitude sera bien plus forte que celle de la faible végétation poussant au dessus de 2500 m.

Nous avons déterminé en premier lieu, la taille du bassin d'alimentation ainsi que l'altitude la plus représentée. Une étude bibliographique nous a permis de mieux appréhender les critères influençant l'évolution des sols de montagne (*Cabidoche 1979, Bartoli 1979, Spaltenstein 1984, Dambrine 1985*), afin de pouvoir cartographier les sites plus rapidement.

Nous adoptons une approche statistique de terrain dans le but de définir le type de sol majoritaire sur la zone d'alimentation considérée lorsque les critères de différenciation des sols ne sont pas évidents. Nous définissons les fréquences de présence de différents profils sur des transects pris au hasard; lorsque la fréquence de chaque type de profil n'évolue plus avec le nombre d'échantillons, nous considérons que cette fréquence est une bonne estimation de la répartition des sols sur la zone d'alimentation.

Dans le cas de deux sols dominants très différents, nous avons choisi d'équiper deux stations. L'emplacement de la station sur le site est choisi sur le sol dominant en essayant de se rapprocher des caractéristiques moyennes (pente, altitude, exposition) de la surface sur laquelle s'étend ce sol.

En montagne, les critères d'accès (pentes, corniches) et de risque (avalanches, éboulis) influencent le choix de l'emplacement précis.

Les stations obtenues sont décrites ci-dessous, leurs caractéristiques altitudinales, pluviométriques et pédologiques sont décrites succinctement sur le tableau I, les cartes de localisation des sites et les profils de sol sont présentés en annexe 1 et 2:

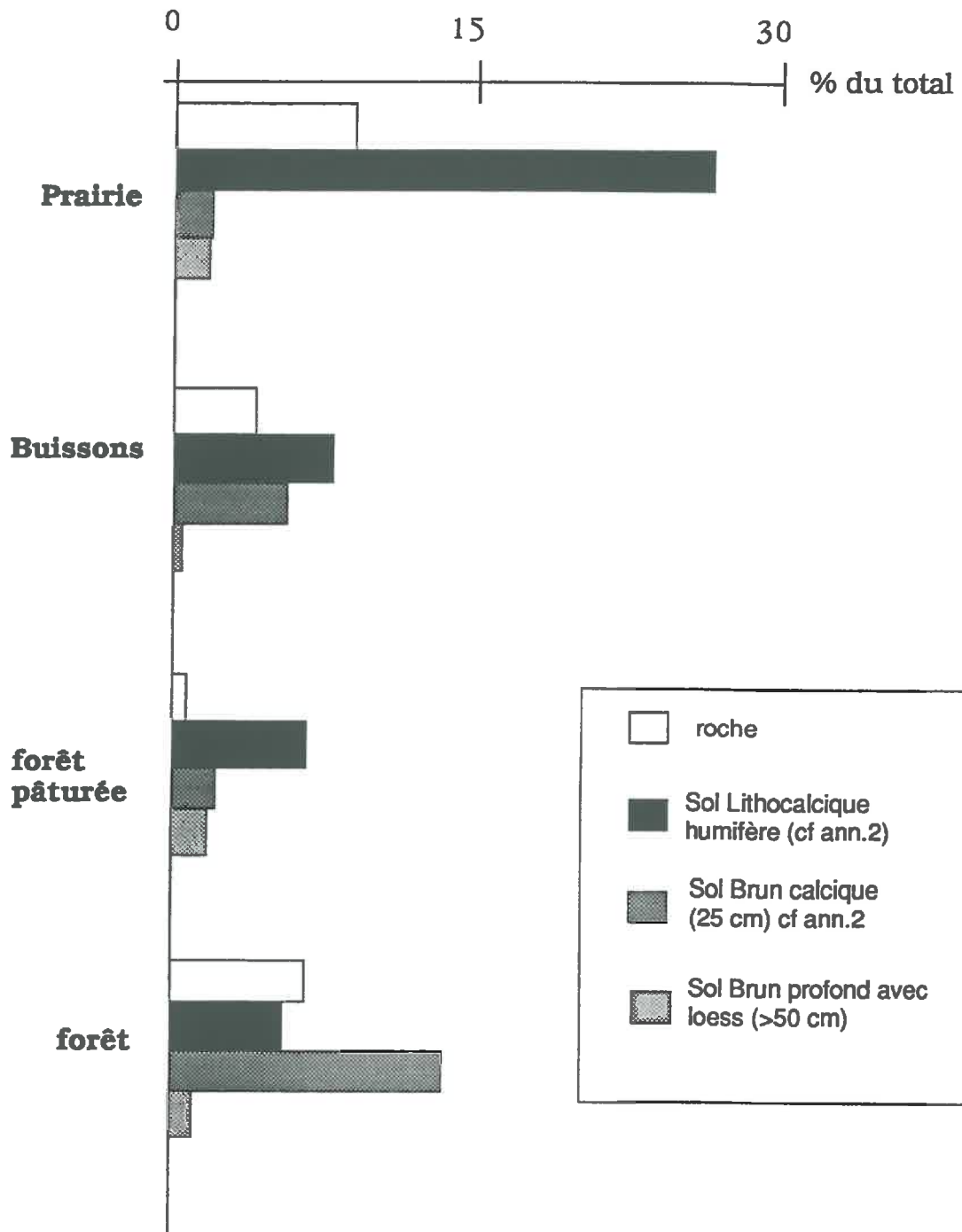
#### *JUR : Source de la Lionne, Jura:*

La site est équipé de 2 stations sur un aquifère constitué en majeure partie par du calcaire dur du Kimmeridgien (Malm).

Le bassin d'alimentation de la source faisant environ 25 km<sup>2</sup>, l'analyse des relations sol - paysage a été indispensable au choix des points. Nous avons prélevé le sol tous les 10 m sur des transects pris au hasard sur toute la zone d'alimentation. La fig. 2 représente la fréquence des types sol rencontrés sur les 260 points prélevés. L'étage géologique du calcaire n'influence pas la répartition des sols: ce sont tous des calcaires durs. La proportion de roche apparente est relativement constante et d'environ 20%. Sous prairie, le sol lithocalcique humifère (cf. ann.2) occupe toujours plus de 80% de la surface. Sous forêt le sol brun calcique (décrit en ann.2) domine largement. Les niveaux de limons, certainement d'origine éolienne ne sont présents que sur des pentes inférieures à 10%, leur proportion totale reste faible (20% dans ce cas, 6% en tout). La nette opposition entre prairie et forêt, si elle est due uniquement à l'effet de la couverture végétale, correspond à une différenciation rapide en raison de la jeunesse des zones pâturées (XIII<sup>e</sup> siècle). Il est vrai que les différences entre les types de couvertures sont importantes vis à vis des régimes hydriques et des types d'humus.

Nous avons donc jugé utile d'installer deux stations, une sous prairie et une sous forêt, ceci nous permettra, de plus, de comparer la chimie des pluvio-lessivats à celles des pluies. Le rôle des sols présents sur chaque station sur la composition chimique de l'exutoire sera estimé au prorata des surfaces de la végétation correspondante.

**fig. 2 : Fréquences des types de sols sur l'aquifère de la Lionne (Jura).** sur 260 points



*LRY : Source de la commune de Lutry:*

Le site est installé sur la molasse burdigalienne du plateau suisse. Le bassin de la source est peu étendu (1 à 2 ha), présente une couverture pédologique très homogène (sol brun acide), il est recouvert d'une pessière. La correspondance entre la station et la source est ici évidente. La localisation précise a été établie selon des critères de facilité d'installation et de pente.

*BOR: source des Bornells:*

Le site est sur un alpage non pâturé sur une rendzine développée sur calcaire du Trias (cf. ann.2). Pour ce site nous avons procédé par analogie, la source étant située dans un massif parallèle dans le même type de roche-mère. Nous avons choisi ce point là en raison des possibilités d'accès.

*LLI: Le Lac Lioson:*

Le site est une prairie pâturée sur un sol brun (cf. ann.2) profond développé sur des flyschs calcaires de la nappe du Niesen. La couche d'altération est atteinte vers 80 cm. La source suivie est située à l'Est du lac, son alimentation étant formée par des éboulis des falaises de flisch avoisinantes. Après cartographie, nous avons constaté que les éboulis avaient conduit à une homogénéisation des profils de sol sur le bassin. Notre station est ainsi représentative des sols qui alimentent la source, sans être exposée aux avalanches.

*NOC: Noche:*

L'aquifère est constitué principalement de gypse. La forêt domine la zone d'alimentation, c'est une forêt mixte avec prédominance du pin et du hêtre, le sol est un sol brun. La station est établie en un point élevé du massif de manière à ce que l'eau prélevée s'écoule dans l'aquifère.

*SAR: Source de la Sarve:*

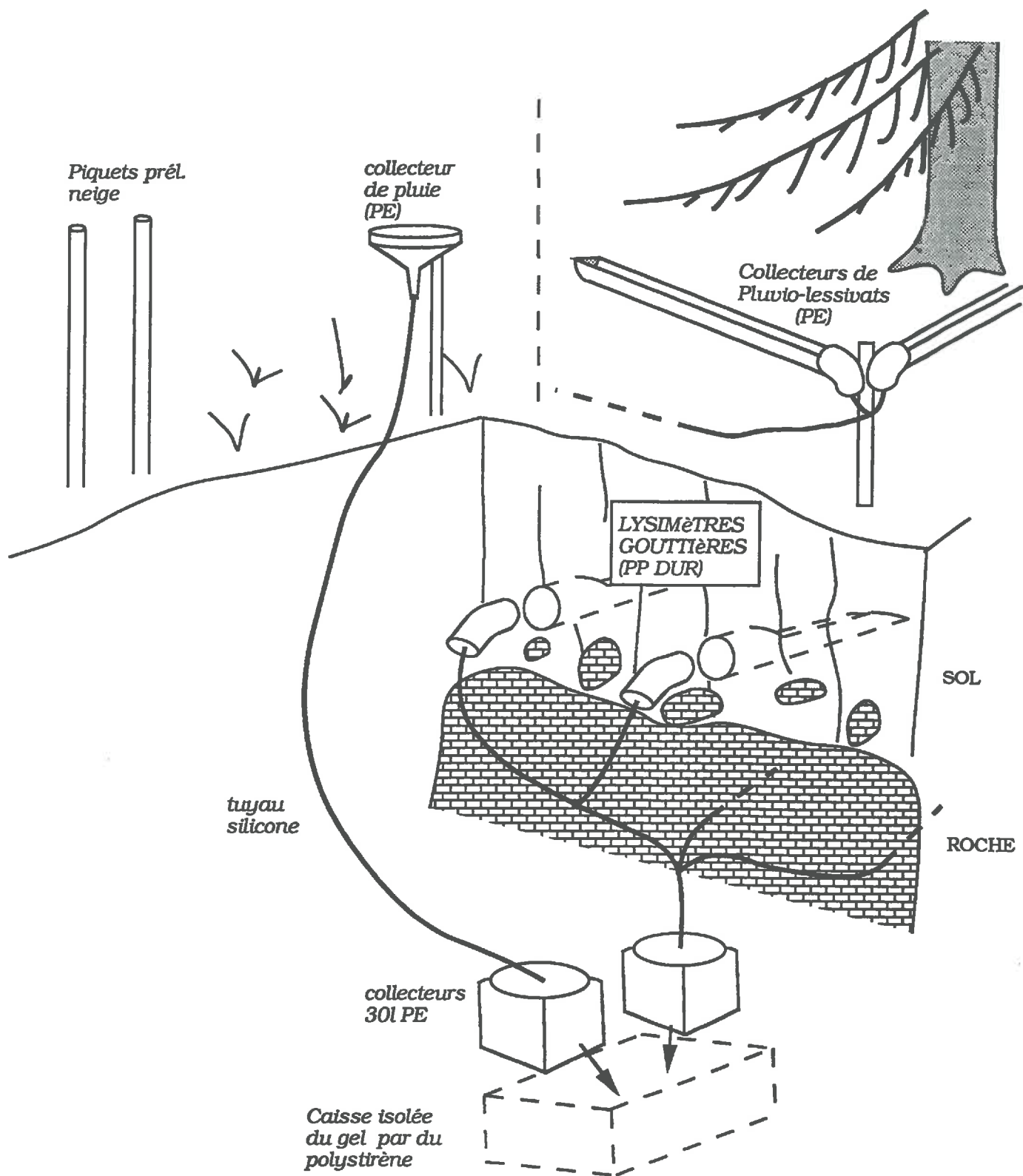
Le soubassement géologique est constitué par du calcaire dur du Malm qui forme la majeure partie de l'aquifère. Quelques roches évaporitiques du Trias font aussi partie de l'aquifère. La présence d'éboulis provenant du calcaire plus friable du Dogger situé plus haut doit influencer la composition du sol. Un essai de traçage ainsi que des analyses des isotopes de l'oxygène (Dubois 1986) confirment que ce point correspond avec la source située 1800 m plus bas et que la zone principale d'alimentation de l'aquifère se situe vers 2000m.

*ARG et CHA : Argentières et Champex:*

Ces deux stations sont situées sur terrain cristallin, la source de référence est celle du Broccard mais les données concernant les sources proviennent de tout le massif du Mont-Blanc (Dubois 1991). La station CHA a été mise en place sur de la protogyne du Mont-Blanc pour des études lysimétriques concernant les transferts de métaux lourds (Keller 1991). La station ARG située en France au dessus d'Argentières sur une moraine gneissique a déjà été étudiée par Dambrine (1985).

*L'altitude est donc un facteur nettement favorable quant à l'homogénéité des sols puisqu'il n'y a pas eu de besoin de cartographie précise à BOR, SAR, LLI. Dans le cas de ARG, il existe une répartition altitudinale des podzols à l'étage subalpin dans cette région (Dambrine 1985). Pour NOC il semble que ce soit le substrat de gypse très altérable qui induit une grande*

fig. 3 : Station type aquisol



*homogénéité des sols. Les stations équipées représentent donc correctement la majorité des sols alimentant chaque source.*

## **2.) METHODES D'ECHANTILLONNAGE DES PRECIPITATIONS, DES PLUVIO-LESSIVATS ET DES SOLUTIONS DE SOL:**

---

Comme nous le signalons en introduction, nous distinguons deux limites de prélèvement principales qui sont le passage de l'eau atmosphérique dans le sol et le passage de cette eau du sol à la roche. Néanmoins l'eau d'origine atmosphérique peut se trouver sous trois formes: (i) la pluie, (ii) la neige qui représente une forme d'accumulation des eaux atmosphériques et (iii) les pluvio-lessivats qui sont des eaux atmosphériques ayant traversé le couvert végétal qui est forestier dans notre cas. Il a donc fallu développer un type d'échantillonnage différent selon les formes d'eau.

En ce qui concerne l'eau traversant l'interface sol-roche celle-ci sera désignée par le terme de solution du sol car bien que les lysimètres soient implantés le plus proche possible de la roche-mère ils sont encore dans le sol. Nous décrivons les conditions de transfert de l'eau dans le sol qui nous ont conduit à installer deux types de collecteurs ou lysimètres ainsi que le protocole de prélèvement.

### **2.1 - Analyse des contraintes générales:**

#### **2.1.1 Contraintes techniques:**

Nous avons déjà signalé en introduction l'intérêt de l'étude des traces dans la compréhension des mécanismes de translocation des éléments dans le sol. L'échantillonnage d'eaux atmosphériques, de solutions de sol et d'eaux de sources nous confronte à des solutions contenant a priori des éléments, et particulièrement des éléments traces, très différents. Le choix des matériaux à employer dans la procédure de prélèvement est donc crucial afin de ne contaminer les solutions en aucun des éléments pouvant exister dans les différents milieux.

Ce choix a été opéré après l'expérience suivante: plusieurs types de plastique sont été laissés en contact avec de l'eau déionisée légèrement acidifiée pendant plusieurs jours. La comparaison de ces solutions avec un témoin nous permet d'établir la présence ou l'absence de contaminations. Les matériaux n'entraînant aucune contamination de la solution sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le silicone (SI), utilisé pour les raccords. Les solutions prélevées ne seront donc en contact qu'avec ces trois matériaux tout au long de la chaîne de prélèvement.

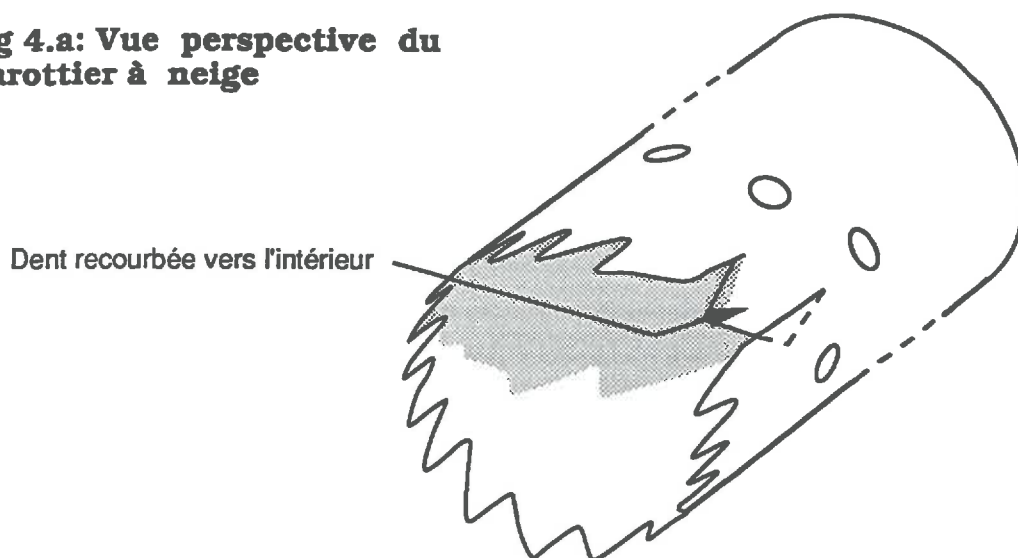
#### **2.1.2 Contraintes induites par le protocole expérimental:**

Les apports atmosphériques et par voie de conséquence les transferts d'eau dans les sols qui leurs sont reliés, sont très variables dans le temps aussi bien au point de vue quantitatif que qualitatif. Aussi, une mesure instantanée de la composition chimique de l'eau peut avoir un sens dans le domaine de l'hydrogéologie mais est généralement sans aucune signification en ce qui concerne les eaux atmosphériques ou les solutions de sol.

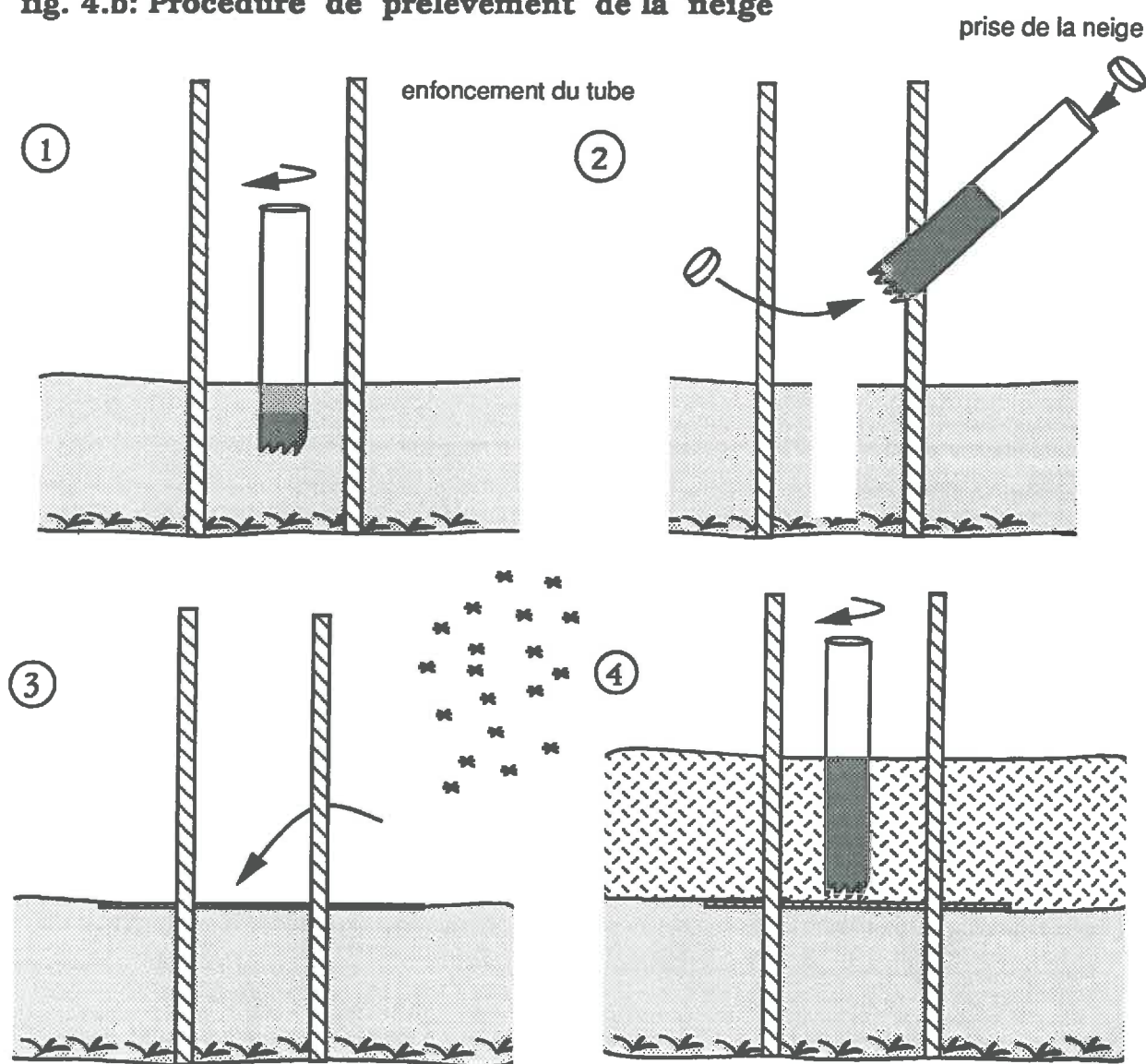
Ceci nous a conduit à utiliser des protocoles de prélèvement permettant d'accumuler des solutions sur une longue période, ce qui induit plusieurs contraintes:

- prélèvement en continu,

**fig 4.a: Vue perspective du carottier à neige**



**fig. 4.b: Procédure de prélèvement de la neige**





- robustesse des dispositifs devant rester en place plusieurs années,
  - capacité importante de stockage de solutions,
  - minimisation des modifications du milieu par le système de prélèvement.
- Nous allons examiner dans quelle mesure nous avons pu suivre ces directives.

## 2.2 Prélèvement de la pluie et des pluvio-lessivats:

Le prélèvement de la pluie et des pluvio-lessivats pose peu de problèmes a priori puisque cette eau s'écoulant naturellement peut être prélevée par une surface horizontale.

Pour l'eau météorique, nous utilisons un entonnoir en PE de 24 cm<sup>2</sup> muni d'un filtre PE.

Sous forêt, le prélèvement des eaux atmosphériques nécessite une grande surface interceptrice en raison de l'irrégularité spatiale des quantités et des concentrations des pluvio-lessivats (Kostelnik 1989). Nous avons opté pour des collecteurs en forme de gouttières en raison d'une bonne intégration spatiale d'un prélèvement simplifié. Ces gouttières sont en PE munies de filtres PE, la surface des trois gouttières réunies est de 540 cm<sup>2</sup>. Ces deux types de collecteurs sont reliés à un bidon en PP par un tuyau en silicone (cf. fig. 3). Le bidon collecteur est hermétiquement clos, noir et enfoncé dans le sol ce qui permet d'éviter le développement d'algues dans l'eau et le maintien de la température.

## 2.3 Prélèvement de la neige:

Le prélèvement de la neige en montagne pose de gros problèmes: le vent souvent fort à ces altitudes entraîne une erreur considérable lors de la mesure des quantités avec des tubes à neige (Dedieu 1990). Sur les pentes, les mouvements internes de la neige balayent tout objet dépassant de la surface du sol.

Nous avons donc opté pour un prélèvement *in situ* lors de chaque passage. Ceci nous permet de connaître la composition et le volume précis de la neige présente à chaque passage car aucun ustensile ne vient perturber la déposition. L'inconvénient de cette technique apparaît à basse altitude lors de cycles rapides chutes-fontes. Dans ce cas, certaines quantités de neige peuvent ne pas être échantillonnées. Par contre en altitude on a accès à la fonte réelle comprenant les mouvements d'eau internes au manteau neigeux par différence entre les quantités de la campagne n et celles de la campagne n+1 (en supposant l'absence de chutes de neige, ce qui est généralement le cas lors de la fonte rapide).

Le préleveur est constitué d'un tube en PP mince de 75 mm de diamètre muni de dents à une extrémité, comme celles d'une scie cloche. Une des dents, rabattue en biais vers l'intérieur, permet au tube de s'enfoncer par simple rotation et retient la neige lorsqu'on retire le tube (cf. fig. 4.). Ensuite le contenu du tube est directement versé dans le récipient en PE dans lequel s'effectuera la fonte. Les pollutions engendrées par ce type de collecte sont infimes (presque tous les éléments traces peuvent avoir des concentrations inférieures au ppb). Seuls le PP et le PE préalablement lavés touchent la neige. De plus la netteté du trou réalisé assure une bonne précision du volume prélevé, l'erreur sur le diamètre étant inférieure à 10%.

En montagne, les écoulements latéraux dans le manteau neigeux représentant la majorité des écoulements lors de la fonte, il est difficile d'estimer les quantités d'eau pénétrant dans le sol. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons déplacé, lors de la deuxième année de mesure les pluviomètres des stations d'altitude à la surface du sol.

*Le prélèvement de la pluie et des pluvio-lessivats est effectuée par des entonnoirs hors couvert et par des collecteurs en forme de gouttières sous couvert, tous deux étant réalisés en matériaux inertes. Le prélèvement de la neige par un carottier simple en plastique permet de prendre en compte les mouvements de l'eau lors de la fonte.*

## **2.4 - Prélèvement de la solution du sol:**

### **2.4.1 Transferts d'eau dans les sols:**

Le sol est un milieu poreux, la taille des pores du sol étant variable selon les sols mais aussi en divers point d'un sol selon la structure de celui-ci. Or, tout système poral exerce une force capillaire sur l'eau lorsqu'il entre en contact avec celle-ci. Dans les sols, cette force de rétention correspond à une dépression ou succion pouvant varier de quelques cm d'eau à plus de cent mètres d'eau.

La somme algébrique de ces deux données constituant le potentiel total de l'eau dans le sol ou charge hydraulique. La vitesse de déplacement verticale augmente proportionnellement au gradient de charge hydraulique. La répartition spatiale des vecteurs vitesses de la solution en mouvement est donc le reflet de la répartition de la porosité.

Les mouvements de l'eau dans les sols sont donc principalement liés à deux gradients: le gradient gravitaire et le gradient de pression. Les transferts de solutés sont liés aux transferts d'eau additionnés des facteurs d'action suivants:

- L'évaporation qui entraîne une concentration relatives des éléments de la solution du sol.
- La diffusion dont le résultat est le mouvement de solutés dans l'eau même si celle-ci est au repos. Ce mouvement est proportionnel au gradient de concentration.
- La mobilisation ou l'immobilisation d'éléments, termes génériques pouvant désigner un échange entre phases plus ou moins liées à la matrice, l'adsorption réversible sur le complexe d'échange ou l'adsorption irréversible sur une phase solide (matière organique ou oxydes par exemple).

Nous désirons effectuer un prélèvement non destructif des solutions de sol dans des sols très différents. Les techniques de déplacement miscible, pâte saturée et de centrifugation ne sont pas facile à interpréter (Ross 1990, Barbarick 1979). Zabowski (1990) montre que la technique de centrifugation donne plutôt la composition d'une eau liée alors que les lysimètres récolteraient l'eau en mouvement. De toutes façons, ces techniques sont des techniques destructives qui présentent un intérêt dans un contexte différent du nôtre, seule la lysimétrie permet un prélèvement répétitif dans le temps.

Les remarques précédentes concernant les transferts d'eau suggèrent que l'eau présente dans les interstices de taille supérieure à quelques dizaines de  $\mu$ mètres est à une pression équivalente à la pression atmosphérique (Musy 1991). Aussi dans le cas d'un sol présentant de nombreux interstices de taille millimétrique, une surface en équilibre avec l'atmosphère pourra intercepter un flux descendant. Par abus de langage, ces flux interceptés par des lysimètres sans tension sont nommés "gravitaires".

Au contraire, dans les espaces à fine porosité, le sol exerce une succion sur l'eau et celle-ci est à une pression inférieure à celle de l'atmosphère. Ainsi l'eau contenue dans le sol, même si elle est en mouvement, ne peut être prélevée par un système en équilibre avec l'atmosphère, seul un mécanisme permettant de réaliser une dépression permet le prélèvement

de l'eau. Par abus de langage, les flux échantillonnés par des lysimètres à dépression ou bougies poreuses sont nommés "capillaires".

#### 2.4.2 Choix du type de matériel à installer sur les différents sites:

La distribution complexe de la taille des pores dans un sol ne permet pas de déduire la succion que celui-ci peut exercer sur l'eau à partir de paramètres tels que la texture ou la structure. Aussi la détermination du type de lysimètre - avec ou sans dépression - ne peut se faire qu'à partir de certains a priori ou par vérification expérimentale.

Notre démarche est donc basée sur des expériences et des a priori établis à partir de constatations morphologiques:

A ARG, *Dambrine* (1985) a montré que les lysimètres sans tension permettaient d'échantillonner une majorité des flux hydriques, nous avons donc choisi cette technique.

A LRY, le sol présente des caractéristiques similaires de celles du sol de St-Cierges étudié par *Keller* (1991). Or, la techniques des lysimètres sans tension n'a permis d'échantillonner qu'une faible partie des flux. Sur ce site, nous avons donc installé des lysimètres sans tension et des lysimètres à dépression.

A JUR, les sols sont peu épais et fortement structurés. Nous avons supposé a priori une majorité de flux de type "gravitaire". Ceci a été appuyé par une expérimentation simple qui a permis de récolter de l'eau avec un lysimètre sans tension lors d'un événement pluvieux .

A SAR, le sol étant morphologiquement proche de celui de JURp, nous avons installé des lysimètres sans tension.

A MOS, la texture de l'altérite étant sableuse, nous avons aussi installé des lysimètres sans tension.

A NOC, le sol est peu épais et la structure très lâche, aussi, nous avons misé sur une majorité de flux "gravitaires".

Les compléments effectués au cours de la période de mesure sont les suivants:

Les lysimètres de la station de MOS n'ont pas donné d'eau lors du premier épisode de fonte des neiges, le dispositif a donc été complété de bougies poreuses lors du deuxième cycle hydrologique. A NOC, nous n'avons jamais obtenu d'eau dans les lysimètre sans tension, la certitude de cet état de fait ayant été tardive, nous n'avons pu compléter cette station.

### 2.5 - Qualité des solutions prélevées avec des lysimètres à dépression :

La réalisation d'une dépression dans un instrument destiné à prélever l'eau, nécessite l'utilisation d'une paroi poreuse. Cette paroi poreuse permet de laisser passer l'eau tout en maintenant une différence de pression, ceci grâce à la force capillaire. Dans les bougies poreuses commercialisées, cette paroi poreuse est réalisée en différents matériaux: la céramique ou l'alundun qui sont deux alumino-silicates de composition différente, le verre fritté, la porcelaine, les fibres de cellulose ou le Téflon. Quels que soient les matériaux employés, la taille des pores permettant de maintenir une dépression de un bar entraîne un contact accru entre le matériau et la solution aspirée. Ceci est un défaut majeur inhérent au principe même du lysimètre à dépression. Le Téflon est un matériau inerte, mais afin de le rendre hydrophile il subit des traitements pouvant modifier la composition des solutions.

Les procédures visant à tester l'éventuelle contamination des solutions par des bougies poreuses sont difficiles à mettre en oeuvre. En effet, La dynamique des flux d'eaux dans le sol est très variable selon le type de sol (*Hillel* 1988). Prés des surfaces chargées des argiles la concentration de différents ions augmente fortement (*Greenland* 1981). Aussi dans

les sols, la composition de l'eau est comprise entre deux extrêmes: (1) de l'eau quasiment stationnaire dont la composition est très liée à celle de la surface des argiles et (2) de l'eau en mouvement rapide venant presque directement de l'atmosphère. Des différences de composition entre "eau gravitaire" et "eau capillaire" ont été observées dans de nombreuses expériences telles que celles menées par *Joslin* (1987) *Barbee* (1986) et *Shaffer* (1979). En continuant ce mode de pensée, une différence entre la composition de solutions prélevées à différentes succions paraît possible; ceci est montré par *Jardine* (1990).

Ainsi la composition de la solution prélevée à un potentiel hydrique donné dans le sol est quasiment impossible à définir a priori. Si on ne peut définir la composition de la solution dans le sol avant son prélèvement, il apparaît très difficile de définir les éventuelles contaminations induites par les bougies poreuses sur le terrain.

Deux approches sont alors possibles: (i) des expériences en laboratoire dans un système simplifié ou (ii) des mesures de terrain mettant en oeuvre plusieurs types de bougies poreuses.

Avant de présenter les expériences que nous avons conduites selon ces deux approches, nous allons essayer de présenter quelques propriétés de différents types de bougies poreuses telles qu'elles ont été décrites par différents auteurs.

### 2.5.1 Etat des connaissances:

Les bougies poreuses peuvent contaminer la solution en raison de la présence des parois poreuses, ce que nous nommerons les facteurs chimiques. De plus, le fait de prélever de l'eau peut avoir un effet indirect sur la composition des solutions par modification des flux d'eau et donc de solutés dans le sol et à l'interface sol-lysimètre, ce que nous nommerons facteurs physiques.

- **Facteurs physiques:**

Les facteurs physiques pouvant influencer la qualité de la solution prélevée sont les suivants: (i) le prélèvement d'une partie des flux hydriques peut modifier le fonctionnement hydrochimique du sol. (ii) la vitesse à laquelle la solution est prélevée, influencée par la conductivité hydraulique de la bougie et par la technique de réglage de la dépression, peut modifier la composition chimique de l'échantillon par rapport à celle de la solution prélevée.

*Van der Ploeg* (1977) a calculé théoriquement que le flux par  $\text{cm}^2$  entrant dans une bougie poreuse était bien plus élevé que le flux de percolation précédant l'installation de celle-ci. Les expériences et les calculs théoriques de *Talsma* (1979) ont montré que les auteurs précédents avaient notablement surestimé les flux car ils n'avaient pas pris en compte la perte de charge existante entre la bougie et le sol. Le rôle des flux aspirés par les bougies poreuses sont donc faibles par rapport au drainage réel sur le terrain.

La variabilité de la conductivité hydraulique entre différents lysimètres peut modifier la composition chimique de l'échantillon car celui-ci n'est pas prélevé durant la même période si la conductivité est faible ou élevée. *Hansen et Harris* (1975) ont trouvé que cet effet pouvait modifier les résultats en cas de drainage rapide. *Severson et Grigal* (1976), utilisant des bougies poreuses saturées pendant 48 heures, trouvent peu de variation dans les conductivités hydrauliques et aucune influence des flux sur la composition chimique de l'échantillon sur des essais de terrain. En effet, sur le terrain la conductivité du sol est généralement plus faible que celle des bougies, et devient ainsi le facteur limitant. Nous pouvons conclure que la conductivité des bougies joue un rôle peu important sur le terrain.

**Tableau II: Existence ou absence de contamination en différents éléments après le rinçage de bougies poreuses (Bibliographie):**

Réf.	1		2		2		2		2		2		2	
Mat.	alundun		ceramique		aludun		Téflon		céramique		alundun		Téflon	
pH	5.7		4		4		4		6		6		6	
Cont.	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non
Ca	x		x		x			x		x		x		x
Mg	x		x		x			x		x		x		x
Na	x													
K	x													
SO <sub>4</sub>	x													
Cl	x													
Al	x													
Zn	x													
Mn		x	x		x			x		x		x		x
Fe		x	x			x		x		x		x		x
Cr				x		x		x		x		x		x
Cu			x		x		x		x		x		x	

NB. Réf. : référence de l'article, Mat. matériau utilisé, Cont.: présence (oui) ou absence(non) de contamination pour l'élément considéré.

1: Neary et Tomassini:rinçage avec 3 l. d'eau déminéralisée effectué sur des plaques d'alundun dont le point de bulle est de 0,5 bar.

2: Creasey et Dreiss: rinçage de différents types de lysimètres avec 1 l. HCl 1N et 1 l. d'eau déminéralisée. A la suite du rinçage des solutions déionisée tamponnée à pH 4 et 6 sont aspirées grâce aux lysimètres.

**Tableau III: Tests de passage de solution après rinçage, pourcentage d'erreur dans l'échantillon par rapport à la solution.(bibliographie).**

Réf.	1	2	3	3	3	4	5	5
Mat.	alundun	alundun	céram.	porcel.	Téflon	céram.	céram.	Téflon
pH	3.8	3	3	3	3	5.4	?	?
Ca	+40%	0%	+133%	-27%	-13%	-6%		
Mg	+45%	0%	+21%	-16%	0%	0%		
Na	+30%	3%	+9%	+2%	+8%	0%		
K	+60%	0%	+14%	0%	+8%	-15%		
SO <sub>4</sub>	+9%	0%						
NO <sub>3</sub>	+6%					0%	-4%	+1%
Cl	0	0%						
Fe			-46%	-73%	-4%			
Al			-22%	-22%	-5%			
Mn			+18%	-7%	+2%			
Zn			+82%	-12%	+17%			
Si							+7%	-1%

1,2: Neary et Tomassini: 3 l. d'eau déminéralisée, en 2 l HCl +N puis 1 l. d'eau avec des concentrations en solutions très élevées (20 ppm Ca et 60 ppm SO<sub>4</sub>).

3: Rasmussen: rinçage avec HCl 0,1 N et eau, quantités non données, Le Téflon est de faible point de bulle mais la valeur n'est pas donnée.

4: Debyle et al.: rinçage 1l. HCl 1N et 1 l. d'eau.

5: Zimmermann et al.:rinçage avec 0,2 l HCl 1N et de nombreux litres d'eau.

Le rôle du temps d'extraction, à vide constant, sur la composition de la solution ont été étudiés par *Severson et Grigal* (1976). Les expériences étant réalisées avec un vide constant, le temps nécessaire à l'extraction d'un volume donné - ou vitesse d'extraction- dépend de deux facteurs selon la loi de Darcy: la conductivité hydraulique du sol et le gradient de pression entre le sol et la bougie poreuse. Le temps mesuré par les auteurs est donc théoriquement relié à la succion et à l'humidité du sol lors de l'expérience. Les corrélations entre temps d'extraction et concentrations mises en évidence sont l'image des relations entre la composition de la solution du sol et l'état hydrique de celui-ci. Ceci souligne l'importance du choix d'une dépression faible lors du prélèvement afin de ne pas induire de différences de composition dues uniquement à l'effet du potentiel hydrique de l'eau échantillonnée.

- Les tests de rinçage et d'absorption de solution (facteurs chimiques):

Ces tests sont relativement simples à mettre en oeuvre: ils consistent à examiner la différence entre la composition d'une solution avant et après son passage à travers le lysimètre. De nombreux auteurs ont choisi cette démarche de laboratoire afin de caractériser le fonctionnement des différentes bougies poreuses par rapport à des solutions de composition variées. Nous exposons les résultats des principales recherches dans les tableaux II et III.

A pH 6 et 8 la céramique se comporte donc souvent mieux que le Téflon, mais à pH 4 la contamination existe même avec l'eau pure, principalement pour les éléments majeurs lors de l'utilisation de céramique et pour les traces avec le Téflon. Notons que les concentrations en Al ne sont pas données précisément.

Nous insistons sur l'influence du pH soulignée par l'étude de *Neary* (1985) dans laquelle les bougies poreuses ont été lavées avec une eau tamponnée de plus en plus acide, et où l'on voit apparaître dans les percolats Fe, Al et Mn à pH 3,5 alors que Zn est présent dès pH 4,5.

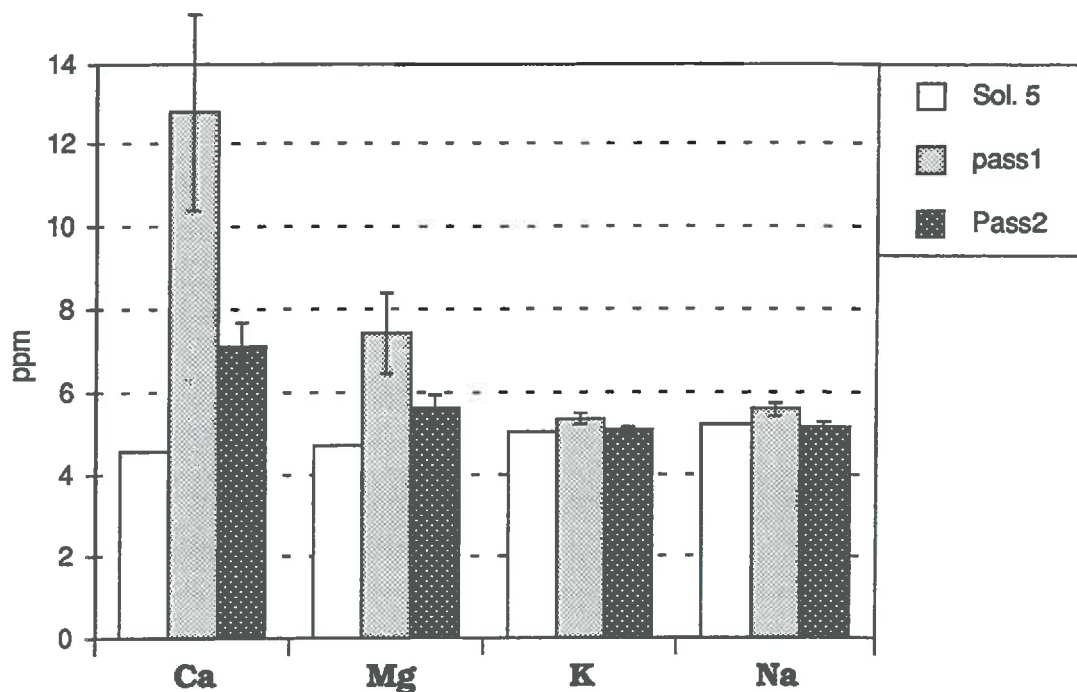
*En conclusion, après un long rinçage (1l HCl N et plusieurs l d'eau) les bougies en céramiques ne modifient pas les concentrations en NO<sub>3</sub>, K, Na et très peu celles de Mg; P est retenu dans la céramique si la dépression est faible. Si le pH est inférieur à 5, les concentrations de Ca sont surestimées. Pour les éléments traces, seules les concentrations de Cd et Cr ne sont pas influencées par la paroi poreuse.*

*Les bougies en porcelaine semblent se comporter mieux à pH 3 vis à vis de Ca. Le Téflon est inerte vis à vis des majeurs mais libère des traces (Fe, Cr et Cu selon Creasey, Cd selon Rasmussen). Nous ne pouvons pas conclure pour Al et Si qui ne sont que peu étudiés dans ces articles.*

- Les études de terrain sont peu nombreuses:

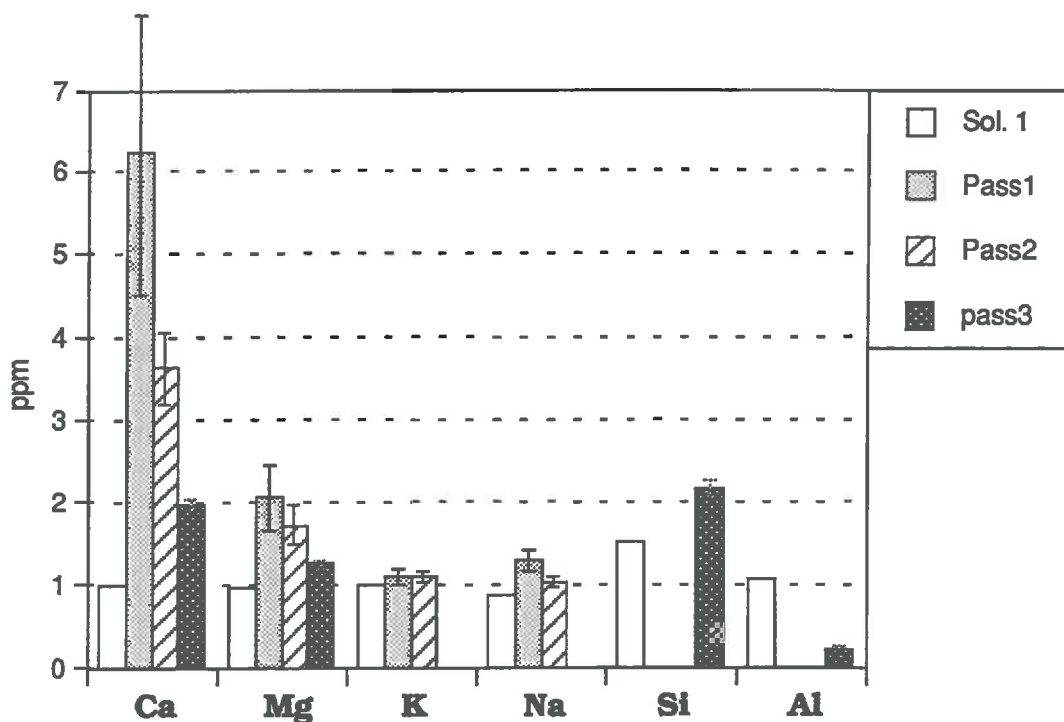
*Silkworth et Grigal* ont installé aux mêmes profondeurs des bougies en céramiques de gros et de petit diamètre, en verre fritté et en fibre de cellulose toutes lavées à l'eau. L'hypothèse de départ étant que les erreurs possibles ne pouvaient être dues qu'à des pollutions, les concentrations les plus hautes ont été éliminées. Les céramiques larges donnent de bons résultats pour Ca, Mg, Na, K, les fines donnent des concentrations trop élevées pour tous les éléments, le verre fritté est acceptable pour la mesure de Ca, Mg, K, P et la cellulose seulement pour K et P. Les auteurs n'expliquent pas la différence entre bougies céramique de petit et gros diamètre. Il est néanmoins possible de conclure qu'il n'existe pas de système idéal, les

**fig. 5 : concentrations avant et après passage d'une solution à travers les bougies poreuses céramique (5 ppm).**



NB: La solution de départ à une composition proche de 5 ppm, pass1 et pass2 correspondent aux deux passages successifs de la solution (voir texte).

**fig. 6 : concentrations avant et après passage d'une solution à travers les bougies poreuses céramique (1 ppm).**



NB: La solution de départ à une composition proche de 1 ppm, pass1, pass2 et pass3 correspondent aux trois passages successifs de la solution (voir texte).

comportements des matériaux étant variables selon les éléments, mais les bougies poreuses en céramique semblent provoquer de faibles contaminations.

*Debyle* compare des bougies neuves et des bougies utilisées pendant un an et 6 ans sur le terrain en les réimplantant dans du sable au laboratoire. Il n'y a pas de différence significative entre extraits de bougies ayant un an et 6 ans. Néanmoins dans les bougies poreuses déjà employées sur le terrain les concentrations en Na sont supérieures de 10%, celles de K et Mg de 20% et celles de Ca semblables aux concentrations de ces éléments dans les extraits de bougies neuves (cet écart n'existe plus après lavage des bougies à l'HCl). Une utilisation des bougies poreuses sur le terrain entraîne donc à long terme des modifications de compositions des échantillons prélevés inférieures à celles pouvant provenir des contaminations citées précédemment.

### 2.5.2 Test de Bougies en céramique en laboratoire:

Pour notre utilisation, nous avons testé des bougies en céramique (Soil Moisture ref. 653X06B1M1, 1 bar stand.) en raison de l'abondance de bibliographie existante ainsi que pour leur commodité d'installation sur le terrain. Notre étude a consisté en plusieurs rinçages successifs suivis de passage de solutions de concentrations connues en différents éléments afin de déterminer les contaminations possibles après différentes procédures de rinçage.

Nous avons effectué trois rinçages, toujours en aspiration:

- 1: aspiration de 0,5l d'HCl 1N et de 0,7 l d'eau déminéralisée (jusqu'à ce que le pH sortant soit égal au pH entrant). Ce rinçage est suivi de l'aspiration de 0,4 l de solution dont les 50 derniers ml sont recueillis.

- 2: aspiration de 0,5l d'HCl 1N, 0,5l d'HCl 0.1N, de 1,5l d'eau déminéralisée à pH 6. Ensuite, le test est effectué sur 0,4l d'une solution contenant 5 ppm de différents éléments majeurs dont on recueille 50ml (nommés pass1). Une deuxième aspiration de 0,2l de cette solution est effectuée, elle est suivie du prélèvement de 50ml de l'extrait (nommés pass2). Consécutivement, la même procédure est réalisée pour une solution contenant 1 ppm de différents éléments majeurs.

- 3: aspiration de 1.5l d'HCl pH 1, 6l d'eau acidifiée à pH 4,5, passage de 0.25l de solution dont on prélève les 50 derniers ml.

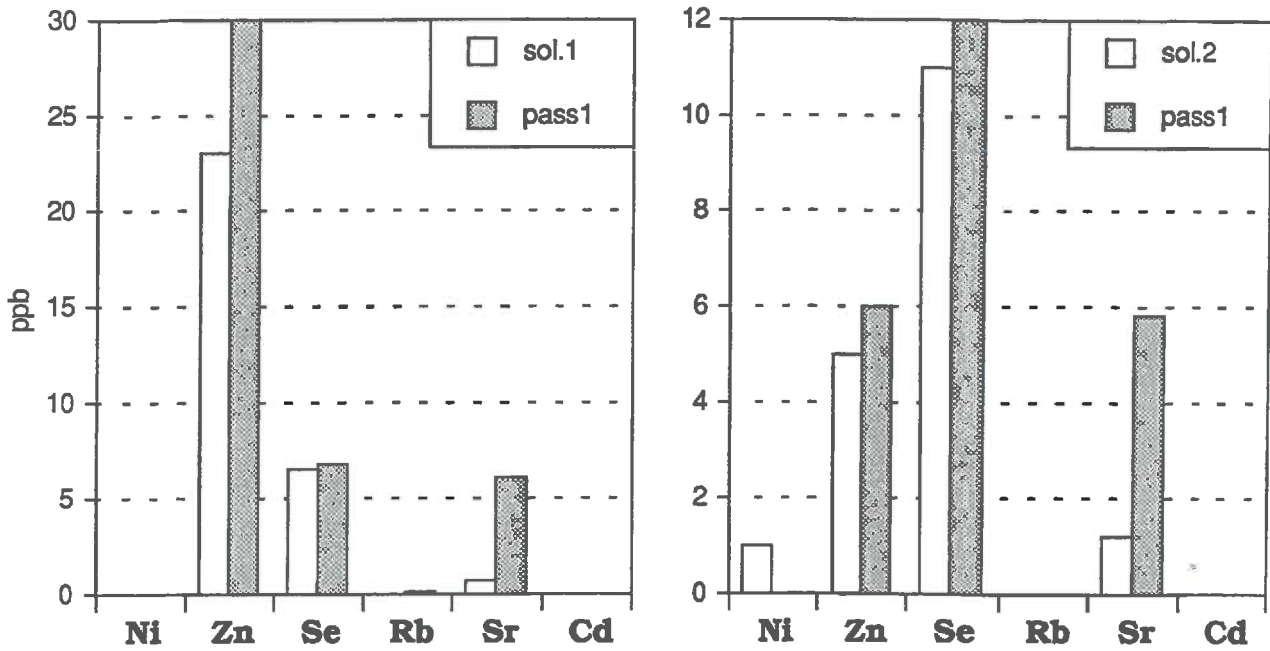
Les solutions étaient toutes à pH 4.5. Les analyses ont été effectuées grâce à un DCP-AES pour les éléments majeurs et à un ICP-MS pour les traces (cf. chap. 3.1).

Sur les figures 5 et 6, nous pouvons constater que les concentrations dans les extraits de bougies poreuses se rapprochent de la composition de la solution mère au fur et à mesure que les quantités de liquide de rinçage (HCl + eau + solution) aspirées sont plus importantes. Néanmoins l'erreur sur Ca reste importante (100% pour 1 ppm) malgré l'aspiration de 2 l d'HCL et de plus de 6 l d'eau.

Après les rinçages 1+2+3 ou 1+3 (résultats équivalents) Ca présente encore 50% de majoration par rapport à la solution mère, on surestime de moins en moins Mg (environ 10%). Malgré de nombreux lavages à l'eau et à l'acide, l'estimation de Al et Si est totalement faussée à ce pH: la bougie perd de la silice et absorbe de l'aluminium. En ce qui concerne les éléments traces (fig. 7), il n'y a pas de pollution pour Ni, Rb, Cd, les valeurs obtenues pour Se sont bonnes, Zn est légèrement surestimé et Sr, comme Ca, est fortement surestimé par rapport à la composition de la solution mère.

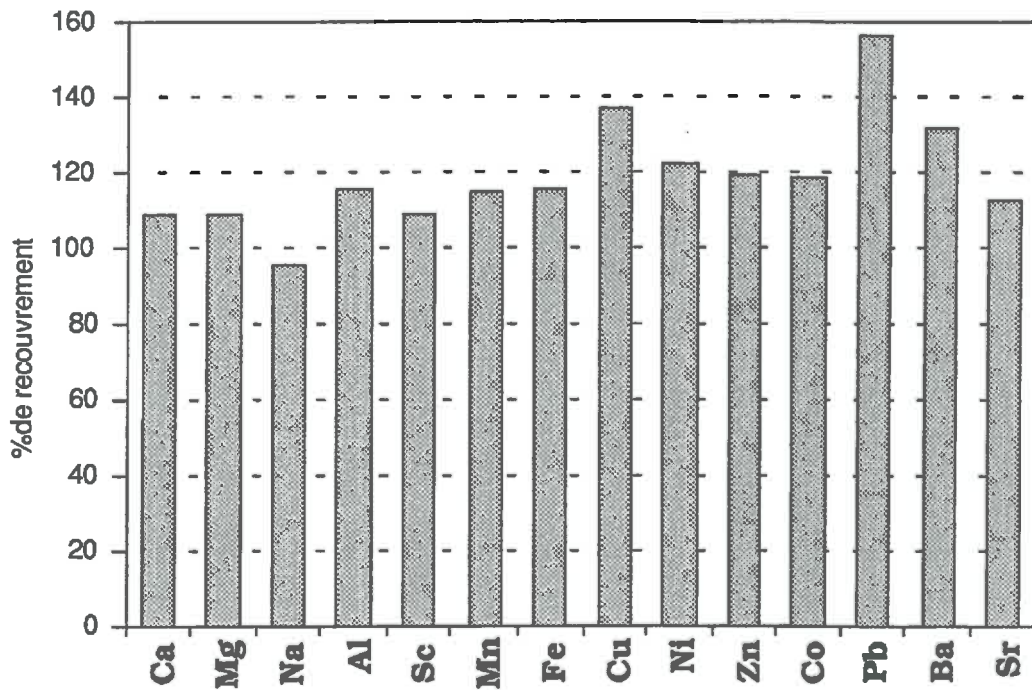


**fig. 7: Concentrations des solutions en traces avant et après leur passage dans les bougies poreuses en céramique.**



NB: sol.1: composition de la solution avant le passage dans les bougies, pass1: composition après les bougies poreuses.

**fig. 8: Pourcentage de recouvrement des concentrations avant et après leur passage dans les lysimètres membranes.**



Au laboratoire les Bougies poreuses en céramique modifient les concentrations de solutions de pH 4,5 les traversant et ceci principalement pour les éléments suivants: Al, Si, Ca, Sr et Zn mais donnent des valeurs correctes pour Na, K, Mg, Ni, Rb, Cd et Se. Nous insistons sur la nécessité des procédures de rinçage complètes (1,5l d'HCl et 6 l d'eau) et sur le rôle prépondérant du pH des solutions.

### 2.5.3 Nouveau type de lysimètre et test de terrain:

Pour surmonter les défauts des bougies en céramique, nous avons construit un nouveau type de lysimètre à dépression basé sur le principe expérimenté par Driscoll (1985): 4 membranes de filtration en polyamide de 1 µm de pore sont maintenues par un support de filtre en plastique et un joint silicone. Connecté à un tube en PE cet appareil fonctionne comme une bougie poreuse, c'est à dire qu'il peut être implanté verticalement et que l'on peut maintenir une dépression. Ce type de lysimètre a une CEC a priori très faible, les membranes ayant été construites pour limiter au maximum les contaminations. Néanmoins nous avons effectué un test simple en aspirant une solution dont les résultats sont présentés sur la fig. 8. L'erreur faite sur l'estimation des concentrations est inférieure à 20% sauf pour Cu, Pb et Ba, ce premier test prouve que ce système induit moins de contaminations que les bougies en céramique dans les mêmes conditions (sans procédure de rinçage).

Six mois après l'installation des lysimètres, nous avons comparé les résultats obtenus par les deux techniques (l'importance du temps de stabilisation est souligné par Reeve 1965). Les bougies en céramique ont été nettoyées selon la procédure décrite ci-dessus. La dépression appliquée est légèrement supérieure à la succion présente dans le sol (de 40 à 50 mb de plus). Pour mener à bien cette comparaison nous avons choisi une période hivernale avec peu de variation des flux d'eau et de la composition chimique des solutions. Les 7 campagnes prises en compte comprennent des échantillons issus de chaque type de lysimètre. Chaque échantillon est un mélange des extraits provenant de 4 lysimètres sur une période de 15 jours.

Le premier fait marquant est le manque de corrélation entre les concentrations obtenues à chaque campagne par les bougies poreuses céramique et les lysimètres à membrane.

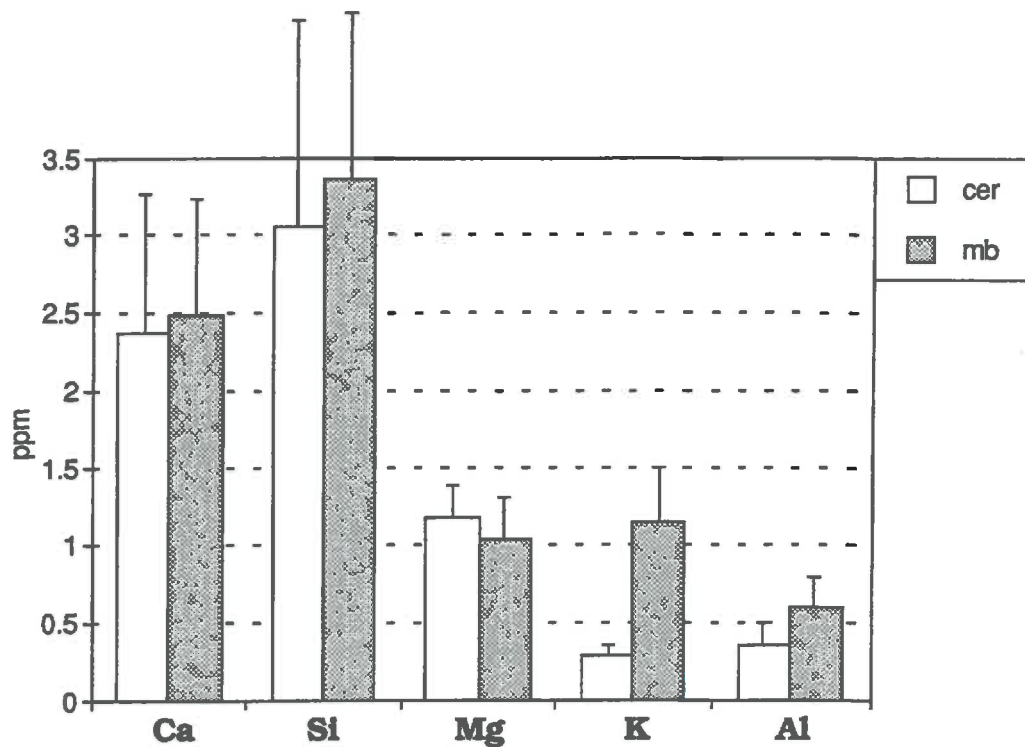
Par contre la moyenne des concentrations obtenues sur les 3 mois pour chaque type de lysimètre sont les mêmes pour les éléments Ca, Mg, Si, Zn, Sr, Sc, V, Cr et Pb, pour Al et Cu les différences obtenues sont faibles (cf. fig.9, 10). Les écarts types concernant chaque série temporelle sont aussi très semblables pour ces éléments.

La composition de la solution du sol prélevée lors d'une même campagne varie fortement d'un point à l'autre (Radulovitch 1987, Starr 1985, David 1987), variation que nous nommerons variance spatiale. La qualité des lysimètres d'une même série ainsi que l'état de chacun d'eux lors de la période de prélèvement (pression, contact avec le sol...) peut influencer la composition chimique de l'échantillon, variance que nous nommerons expérimentale. Considérons que la variation temporelle de la composition de la solution prélevée soit faible par rapport aux deux variances précitées lors de la période en question.

La composition d'un échantillon (un événement statistique) est donc égale à la composition moyenne réelle de la solution de sol  $C_{moy}$ , additionnée d'une erreur due à la variabilité spatiale et d'une erreur de type expérimentale:

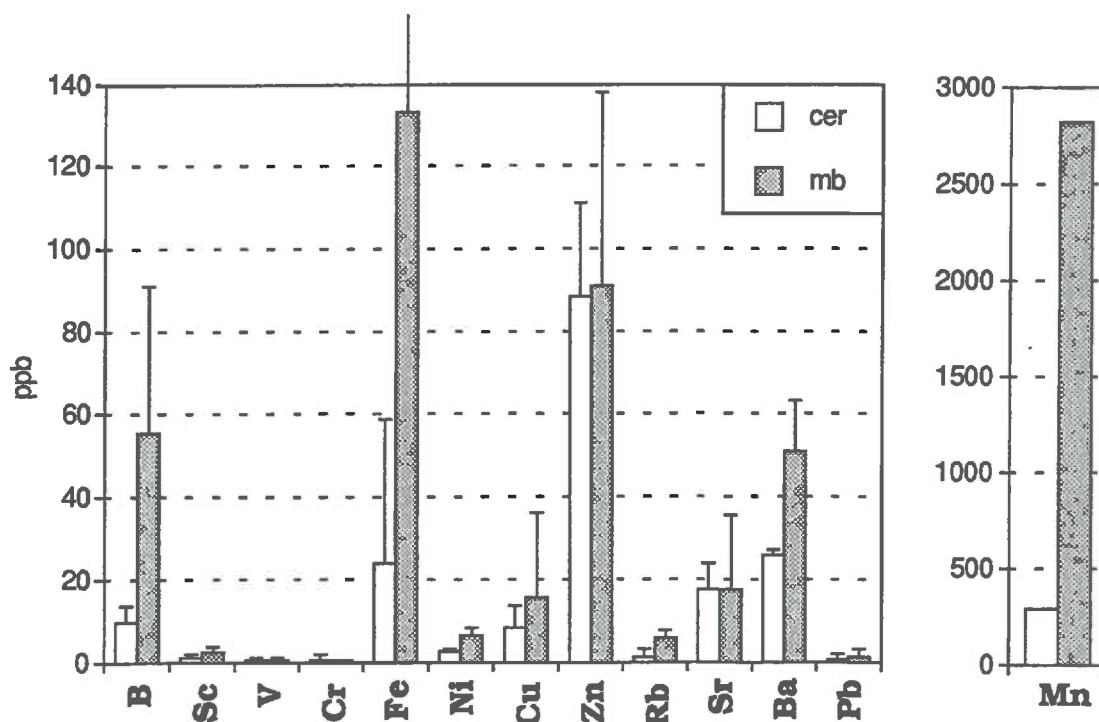
$$\text{soit: } C_{\text{événement}} = C_{\text{moy}} + \mathcal{E}_{\text{spatiale}} + \mathcal{E}_{\text{expérimentale}}$$

**fig. 9: Concentrations moyennes des majeurs dans les solutions issues de lysimètres en céramique et à membrane.**



NB: Cer signifie solutions obtenues par les lysimètres céramique et mb: lysimètres à membrane.

**fig. 10: Concentrations moyennes des traces dans les solutions issues de lysimètres en céramique et à membrane.**



Maintenant, si l'on considère un échantillon statistique composé de plusieurs événements on obtient l'espérance de la concentration:

$$E(C_{\text{échantillon}}) = C_{\text{moy}}$$

l'espérance de  $\epsilon_{\text{spatiale}}$  et  $\epsilon_{\text{expérimentale}}$  étant nulles, et:

$$\text{Var.}(C_{\text{échantillon}}) = \text{Var.}(\epsilon_{\text{spatiale}}) + \text{Var.}(\epsilon_{\text{expérimentale}})$$

la variance de  $C_{\text{moy}}$  étant nulle.

Les moyennes et variances mesurées sur nos échantillons sont des estimations des espérances et variances explicitées ci-dessus et convergent vers ces valeurs lorsque le nombre d'événements dans l'échantillon tend vers l'infini.

Si l'on suppose que les échantillons statistiques provenant de deux types de lysimètres sont tirés dans la même population, leurs variances et leurs moyennes vont converger vers les mêmes valeurs. A l'inverse, si les échantillons proviennent de deux populations différentes on aura forcément un des deux critères divergeant entre les deux estimateurs.

Notre raisonnement permet d'affirmer que les deux lysimètres conduisent aux mêmes concentrations en Ca, Mg, Si, Zn, Sr, V, Cr et Pb. Ceci suggère de plus que le nombre de campagnes considérées, soit 7, est suffisant pour comparer les deux techniques en période hivernale.

Les concentrations moyennes de K, Rb, B, Fe, Mn et Ba obtenues avec les lysimètres à membranes sont largement supérieures à celles données par les bougies céramique. Comme nous avons montré que la période d'échantillonnage était suffisamment longue pour comparer les moyennes des deux techniques, il semble que pour ces éléments il y ait une réelle différence entre les deux techniques. Les concentrations en Al et Cu semblent dépendre quelque peu du type de préleveur.

Il est surprenant de constater que la technique la moins contaminante (lysimètres à membrane) au laboratoire donne les concentrations les plus hautes sur le terrain. De même, les concentrations en Ca, Sr et Si obtenues par les bougies céramiques sont réellement soumises à une contamination au laboratoire et semblent bien estimées par les lysimètres sur le terrain. Aussi, les résultats obtenus au laboratoire ne sont pas applicables sur le terrain.

Les seules explications possibles concernant les grandes différences entre les concentrations en K, Rb, Fe, Ba, Mn et B sont les suivantes: (1) certains éléments sont présents dans le sol sous des formes adsorbées par les bougies en céramiques (p. ex. colloïdes) ou (2) des caractéristiques chimiques différentes sont présentes aux alentours de chaque type de bougies. Par exemple le potentiel rédox peut changer près de certaines surfaces: si il est plus bas près des membranes, les concentrations en Fe et Mn sont augmentées.

### **Conclusion:**

*La bibliographie concernant les expérimentations en laboratoire de bougies en céramique montre que les procédures de lavage sont importantes et que le pH est un facteur crucial quant à la précision des données obtenues.*

*Les expérimentations menées au laboratoire ne sont pas applicables sur le terrain, les concentrations en Ca et Si dans l'échantillon sont différentes de celles présentes dans la solution au laboratoire alors que sur le terrain deux types de lysimètres donnent les mêmes concentrations.*

Sur le terrain la variabilité spatiale est considérable et une concentration obtenue lors d'une seule campagne ne donne pas la concentration réelle de la solution du sol, même en mélangeant les extraits de 4 bougies dans le même récipient.

Pour un pH aux alentours de 5 et un flux faible (1 à 5 ml/jour/bougie), les concentrations de Ca, Si, Mg, V, Cr, Zn, Sr et Pb semblent être bien estimés avec des bougies en céramique et des lysimètres à membrane. Les concentrations en Al et Cu sont estimées moins précisément. On observe des différences pour les concentrations de K, Rb, Ni, Fe, Ba et Mn qui ne pourront être expliquées que par des investigations plus approfondies.

Pour notre application les bougies céramiques ayant fonctionné pendant plus de temps que les lysimètres à membrane et nous utiliserons donc ces valeurs. Nous ne prendrons en compte que les évolutions importantes car les faibles variations semblent plutôt être le fruit de la variabilité spatiale de la composition de la solution du sol. Pour les éléments présentant de fortes différences entre les deux types de techniques nous verrons si il existe des moyens de vérifier la crédibilité des valeurs obtenues par chacun des systèmes de prélèvement.

## 2.6 - Mise en oeuvre des techniques lysimétriques:

### 2.6.1 Les lysimètres sans tension:

Les lysimètres sans tension nécessitent uniquement un collecteur comme équipement annexe. La principale précaution lors de leur installation étant qu'aucun tuyau ne soit bouché et que tous ceux-ci soient en pente régulière.

Le principe adopté est celui d'un collecteur inerte sans pression (Jordan 1968). Ces collecteurs sont constitués de surfaces perpendiculaires aux flux dont une extrémité est reliée au collecteur.

Afin de maximiser la surface collectrice pour la même surface d'entrée dans le sol ces collecteurs sont réalisés en forme de gouttière, inspirés de ceux expérimentés par Dambrine(1985). Le matériau utilisé est du PP très épais découpé selon le modèle ci-dessous. Sur chaque site 6 gouttières de 215 cm<sup>2</sup> chacune sont installées.

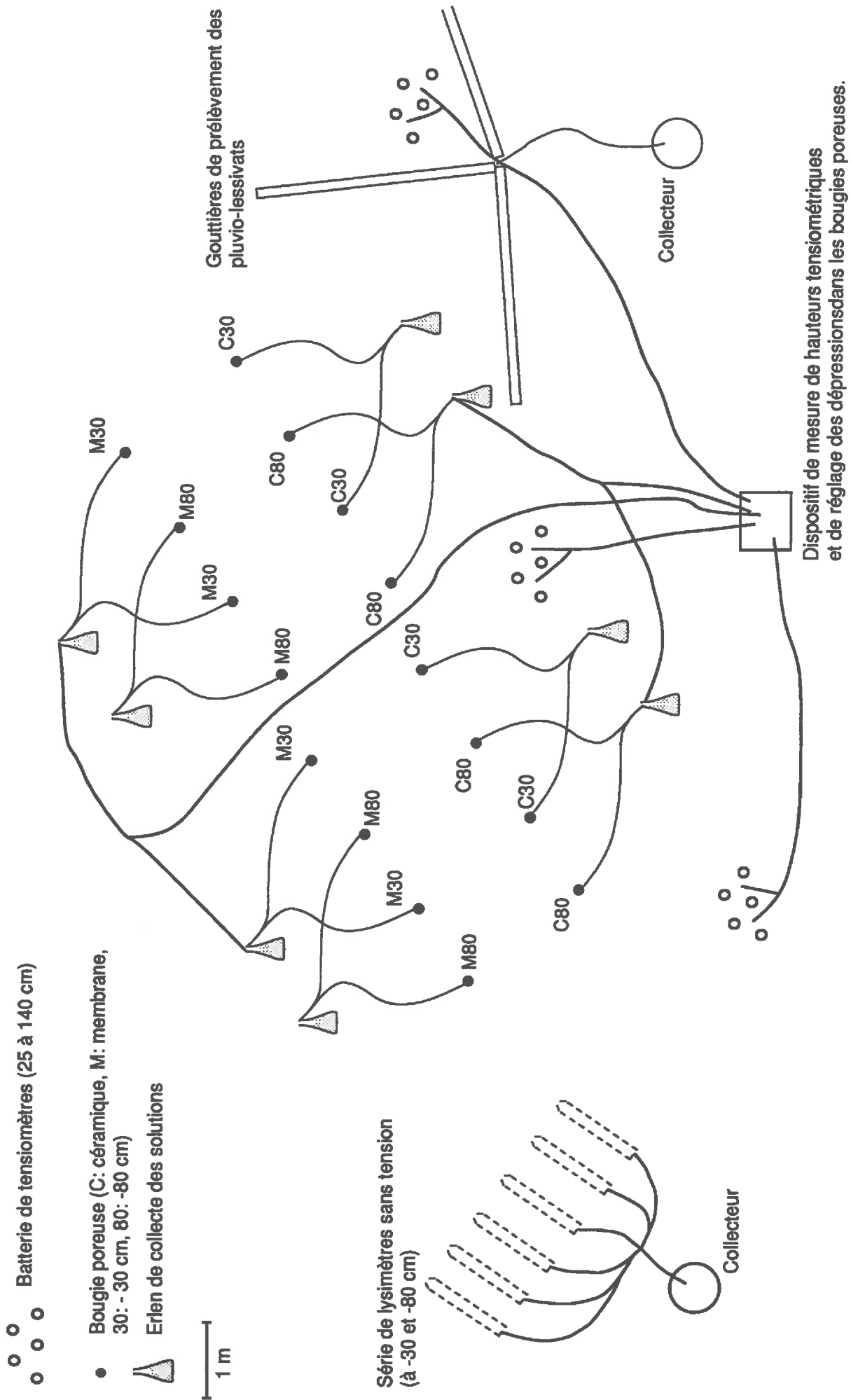


Tous les équipements ont été abondamment rincés avec de l'acide nitrique 10% et de l'eau déionisée, avant installation. Après chaque prélèvement les collecteurs sont rincés avec de l'eau déminéralisée.

Les gouttières sont insérées en force grâce à un vérin hydraulique dans le sol parallèlement à la pente à partir d'une fosse, cette fosse est ensuite rebouchée horizon par horizon, le collecteur étant situé dans une autre fosse en contrebas (cf. fig.3). Ce système se montre peu perturbateur car même lors de l'installation de ces lysimètres à 15 cm de profondeur, aucune trace de leur installation n'est notée à la surface du sol. De plus, aucun dépôt de particules de sol n'a été noté dans les collecteurs lors des premières campagnes.

Les lysimètres gouttières sont toutes reliées au même récipient donnant ainsi une composition moyenne de la solution percolant. Une étude de la variabilité à petite échelle des caractéristiques de la solution du sol sort du cadre de notre travail. Le tuyau reliant les

**fig. 10a: Schéma de disposition des systèmes de prélèvement et de mesure sur le site de Lutry.**



gouttières au collecteur et le collecteur lui-même sont identiques à ceux utilisés pour le prélèvement de la pluie et des pluvio-lessivats. La procédure de lavage précédant l'installation est également identique. La disposition des instruments est explicitée sur la fig.3. Le fait que la caisse de collecte soit enterrée nous a permis d'éliminer les problèmes dus au gel. Ceux-ci se sont parfois manifestés en début de montage au niveau de l'entrée du tuyau collecteur dans la caisse (point exposé à l'air), ils ont été éliminés par la suite en recouvrant ce point de sol compacté.

Étant donné les buts de ce travail, les lysimètres sont installés le plus proche possible du contact sol - roche-mère lorsque ce contact est net. A ARG, la présence d'horizons très différenciés nous a conduit à installer une série de lysimètres en A2.

### 2.6.2 *Lysimètres à dépression:*

L'utilisation de lysimètres à dépression plus communément appelés bougies poreuses nécessite la réalisation et le suivi d'une dépression. Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, la valeur de la dépression appliquée dans la bougie poreuse peut modifier la chimie des solutions prélevées. Aussi notre concept principal est de modifier le moins possible les flux hydriques présents dans le sol. Ceci est réalisé en appliquant dans les lysimètres une dépression très légèrement supérieure à la succion existant dans le sol. Cette technique conduisant à de faibles volumes prélevés, la dépression est appliquée en continu, ce qui permet en outre d'intégrer la composition de la solution du sol sur le temps défini.

La période de prélèvement varie entre 15 jours et un mois, néanmoins, la dépression est ajustée à une valeur de 50 millibars supérieure à la succion du sol toutes les semaines. La solution est prélevée pendant plusieurs jours grâce au faible mort des bougies poreuses par rapport au volume dans lequel est réalisé la dépression.

Afin de connaître la dépression à appliquer dans les bougies poreuses et de suivre la pénétration de l'eau dans le sol, nous avons complété notre installation de tensiomètres qui permettent d'obtenir précisément la pression de l'eau dans le sol. Ces tensiomètres sont lus quotidiennement par un système automatique que nous avons mis au point et qui est décrit dans le chapitre sur les bilans hydriques. Sur la station de LRY les quantités de pluvio-lessivats récoltés par les gouttières sont enregistrées en  $1/10^{\circ}$  de mm. Le débit de la source elle-même est suivi par un limnigraphe en continu.

Sur ce site, le passage sol - roche-mère est progressif, le contact au niveau du front de décarbonatation est à 2,5 m, aussi la prise en compte des flux uniquement à ce niveau aurait entraîné l'omission de nombreux phénomènes typiquement pédologiques. Nous avons donc opté pour la mise en place de lysimètres à 80 cm de profondeur où il n'y a plus de racines, afin de prélever des solutions ne faisant plus partie du cycle biologique. Des lysimètres ont aussi été installés à 30 cm afin d'approcher les mécanismes (cycle biologique, lixiviation..) pouvant induire des évolutions de concentration sur le profil de sol.

A chaque profondeur, 6 lysimètres sans tension sont insérés parallèlement à la pente et 8 bougies poreuses sont plantées verticalement à une distance de 1 mètre l'une de l'autre et à plusieurs mètres des lysimètres sans tension (cf. fig.10a). Une position verticale des bougies poreuses pouvant entraîner des flux préférentiels le long de celle-ci, leur pourtour a été colmaté avec de la vermiculite. Notons qu'une installation horizontale préconisée par

certain auteurs entraîne de profondes modifications des écoulements à cause de la réalisation d'une fosse proche des tensiomètres.

Afin de comparer deux types de lysimètres décrits dans le chapitre précédent quatre bougies poreuses de chaque type ont été installées à chaque profondeur, elles sont soumises à la même dépression.

*Ce site de LRY, pour lequel l'étude des flux est plus complexe, a donc été équipé afin de suivre le bilan hydrique et hydrochimique de manière précise. Une place prépondérante lui sera réservée dans certaines parties de notre étude en raison du plus grand nombre de données disponibles.*

*L'analyse de la dynamique de l'eau dans le sol nous a conduit à utiliser deux types de lysimètres: avec ou sans dépression. Des a priori effectués à partir des caractéristiques morphologiques des sols étudiés ainsi que des expériences annexes ont guidé le choix du type de lysimètres à installer. La mise en place de bougies poreuses est faite en privilégiant d'une part le minimum de perturbation des écoulements hydriques et d'autre part la représentativité spatiale.*

### **3.) METHODES ANALYTIQUES :**

---

#### **3.1 - Analyse des solutions.**

Comme nous l'avons signalé au début du chapitre précédent, la liste des éléments quantifiables à l'ICP-MS comprend presque tout le tableau périodique. De plus la plupart de ces éléments peuvent être mesurés en solution avec des seuils de détection très bas (ng/l). Nous nous sommes donc fixé la *limite de 1 ppb* (soit 1 µg/l dans des solutions peu chargées), ceci pour plusieurs raisons:

1. Pour des valeurs si basses, les sources de contamination diffuses (air du laboratoire ..) peuvent devenir supérieures aux concentrations préexistantes en solution .
2. l'étude de faibles concentrations demande de consacrer beaucoup plus de temps à l'analyse de l'élément en question, ce qui n'est pas le but d'une étude globale.
3. les concentrations inférieures à un ppb représentent peu de poids dans le bilan géochimique.

L'élément le plus important certainement négligé par ce type d'approche est le Cadmium, mais d'autres études plus précises le prennent en compte (p. ex Keller 1991).

Les éléments majeurs ont été analysés afin de pouvoir caractériser le fonctionnement géochimique des sols étudiés et de rapprocher le comportement de tel élément trace à un élément majeur mieux connu. Certains anions, dont principalement les chlorures, sont utilisés afin de préciser les termes du bilan hydrique. Les traces mesurées sont les métaux lourds ainsi que Ba, Rb, Sr, B et Li. Br et I, bien que présents à des concentrations généralement supérieures à 1 ppb ne sont pas pris en compte en raison des difficultés d'analyses à l'ICP-MS (niveaux d'ionisation variables) et de leur instabilité en solution entraînant une erreur importante sur les résultats (Bensimon 1991).



### **3.1.1 Procédure de prélèvement et d'analyse:**

Tous les échantillons sont prélevés dans des bouteilles de 1 l en PE rincées à l'eau déminéralisée. La plupart du temps la quantité prélevée est de 1l. Ces échantillons sont ramenés au laboratoire, filtrés à 0.45 µm et mis dans des bouteilles en PE préalablement lavées à l'acide nitrique et abondamment rincées à l'eau déminéralisée et avec l'échantillon. On conserve ensuite 50 ml acidifiés avec 0.3% de HNO<sub>3</sub> suprapur (pour analyse des cations) au réfrigérateur (+4°C) et 50 ml (anions) plus 100 ml (réserve) au congélateur (-30°C).

Les contaminations constantes engendrées par tout le dispositif de prélèvement et de stockage sont minimales car, quels que soient les éléments, on trouve toujours certains échantillons dans lesquels la concentration est inférieure à 0.5 ppb. Ainsi le bruit de fond chimique de la chaîne de prélèvement est inférieur à 0.5 ppb pour tous les éléments traces analysés. Pour les éléments majeurs, cette valeur se situe entre 5 et 50 ppb, ce qui est très bas. Sachant que le matériel de prélèvement, la procédure de prélèvement et d'analyse sont exactement les mêmes pour tous les échantillons, cette valeur de contamination moyenne est significative.

Néanmoins, il existe toujours des possibilités de contaminations ponctuelles. Nous en avons relevé quelques unes lors des premières campagnes de prélèvement, certainement dues aux diverses opérations de mise en place des stations. Ces contaminations sont généralement détectables quand on analyse les séries car sur le même échantillon, plusieurs éléments présentent des concentrations supérieures de plusieurs ordres de grandeurs aux concentrations moyennes. Les éléments typiques de telles contaminations sont B, Zn et Pb souvent présents dans les premiers échantillons récoltés. L'analyse de nos résultats est peu modifiée par ces quelques contaminations ponctuelles car nous examinons les valeurs médianes et les coefficients de corrélation.

Les éléments majeurs sont analysés avec un DCP-AES en présence de 2% de LiCl 500 ppm afin de minimiser les différences d'absorption entre alcalins et alcalino-terreux. Les traces, ainsi que certains majeurs, sont analysées avec un ICP-MS, en utilisant l'Yttrium comme standard interne. Une partie des analyses de sulfates (sous forme S) ont été réalisées avec 1 ICP à l'INRA Nancy, une autre partie a été effectuée en chromatographie ionique, les résultats montrent une bonne concordance, avec une erreur inférieure à 10%. Les anions sont analysés par colorimétrie avec un système Technicon. Certaines traces ont été analysées au DCP et au four à graphite afin de comparer ces valeurs à celles obtenues par l'ICP-MS.

### **3.1.2 Conservation des échantillons:**

Nous verrons dans le chapitre suivant concernant la précision des analyses que des échantillons analysés 2 fois à 8 mois d'intervalles ont donné les mêmes valeurs pour certains éléments. Ainsi étant donné l'erreur analytique, les variations de composition des échantillons dues à des problèmes de conservation ne peuvent être détectées. Galloway (1976) signale que des échantillons acidifiés à pH 4 se conservent très bien pendant plusieurs mois à + 4°C en ce qui concerne les cations.

### **3.1.3 Précision des analyses:**

Il est difficile de vérifier la qualité d'une analyse, car si l'on suit uniquement la reproductibilité d'une mesure sur une même série d'échantillons, l'erreur est en dessous de 5%. Pour vérifier la précision des mesures, certains éléments ont été analysés par deux

*Tableau IV: Estimation des erreurs de mesures concernant les différents éléments analysés.*

Elément	Technique		comparaison ICP -DCP		comparaison 2 séries ICP		Mesure adoptée	Erreur moy.	Remarques
	ICP	DCP	coeff. correl. r <sup>2</sup>	pen- te	coeff. correl. r <sup>2</sup>	pen- te			
Ca	x	x	.995	.9			Moy. ICP-DCP	10 %	
Mg	x	x	.99				Moy. ICP-DCP	<0.2 ppm	
K	x	x					Moy. ICP-DCP	<0.2 ppm	
Si	x	x	.94	.8			DCP	10%	Standards différents
Mn	x	x	.9	.94	.996	.76	ICP	15%	Courbes étalonnage
Zn	x	x	Excellent pour les hautes valeurs		.89	.9	ICP	10%	
Fe	x	x			mau- vais	mau- vais	ICP		Pb. oxydo-réduction, précipitations
B	x				.95	.9	ICP	10%	
Rb	x				.95	1	ICP	<10%	
Sr	x				.97	1	ICP	<10%	
Ba	x						ICP	<1 ppb	
Pb	x						ICP	<1 ppb	

*NB: Moy. signifie moyenne. ICP est l'abréviation de ICP-MS. les x notent les techniques de mesure utilisées. les remarques concernent la justification des différences entre deux techniques ou entre dues répétitions.*

techniques et deux laboratoires différents. Les éléments tels que Ca, Mg, K, Si, Mn et Zn ont été analysés avec le DCP et l'ICP-MS sur des séries de 50 échantillons variés. Les autres éléments ne pouvant être analysés sur de longues séries dans nos laboratoires, nous avons estimé l'erreur de mesure à partir de la comparaison de deux séries de mesures effectuées à l'ICP-MS avec des réglages de l'appareil totalement différents à huit mois d'intervalle.

La comparaison de 2 séries de mesure est réalisée en établissant la pente et le coefficient de corrélation de la relation entre les deux séries de valeurs. Le coefficient de corrélation est une représentation de la somme des erreurs des 2 techniques. Si la pente de la droite est différente de un alors que le coefficient de corrélation est élevé, ceci signifie que l'erreur principale est due à une erreur lors de la calibration qui entraîne un erreur systématique proportionnelle à la valeur mesurée. Les résultats concernant la précision des analyses déduite de ce type de comparaison sont présentés dans le tableau IV. Nous pouvons constater que l'erreur moyenne est < 10 % pour la plupart des éléments, mis à part pour le fer.

Pour Cu, les valeurs des deux séries ICP-MS présentent un écart généralement inférieur à 2 ppb en ce qui concerne les eaux d'origine atmosphérique. La corrélation entre ces valeurs et celles obtenues au four à graphite est très faible et les valeurs ICP-MS sont supérieures de 5 ppb en moyenne à celles du four à graphite (soit souvent plus de 100% d'erreur). Notons que dans ce cas les standards de 5 ppb donnent la même valeur avec les deux techniques. Après vérification avec un autre ICP - MS (Geological Survey, Canada), les valeurs obtenues par le four à graphite semblent être les bonnes. Il s'est avéré que l'erreur faite à l'ICP-MS était due à des erreurs dans le logiciel de calcul. Sur la dernière série, la différence entre les deux techniques s'est ainsi avérée nettement plus faible.

En ce qui concerne Ni, Cr et V les valeurs obtenues dans les séries répétées sont trop basses pour que l'on puisse réaliser des corrélations. Par contre une répétition n'entraîne pas d'erreur supérieure à 1 ppb. Nous avons pu mettre en évidence que les concentrations en Sc dans les eaux étaient le fruit d'une interférence entre Sc et certainement  $^{29}\text{SiO}$ . Par conséquent, malgré les concentrations de Sc en solution, cet élément ne sera pas pris en compte.

Cette analyse des erreurs estimées sur les concentrations de chaque élément nous conduit à plusieurs remarques:

- \* L'analyse multi-élémentaire n'est pas compatible avec de hautes exigences quant à la précision des résultats.

- \* La comparaison entre 2 techniques différentes et deux laboratoires différents est la seule méthode permettant d'estimer l'erreur réelle.

- \* L'incontestable avantage de l'ICP-MS est la linéarité de la réponse pour des concentrations variant de plusieurs ordres de grandeur. Malgré cela, nous avons vu qu'il peut exister un biais systématique entre deux analyses de la même série d'échantillons. Ceci est dû au fait que l'erreur commise lors de l'établissement des droites d'étalonnage est amplifiée en dehors du domaine de standardisation. Il est donc important de connaître *a priori* l'ordre de grandeur des concentrations dans les échantillons à analyser afin d'encadrer ces valeurs avec des standards.

- \* Fe demande le développement de techniques d'analyses spécifiques.

- \* Soulignons enfin que l'effet des erreurs signalées précédemment sera fortement minimisé dans notre étude car (i) nous étudions principalement les corrélations entre

différentes valeurs, éliminant ainsi les erreurs sur la valeur absolue, et (ii) les valeurs que nous comparons ont été obtenues dans les mêmes séries, avec les mêmes courbes de calibration.

*Au vu de tous ces résultats concernant la précision des analyses, il est clair que les analyses chimiques sont toujours à considérer avec précaution et sont toujours perfectibles. D'autre part nous ne pourrions prétendre dans la suite de ce travail à une précision sur les flux d'éléments ou d'autres données supérieure à 10%.*

### 3.2 - Analyse des sols .

Le sol est un matériau complexe comprenant de nombreux constituants fortement liés les uns aux autres. La composition chimique d'un sol peut être déterminée en fonction de la concentration totale de chaque élément. Cette valeur permet de définir la quantité de chaque élément lixivié hors du profil, ou à l'inverse la quantité totale d'éléments accumulée par celui-ci.

Néanmoins, l'eau en circulation n'est pas en contact direct avec tous les éléments minéraux du sol et la définition de la position de ceux-ci ou de leur accessibilité pour différents phénomènes tels que l'échange, la désorption ou l'altération est utile pour déterminer des quantités d'éléments pouvant passer en solution. Mais la localisation des éléments est très difficile à déterminer directement mis à part en utilisant une micro-sonde, appareil complexe et coûteux.

Les méthodes les plus courantes consistent à utiliser un réactif spécifique d'une phase du sol. Ce réactif est donc censé mettre en solution les éléments retenus sur la phase sur laquelle son action est spécifique (matière organique, oxydes amorphes..). Cette méthode présente aussi des limites car un réactif d'extraction n'est jamais totalement spécifique.

#### 3.2.1 Analyse de la phase solide totale:

Les méthodes courantes d'analyse totale des sols impliquent souvent l'utilisation d'attaques à l'aide d'acide forts et posent deux difficultés: (i) certains équipements spécifiques sont nécessaires et (ii) l'analyse d'éléments en présence d'une matrice concentrée est difficile. Par exemple une forte concentration de chlorure est une source importante d'interférence dans le plasma produit dans l'ICP-MS.

Pour ces deux raisons, nous avons opté pour une solution couramment utilisée en géologie qu'est la Fluorescence X (FX) réalisée au Centre d'Analyse Minérale, Univ. Lausanne. Cette méthode est bien connue, simple d'usage et élimine presque tous les risques de contamination de l'échantillon. Plusieurs tests montrent une excellente précision sur des standards internationaux et des résultats semblables à d'autres techniques analytiques. Pour l'analyse des traces, une pastille est réalisée à partir de sol finement broyé et d'un produit agglomérant. Cette pastille est directement passée en FX. Les valeurs des concentrations en éléments majeurs servent à déterminer les facteurs de corrections pour les résultats des traces. Cette technique présente malheureusement un seuil de détection assez élevé. Les concentrations de certains éléments traces seront donc peu précises près du seuil de détection, voire non déterminées si elles sont trop basses.

Pour des raisons de disponibilités des différents laboratoire, la détermination des éléments majeurs à été faite au laboratoire de pédologie par fusion totale. Cette technique consiste en la fusion, à 1200°C, d'un échantillon broyé en présence d'un fondant pour former

*Tableau V: Comparaison des quantités d'éléments majeurs extraites par KCl (1M) et Acétate d'ammoniu-EDTA sur les sols étudiés.*

	Al	Al 2	Fe 1	Fe 2	Ca 1	Ca 2	Mn 1	Mn 2
Bor	0	110	0	430	3260	hi	6	285
JurF	0	230	1	291	4850	hi	5	250
JurP	0	360	0	270	3200	hi	8	200
Lry1	407	1250	63	1700	174	315	30	64
Lry2	155	650	0	87	15	39	6	21
ArgA0	220	940	45	1160	1200	2100	4	6
ArgE	160	380	10	163	46	94	.1	.2
ArgBh	550	2300	120	2250	80	100	.4	.1
ArgBs	90	1400	5	306	15	39	0	0

*NB: les chiffres 1 et 2 représentent les extraits KCl et AcEDTA respectivement, Les noms sont ceux des stations, Bor et Jur sont des sols calcaires, Lry 1 concerne l'horizon de surface et 2 un horizon profond, pour Argentières, les noms figurés sont ceux des horizons. Les quantités sont exprimées en ppm de sol. Lorsque les quantités sont supérieures à 200 ppm en solution (5000ppm dans le sol) elles ont été notées "hi".*

une perle qui est ensuite dissoute en présence de  $\text{HNO}_3$  2%. Les majeurs sont analysés au DCP. Les valeurs obtenues pour les deux techniques concordent avec une erreur inférieure à 5%, cette erreur est principalement due à l'erreur analytique du DCP. En ce qui concerne les traces, la comparaison entre la FX et la mise en solution suivie d'une analyse à l'ICP-MS induit une erreur inférieure à 10%.

### 3.2.2 Extractions:

Plusieurs exemples nous permettent d'insister sur la non-spécificité des réactifs. *Pagé* (1989) démontre que dans un podzol les réactifs dithionite et oxalate théoriquement spécifique des oxydes de fer et de manganèse extraient 50 à 70% du carbone organique dans les horizons Bh et Bf. Les mêmes expériences montrent que le pyrophosphate, spécifique de la matière organique, extrait une certaine quantité d'éléments liés aux oxydes amorphes. L'EDTA est généralement utilisé pour son pouvoir complexant similaire à celui de la matière organique, or *Mac Grath* (1988) note que la différence de capacité d'extraction entre l'acide acétique et l'acétate + EDTA n'est pas lié au pourcentage de matière organique. L'équipe de *Tessier* (1979) ajoute que même avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentré, la matière organique n'est pas entièrement détruite. En ce qui concerne les éléments échangeables, la quantité extraite dépend aussi du type et de la concentration du réactif.

Lors de l'analyse d'éléments traces deux autres écueils surviennent: il faut pouvoir réaliser un réactif suprapur et les réactions de ces réactifs vis à vis des traces ne sont pas toutes connues.

Aussi il est difficile de définir une erreur de mesure lors de l'utilisation de réactifs d'extraction et surtout l'origine de cette erreur.

Afin de définir les quantités d'éléments majeurs échangeables, nous avons utilisé le réactif KCl (1M), électrolyte neutre permettant de ne pas modifier le pH du sol. Ce réactif n'a pas été utilisé pour l'étude des traces car les quantités échangeables sont souvent très faibles, de plus, les chlorures induisent de nombreuses interférences dans le plasma de l'ICP-MS.

Pour les éléments traces, nous avons estimé les éléments échangeables avec de l'acétate d'ammonium, seul réactif de la fraction échangeable ne contenant pas de chlorures. Nous avons additionné un agent complexant (EDTA sous forme acide) afin de prendre en compte la présence d'agents complexants (matière organique) dans la solution du sol (*Pédro* 1970). Le réactif acétate d'ammonium EDTA à pH 4,65, symbolisé par AcEDTA, permet d'avoir accès aux formes "disponibles" qui rassemblent les formes solubles, échangeables et liées à la matière organique (*Cox* 1972) des métaux dans les sols. Ce réactif est souvent utilisé afin de définir la fraction extractible par les plantes, qui peut être considérée comme mobile par la présence du cycle biologique qui déplace les éléments de leur lieu d'absorption à la surface du sol. Ce réactif est aussi utilisé par les stations fédérales agronomiques pour définir les quantités de métaux provenant de pollutions, qui sont aussi des formes mobiles.

La comparaison entre les extractions avec KCl et AcEDTA exprimée dans le tableau V pour les éléments majeurs met en évidence le rôle prépondérant de l'EDTA dans l'extraction des éléments, notamment en présence de matière organique, ce rôle est plus prononcé sur le fer que sur le calcium, les métaux étant plus complexés que les alcalins ou les alcalino-terreux.

Les oxydes de fer et de manganèse constituent la principale surface d'adsorption et de rétention de nombreux éléments traces tels que Cu, Pb, Zn, Co ... (Kabata-Pendias 1985), il nous a donc paru indispensable d'étudier cette fraction.

Pour différencier la part des oxydes de celle du résidu cristallin nous avons utilisé le réactif de Tamm qui est composé d'un mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium en concentration 0,5 M à pH 3. La proportion sol - solution utilisée est de 1:40. Ce réactif a été choisi parcequ'il est courant et possible à réaliser sous forme suprapure. Jeanroy (1983) et Cavallaro (1984) montrent que ce réactif extrait les oxydes amorphes et très peu d'éléments du réseau cristallin. Il est possible que certains éléments sous forme amorphe ne soient pas totalement extraits par ce réactif. Par contre ce réactif extrait aussi certaines formes liées à la matière organique (Pagé 1989).

Ni et Mn semblent former des interférences avec les composés organiques issus des horizons d'accumulation du podzol lors de l'analyse. En effet sur ces horizons, les concentrations dans les extraits Tamm sont nettement supérieures aux valeurs totales obtenues par la fluorescence X.

*Pour être plus précis, ce chapitre concernant les extractions aurait dû faire l'objet d'une étude de type extraction séquentielle, ceci n'étant pas le but de notre travail, nous avons choisi deux réactifs qui nous serviront d'indicateurs de tendances.*

*Les deux compartiments que nous avons privilégié, à cause de leur importance sur le devenir des éléments traces sont: (i) la part extractible avec l'AcEDTA qui vise à estimer les formes échangeables et les formes complexées ou mobiles et (ii) les formes présentes dans les oxydes de Fe et Mn amorphes extraites par le réactif Tamm (Acide oxalique- oxalate d'ammonium à pH 3).*

**Deuxième PARTIE.**

**PROPRIETES CHIMIQUES  
NECESSAIRES A LA COMPREHENSION  
DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS  
TRACES.**



Tableau VI: Caractéristiques géochimiques des éléments.

	Elém-ent	pKa	Masse Atomique	Ray.ionique Å	Electroneg. (kcal/atome)	pot. ionique	diamètre ion hydraté Å
1	K <sup>+</sup>	14.8	39.1	1.7-1.6	0.8	0.6	3
	Na <sup>+</sup>	14.7	22.99	1.2-1.1	0.9	0.9	4.5
	Cs <sup>+</sup>	14.8	132.91	2.0-1.9	0.7	0.5	2.5
	Rb <sup>+</sup>	14.8	85.47	1.8-1.7	0.8	0.6	2.5
	Li <sup>+</sup>	13.8	6.94	0.8	1	1.2	6
	Ca <sup>2+</sup>	12.6	40.08	1.2-1.1	1	1.8	6
	Sr <sup>2+</sup>	13.2	87.62	1.4-1.3	1	1.5	5
	Ba <sup>2+</sup>	13.2	137.34	1.7-1.5	0.9	1.3	5
2	Mg <sup>2+</sup>	10.5	24.31	0.8	1.2	2.5	8
	Mn <sup>2+</sup>	7.9-9.4	54.94	1-.8	1.5	2	6
	Se <sup>2+</sup>		78.96	0.8	1.3	3.7	9
	Fe <sup>2+</sup>	5.1-5.5	55.85	.9-.7	1.8	2.6	6
	Cu <sup>2+</sup>	5.4-6.9	63.54	0.8	2	2.5	6
	Ge <sup>4+</sup>		72.59	0.5	1.8	8.3	
	Mo <sup>4+</sup>		95.94	0.7		5.5	
	Zn <sup>2+</sup>	5.2-8.3	65.37	.9-.7	1.8	2.6	6
	Pb <sup>3+</sup>	7.2-8.7	207.19	1.6-1.4	1.8	1.9	4.5
	Co <sup>2+</sup>	7.2-8.7	58.93	.8-.7	1.7	2.6	6
	Cd <sup>2+</sup>	8.0-9.5	112.4	1.03			
	Ni <sup>2+</sup>	6.7-8.2	58.71	0.8	1.7	2.6	6
3	Al <sup>3+</sup>	3.8-4.8	26.98	.6-.5	1.5	5.6	9
	Fe <sup>3+</sup>	2.2-3.2	55.85	.7-.6	1.9	4.4	9
	Cr <sup>3+</sup>	4.6-5.6	52	0.7	1.6	4.3	9
	Mn <sup>4+</sup>		54.94	0.6		6.5	
	Mo <sup>6+</sup>		95.94	0.5	1.8	12	
	V <sup>5+</sup>		50.94	0.5		11	
4	Be <sup>2+</sup>		9.01	0.3	1.5	5.7	8
	Cr <sup>6+</sup>		52	0.4		16	
	Ga <sup>3+</sup>	3.5	69.72	.7-.6	1.6	4.9	
	La <sup>3+</sup>		138.91	1.4-1.3	1.1	2.3	9
	Sn <sup>2+</sup>	2.3-3.2	118.69	1.3	1.8	1.5	
	Y <sup>3+</sup>		88.91	0.9	1.2	3.1	
5	Si <sup>4+</sup>	-1.2	28.09	0.4	1.8	12	
	Ti <sup>4+</sup>	1.4-1.6	47.9	0.7	1.5	5.8	
	Zr <sup>4+</sup>	2	91.22		1.4	4.3	11

## 1 - Fonctionnement géochimique global des sols:

L'étude de la dynamique des éléments dans les sols est basée sur les réactions chimiques induites par la présence d'eau de composition donnée les traversant. En effet, même si un sol est un milieu complexe faisant intervenir des êtres vivants, les réactions en phase liquide peuvent être décrites en termes de chimie.

Néanmoins, les réactions intervenant dans le sol, milieu de contact entre lithosphère, biosphère et atmosphère, sont particulièrement nombreuses et complexes. Ces réactions peuvent être séparées en quatre types principaux:

1. Altération des minéraux par action de la phase liquide.
2. Processus d'échange entre liquide et solide et d'adsorption temporaire sur la phase solide.
3. Précipitation d'éléments à partir de la phase liquide qui peuvent conduire à des néoformations par stabilisation.
4. Cycle biologique des éléments comportant trois étapes: absorption par la végétation, retour au sol sous forme de matière organique et minéralisation de la matière organique.

De nombreuses études pédologiques ont montré que le comportement de chaque élément est différent dans les processus précités. Il est donc tentant d'essayer de généraliser le comportement des éléments à partir de propriétés chimiques connues par ailleurs.

L'altération est due à l'action de la phase liquide sur un cristal de structure donnée. Les capacités de destructions ou de transformations du cristal par hydrolyse dépendent de la composition de l'eau et de la structure du cristal ainsi que des liaisons chimiques existantes dans celui-ci (*Pedro 1970*). Nous ne décrivons pas ici les structures des principaux minéraux du sol, les silicates, mais seulement la place des traces dans ces structures dans le paragraphe suivant.

Les atomes des réseaux cristallins étant sous forme ionique, ils accepteront par substitution les ions présentant des rayons ioniques similaires (cf. Tableau VI), ainsi Ca pourra être remplacé par Sr, K par Rb ...etc. Le rayon de l'élément de substitution n'est en général pas différent de celui de l'élément originel de plus de 15% (*Shaw 1964*).

Les éléments présentant une sous couche électronique d et plus de 8 électrons périphériques ont tendance à former des liaisons covalentes à la place des liaisons ioniques et seront donc difficilement incorporés aux réseaux cristallins. Ces métaux, tels que Zn, Cu, Pb .. sont donc plutôt présents dans les espaces interstitiels ou associés aux oxydes ou aux sulfures présents dans le sol.

*Les quantités de traces incluses dans les minéraux du sol dépendent principalement de leur rayon ionique et de la structure électronique de la couche externe de l'atome.*

Lorsque les éléments sont libérés en solution, deux possibilités existent: soit ils restent sous forme soluble dans toutes les conditions et sont évacués des sols, soit ils sont repris dans des phases solides et peuvent donc s'accumuler en certains points du sol. La précipitation dans l'eau pure se fait sous forme d'hydroxydes. La concentration des ions  $\text{OH}^-$  déterminant le pH, la précipitation dépend donc directement de cette donnée pour chaque élément, la valeur du pH de précipitation est nommée pKa.

Le tableau VI exprime les relations entre potentiel ionique (charge/rayon) et pKa mais aussi la répartition des éléments en groupes présentant des pKa très différents. Le pH de l'eau

*Tableau VII: Concentrations de certains éléments traces dans différents types de roches, en ppm. (tirées de Mérian 1991)*

	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe
schistes	16000	4600	130	90	850	48 000
calcaires	26000	400	20	11	700	15 000
ganits	6000	3000	94	12	325	20 000
gneiss	13000	3870	60	76	600	33 000

	Co	Ni	Cu	Zn	As	Zr	Pb
schistes	19	68	45	95	10	160	22
calcaires	2	15	4	23	2.5	19	5
ganits	4	7	13	50	1.5	145	32
gneiss	13	26	23	65	4.3	168	16

*Tableau VIII: Estimations de Concentrations de différents éléments traces dans les tissus de plusieurs espèces végétales ( Tiré de Kabata-Pendias 1985).*

Elément	déficience	normal	excès - toxique
B	5-30	10-200	50-200
Ba	-	-	500
Co	-	0,02 - 1	15 - 50
Cr	-	0,1 - 0,5	5 - 30
Cu	2-5	5 - 30	20 - 100
Mn	15 - 25	20 - 300	300 - 500
Ni	-	0,1 - 5	10 - 100
Pb	-	5 - 10	30 - 300
Ti	-	-	50 - 200
V	-	0,2 - 1,5	5 - 10
Zn	10 - 20	27 - 150	100 - 400
Zr	-	-	15

étant toujours compris entre 0 et 14, les éléments du groupe 1 et 5 seront toujours sous forme soluble. Les éléments du groupe 2 et 4 sont intermédiaires alors que ceux du groupe 3 vont précipiter sous forme d'hydroxydes dans la plupart des sols (Pédro 1970).

Sachant que dans une solution de sol, l'eau n'est pas pure mais contient des anions, ceux-ci peuvent précipiter avec les cations. Il faut donc prendre en compte les constantes de solubilité de ces différents sels afin de prévoir le comportement des ions en solution. Ces précipités peuvent être sous forme de carbonates dans les sols à pH relativement élevés. nous ne précisons pas ici les constantes de solubilité des différents précipités qui peuvent être trouvées dans tout manuel de chimie.

Les métaux peuvent aussi être mobiles sous forme de complexes organo-métalliques dans le sol (Duchaufour 1983). Ces complexes sont souvent très stables mais, étant donné la variabilité de la composition de la matière organique dans les sols, il est impossible de définir une constante de stabilité entre un métal et la matière organique des sols.

L'adsorption des éléments traces sur les oxydes de Fe et Mn amorphes par exemple peut être considérée, en théorie, comme un processus d'hydroxylation (Stumm 1970). Mais dans ce cas aussi, la variabilité des matériaux sur lesquels les éléments peuvent être adsorbés limite considérablement la généralisation des constantes trouvées expérimentalement.

*Ainsi, les caractéristiques principales des éléments telles que rayon ionique, potentiel ionique et pKa permettent de comprendre les mécanismes généraux de fonctionnement géochimique des éléments dans les couvertures pédologiques. Néanmoins, cette approche reste qualitative en raison de la variabilité structurale des phases complexantes et adsorbantes présentes dans les sols.*

Néanmoins, les caractéristiques chimiques des éléments décrites ci-dessus permettent d'expliquer les processus pédologiques généraux suivants:

1. L'altération des minéraux a lieu selon la séquence de Goldschmidt. (Goldschmidt 1954)

2. Les substitutions ou néoformations des silicates dans les sols sont fonction de l'intensité du drainage entraînant l'élimination plus ou moins rapide de Si et Mg. Nous obtenons ainsi le processus de bisiallisation en zone tempérée, monosiallisation en zone tropicale et l'accumulation différentielle d'hydroxydes de fer et d'aluminium en zone équatoriale (Pedro 1970).

3. La podzolisation par translocation des métaux sous forme complexée en présence de certains climats et types de matières organiques.

*Nous avons peu développé ces processus généraux mais le point fondamental de cette analyse est que les traces sont comprises dans les mêmes cycles géochimiques que les majeurs. Dans le prochain paragraphe, nous développons certains points plus précis du fonctionnement de certains éléments traces.*

## **2 - Caractéristiques chimiques spécifiques des traces étudiées:**

Nous allons exposer brièvement les caractéristiques géochimiques principales des éléments traces peu connus en pédologie et trouvés dans les solutions de sol que sont B, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba et Pb. Nous n'accorderons d'importance aux expériences de

Fig. 11: Diagrammes Eh - pH du Vanadium et du Plomb (d'après Garrels 1967)

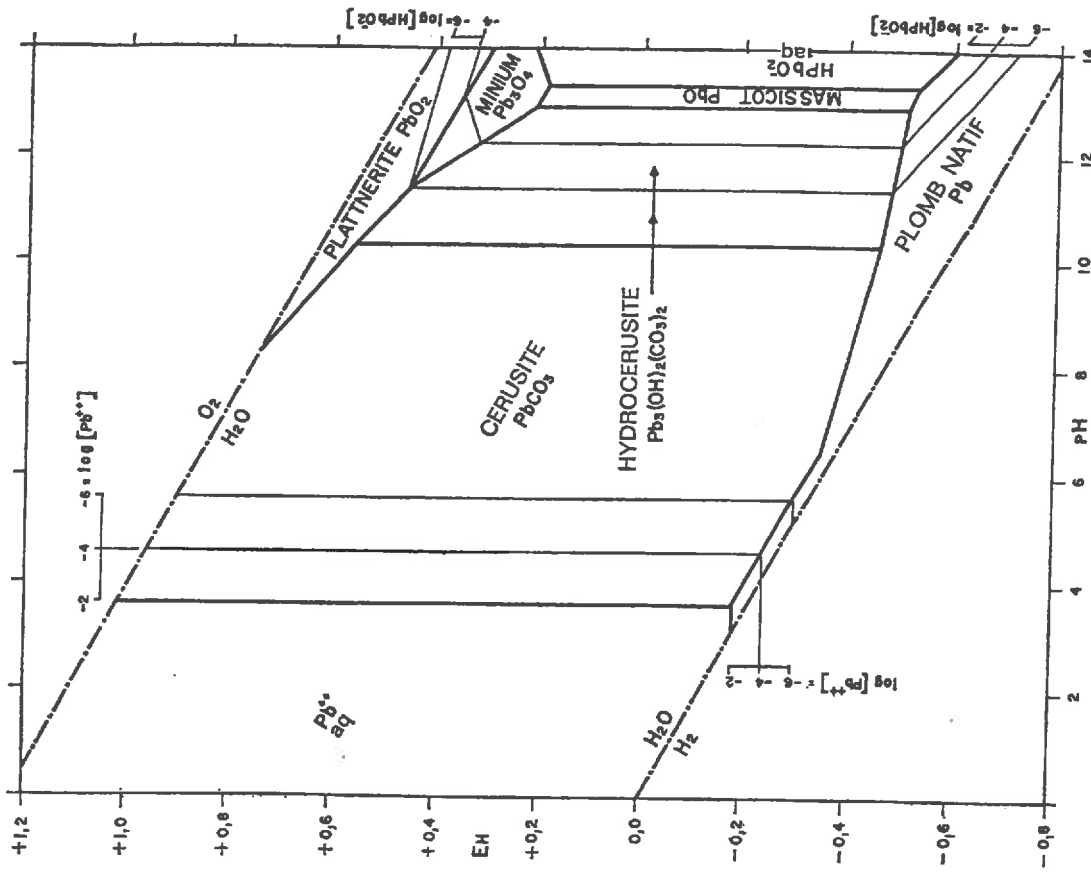


Fig. 7.20. — Relations de stabilité entre quelques composés du plomb dans l'eau à 25 °C et à une pression totale de 1 atmosphère. La quantité totale des espèces carbonatées égale  $10^{-4.5}$  [d'après W. MCINTYRE].

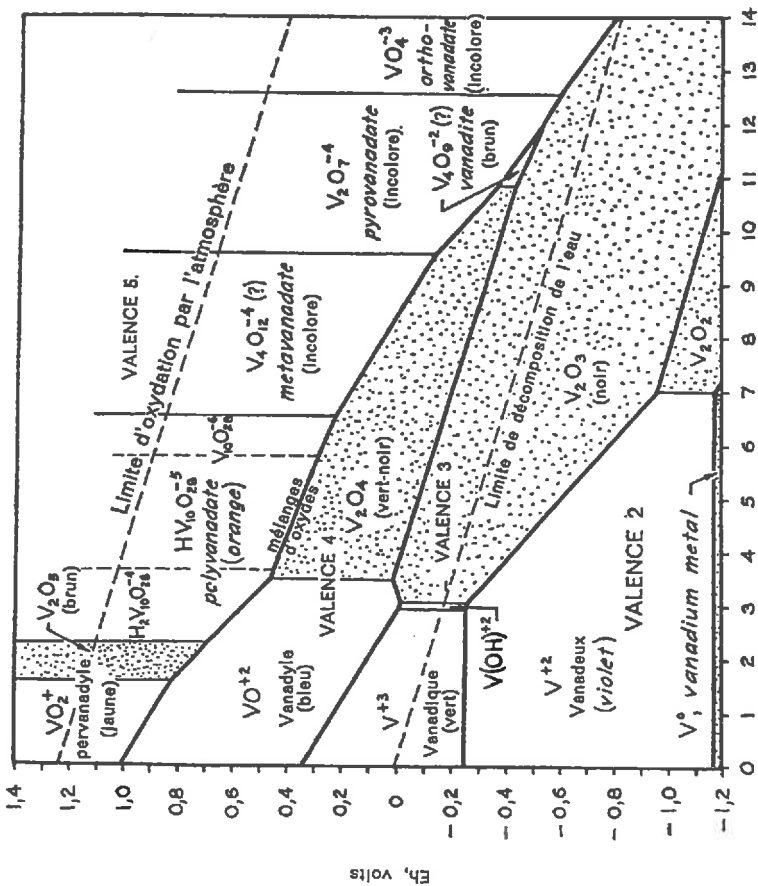


Fig. 11.6a. — Stabilité de quelques composés et ions de vanadium dans l'eau à 25 °C et à une pression totale de 1 atmosphère. [D'après H.T. Evans Jr. et R.M. Garrels, *op. cit.*]

laboratoire visant à établir les isothermes d'adsorption de métaux sur différents constituants que dans la mesure où celles-ci ont une portée générale. Les données de bases de ce chapitre sont tirées du *Handbook of geochemistry* (Wedepohl, 1974) qui ne sera donc pas cité à chaque emploi.

Le tableau VII illustre les concentrations des éléments dans plusieurs types de roches et les fig.11 et 12 montrent les diagramme Eh-pH des éléments dont les propriétés sont soumises aux variations du potentiel rédox.

### *B: Le bore.*

Le bore est un des éléments les moins abondant dans les roches, puisque ses concentrations sont inférieures à 10 ppm dans la majorité de celles-ci mis à part dans les gisements de borax. Cet élément n'est jamais sous forme de cation et n'est donc pas directement inclus dans les silicates mais peut être présent dans les espaces interfoliaires sous forme d'oxydes. Sa concentration dans les différents types de roches est donc variable. Seules les argiles accumulent B par adsorption lorsque celui-ci est en solution. Ainsi Meybeck (1986) constate un maximum de Bore dans les rivières provenant d'aquifères d'argiles.

B est un métalloïde qui est sous forme d'hydroxyde  $B(OH)_3$  en solution, le premier pK de dissociation étant de 9. En solution la solubilité de B est principalement reliée à la quantité d'illites. Keren (1984b) montre que la quantité de Bore en solution dépend de la taille des argiles en solution et aussi du rapport quantitatif entre sol et solution (1984a).

La précipitation de B est associée à celle des hydroxydes d'aluminium (Hatcher 1967).

### *V: Le vanadium.*

Le vanadium ne forme pas de minéraux spécifiques, il reste toujours mineur et est généralement associé aux minéraux contenant de fortes proportions de fer, principalement les micas. Ainsi une biotite peut contenir de 100 à 300 ppm de vanadium alors que les feldspaths ne présentent pas de concentrations supérieures à 10 ppm.

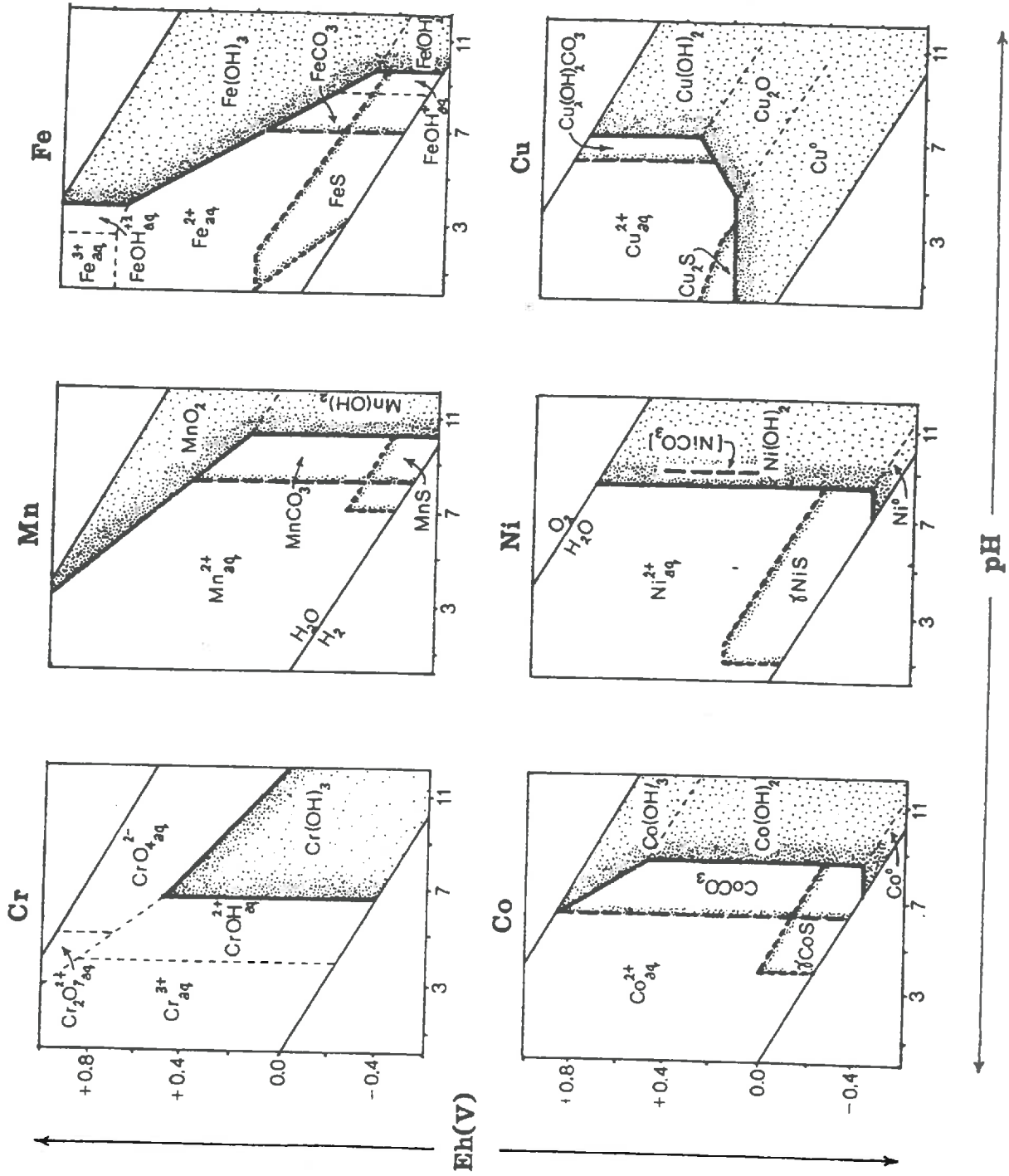
Le potentiel rédox des solutions joue un rôle important dans la solubilité de celui-ci (cf. fig.11). En solution la concentration du vanadium est déterminée principalement par l'adsorption de  $VO(OH)^+$  sur les oxydes d'aluminium et de titane (Wehrli 1987). Le vanadium (IV) est fortement adsorbé sur la phase particulaire. Une forte précipitation du vanadium est constatée lors de la précipitation des oxydes de fer. Lors de l'altération le vanadium peut aussi être adsorbé sur les argiles. Le vanadium peut être libéré par incubation en conditions anaérobies (Bloomfield 1981)

### *Cr: Le Chrome.*

Le chrome est principalement présent sous deux états Cr (III) et Cr (VI) (cf. fig.12). Sous forme trivalente, il remplace souvent Al dans les édifices cristallins. En général le contenu des minéraux en chrome augmente avec les teneurs en Mg, les teneurs étant de 1000 à 5000 ppm dans les amphiboles et 20 à 800 ppm dans la biotite.

En solution, le chrome (III) présente des caractéristiques très semblables à celles de Al. Dans les sols, les processus gouvernant les concentrations du chrome ont été étudiées par Bartlett (Bartlett 1976a,b, Bartlett 1979, James 1983 a,b,c). Nous résumerons ces études de la manière suivante: dans l'eau, Cr (III) est précipité à  $pH_{50}$  (50% de Cr précipité) de 5,2, en présence de sol le  $pH_{50}$  est de 3,4 légèrement inférieur à celui de Al dans les mêmes conditions. Cr (III) n'existe donc pas en solution aux pH courants des sols. Par contre, en présence de molécules organiques, 200  $\mu$ mol de citrate de Cr peuvent rester en solution pendant un an.

**Fig. 12: Diagrammes Eh - pH du Fer, du Manganèse, du Chrome, du Nickel, du Cobalt et du Cuivre (d'après Davies 1980)**



La réduction de Cr(VI) conduisant à l'immobilisation de celui-ci peut-être réalisée par la matière organique, ou en présence d'aluminium entre un pH 6 et pH 8. A l'opposé, l'oxydation de Cr en  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ , mobile dans le sol au dessus de pH 5, peut être réalisée dans un sol humide par réaction avec Mn(IV) qui est alors réduit. Ceci n'advient que si le sol n'a pas été séché, les extractions de Cr après dessiccation ne sont donc pas significatives. *Zachara* (1989) montre que Cr(VI) peut être adsorbé en grande quantités par les oxydes de Fer, adsorption qui devient irréversible au cours du temps. Le comportement de Cr dans les sols est donc relié a son degré d'oxydation et dépend du type de sol, de la quantité de matière organique, d'oxydes de Fer, de l'état de Mn ainsi que du potentiel rédox.

### *Co: Le Cobalt.*

Comme le vanadium, le cobalt ne forme pas de minéraux spécifiques et est associé au fer dans différents minéraux, le contenu des roches acides étant faible. Il est souvent associé au soufre et est adsorbé par les argiles, ce qui peu induire certaines concentrations dans les roches sédimentaires.

Dans le milieu naturel, les états d'oxydation courants sont II et III, le Cobalt est mobile dans les milieux acides (cf. fig.12). Les oxydes de Fe et particulièrement de Mn jouent un rôle important dans l'adsorption du cobalt, cette adsorption augmentant fortement entre pH 5 et pH 6 (*McKenzie* 1975). De même, les argiles et la matière organique adsorbent facilement le cobalt.

### *Ni: Le nickel.*

Les rayons ioniques du nickel et du magnésium étant semblables, le nickel est associé aux minéraux contenant des fortes proportions de Mg. L'olivine peut ainsi contenir jusqu'à 3000 ppm de nickel. Le nickel est associé au fer et au cobalt dans de nombreux minéraux. Son affinité pour le soufre peut mener à des concentrations de nickel dans des inclusions riches en soufre dans différents minéraux (*Kabata-Pendias* 1984).

Lors de l'altération le nickel est facilement mobilisable, en solution il est présent sous forme d'ion métallique libre  $\text{Ni}^{2+}$ , il ne précipite sous forme d'hydroxyde qu'à partir de pH 7 (cf. fig.12). Les extractions à l'EDTA effectuées par *Berrow* (1980) suggèrent que Ni est moins fortement lié aux oxydes de fer que Co. Le nickel présente aussi une forte affinité pour la matière organique, *Laterell* (1978) souligne que le nickel introduit lors de l'épandage de boues est lié uniquement à la matière organique.

### *Cu: Le cuivre.*

Les orbitales électroniques du cuivre étant spécifiques, le cuivre est incorporé dans des cristaux différents des silicates. Par contre le cuivre est facilement associé avec le soufre dans différents minéraux. Les concentrations en cuivre des différentes roches sont donc assez variables et peu liées à un type de roche.

Le cuivre est parmi les plus mobile des métaux lourds dans des environnements acides. Lorsque le pH augmente le cuivre est précipité sous forme de sulfures, de carbonates et d'hydroxydes. En solution les formes principales sont  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$  respectivement (cf. fig. 11).

Dans certaines conditions *Cavallaro* (1984) constate une forte accumulation de cuivre sur les oxydes de fer amorphes lors d'une augmentation de pH. Néanmoins de nombreuses études soulignent l'importance de la matière organique sur le devenir du cuivre en solution. Ainsi *Jeffrey* (1983), *Sanders* (1983) montrent que les concentrations de cuivre en équilibre avec le sol ne sont pas ou peu influencées par le pH mais par les quantités de carbone organique. Sur un sol acide et un podzol, *Keller* (1991) mesure une proportion supérieure à 50% de cuivre lié à la matière organique dans les solutions de sol. Selon *Bloomfield* (1981)  $\text{Cu}^{2+}$  est



immobilisé par coordination directe avec des oxygènes fonctionnels des substances organiques, contrairement aux autres cations bivalents.

#### *Zn: Le zinc.*

Le zinc présente toujours une valence de +2, la taille de l'ion étant équivalente à celles de  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ , il peut substituer ces éléments dans différents minéraux. Dans les granites, les concentrations en Zn dépendent principalement du pourcentage de biotite.

En solution le zinc est sous forme  $Zn^{2+}$ , soluble dans des milieux même légèrement acides. En fait les facteurs contrôlant la solubilité de Zn sont surtout liés à son adsorption sur les argiles et les oxydes de fer (*Msaky 1990*). *Abd-Elfattah (1981)* trouve une adsorption sélective de Zn sur les oxydes de fer en premier lieu puis sur les allophanes et sur les argiles.

Selon les mêmes auteurs, le zinc est aussi adsorbé sur la matière organique mais de manière moins forte que sur les oxydes de fer. Les sites d'échange ayant une forte affinité pour le calcium semblent présenter une forte affinité pour Zn (*Kabata-Pendias 1985*). L'évolution des concentrations de Zn en solution sont fortement influencées par le pH: *Jeffrey (1983)* reporte une augmentation de deux ordres de grandeur des concentrations de Zn lors du changement de pH de 4,4 à 7,5.

#### *Rb: Le rubidium.*

Le rubidium ne forme pas de minéraux spécifiques mais remplace le potassium en raison d'un rayon ionique semblable, aussi il se trouve concentré dans les feldspaths potassiques et les micas: la biotite contient en moyenne 600 ppm de Rb, la muscovite 400 à 600 ppm et les feldspaths potassiques de 200 à 500 ppm. Dans les roches, le rapport K/Rb est relativement constant entre 160 et 300 montrant le rôle prépondérant de la substitution de K dans la répartition de cet élément.

Le rapport K/Rb diminue dans les sols en raison de la plus faible résistance à l'altération du potassium par rapport au rubidium.

La matière organique et les minéraux argileux augmentent la capacité d'adsorption en rubidium des sols (*Kabata-Pendias 1985*).

#### *Sr: Le strontium.*

Le strontium forme peu de minéraux spécifiques lors de la formation des roches, il est surtout rencontré par substitution de Ca et K dans différents minéraux. Ainsi les concentrations sont de 200 à 600 ppm dans les plagioclases, de 0 à 250 ppm dans les feldspaths potassiques et de 0 à 20 ppm dans les micas. Les ferro-magnésiens sont aussi très pauvres en Strontium.

Le strontium est facilement lixivié lors de l'altération et son accumulation dans la mer entraîne de fortes concentrations de célestine ( $SrSO_4$ ) dans les milieux évaporitiques. ce minéral est même considéré comme caractéristique des évaporites (*Mandia 1990*).

En solution le strontium est principalement sous forme  $Sr^{2+}$ , étant moins hydraté que Ca il est plus résistant que celui-ci à l'altération, surtout en milieu acide.

#### *Zr: Le zirconium.*

Dans notre étude, le zirconium n'est pas trouvé en solution au seuil du ppb, mais est important dans l'étude de l'altération. Le zirconium est généralement présent dans les cristaux sous forme  $Zr^{4+}$ , le minéral le plus abondant est le zircon:  $Zr(SiO_4)$ . Le zircon est souvent incorporé sous forme de très fine cristallisations indépendantes dans les silicates, il

est présent surtout dans les amphiboles et dans les micas. Incorporé dans le zircon, le zirconium est extrêmement stable lors de l'altération. Par contre certaines formes hydroxylées peuvent être altérées, particulièrement dans les sols calcaires en présence de matière organique.

Dans les sols, le titane est aussi utilisé comme invariant, dans la plupart des milieux la prise en considération des deux invariants donne le même type de résultats. Seules les altérations puissantes rencontrées en milieu tropical peuvent aboutir à la lixiviation de Zr et Ti.

### *Ba: Le baryum.*

Le baryum a un grand rayon ionique et remplace dans les cristaux, K, Pb et Sr mais peu Ca. Il est donc présent dans les feldspaths potassiques mais jamais à de fortes concentrations. In vitro, l'altération d'un feldspath potassique libère des solutions dont le rapport Ba/K est deux fois plus élevé que celui de la roche, cet élément est donc plus facilement libéré que K lors de l'altération.

Dans la mer, le baryum précipite sous forme de baritine ( $\text{BaSO}_4$ ) qui est ensuite retrouvée dans les évaporites. Le produit de solubilité de la baritine étant faible ( $10^{-9.7}$ ), c'est principalement la précipitation de cette espèce qui règle les concentrations de Ba en solution. La solubilité de la withérite ( $\text{BaCO}_3$ ) est plus élevée que celle de la barytine et augmente avec la  $\text{pCO}_2$ . La barytine peut précipiter dans certains sols en conditions hydromorphes si le pH est bas. Mis à part cette constatation, le baryum a été peu étudié dans les solutions de sol.

### *Pb: Le plomb.*

Le plomb est en majorité sous forme de galène (PbS) dans les roches. Les roches acides contiennent plus de plomb que les roches basiques.

Le plomb est principalement présent sous forme Pb (II) bien que l'état d'oxydation IV existe aussi. Ses caractéristiques le rapprochent du groupe des alcalino terreux, malgré son important rayon ionique. Dans les minéraux et sur les sites d'adsorption, Pb remplace K, Ba, Sr et même Ca.

Dans les sols, le plomb présente une forte affinités pour les oxydes de Fe et de Mn et les argiles dans les horizons minéraux (Miller 1983). Turner (1985), constate une très faible capacité d'extraction de Pb avec l'acétate d'ammonium ou un mélange d'acides (0,05 M HCl + 0,025 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A l'opposé les auteurs signalent de fortes concentrations de Pb facilement extractible en relation avec la matière organique dans les horizons de surface. Cette affinité de Pb pour les substances organiques est mis en évidence par les études de Laterell (1978) et de nombreux autres auteurs.

### *Conclusion*

Parmi les traces étudiées, nous pouvons d'ores et déjà distinguer deux groupes principaux: B, Rb, Sr et Ba d'une part et les métaux lourds d'autre part. Les éléments alcalins, alcalino-terreux et B étant peu retenus après leur mise en solution alors que les métaux lourds sont retenus par les oxydes de fer et de manganèse, les argiles et la matière organique. Constatation déjà formulée dans l'approche générale du comportement des éléments.

Apparemment, les oxydes de Fe et Mn sont les meilleurs adsorbants des métaux lourds selon la séquence suivante:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$  (Schmitt 1991). L'adsorption sur les particules organiques peut être décrit selon l'ordre suivant:  $\text{Fe, Cr, Al} > \text{Pb, Cu, Hg} > \text{Zn, Ni, Co, Cd, Mn}$  (Schnitzer 1981).

Ces séquences sont indicatives car les sols ne sont pas composés de substances pures mélangées, mais d'édifices complexes: ainsi les oxydes de fer et de manganèse sont intimement liés à la matière organique dans la plupart des sols.

Les conditions expérimentales sont déterminantes: de nombreuses expériences sont réalisées par des mélanges de sols et de solutions contenant des concentrations de métaux lourds 100 à 1000 fois supérieures à celles existant dans les solutions de sol. De plus, *Luxmoore* (1990) montre bien que la structure du sol influence considérablement la fixation des ions dans la phase minérale. *Turner* (1985) souligne la différence surprenante entre les résultats obtenus sur colonnes de sol et par des lysimètres en place.

Aussi, les résultats obtenus dans ce travail ne seront pas toujours interprétés en fonction de diverses expériences réalisées sur des suspensions de sol.

**troisième PARTIE.**

**ESTIMATION DES FLUX  
D'ÉLÉMENTS DÉPOSÉS SUR  
LES ÉCOSYSTÈMES**

Les eaux atmosphériques constituent le seul apport d'eau pour les aquifères, aussi en l'absence de processus de rétention, les ions contenus dans les apports atmosphériques sont présents à l'exutoire. Ces apports ont souvent été négligés par le passé dans les études hydrogéologiques, dans le cas qui nous préoccupe, ceci s'avère impossible pour deux raisons:

1. Certains aquifères sont très peu minéralisés, les concentrations de plusieurs éléments étant du même ordre de grandeur que celles présentes dans la pluie.

2. L'atmosphère est enrichie depuis plusieurs décennies en éléments d'origine anthropique, le devenir de ces substances, souvent toxiques à faible dose est donc de première importance.

Nous avons souligné lors de l'introduction générale, la relation entre apports acides et mouvement de solutés dans les sols et les aquifères, les flux d'anions provenant de la dissociation d'acides doivent donc être pris en compte dans l'analyse des dépôts. Ainsi, la composition totale des pluies et des neiges semble pouvoir jouer un rôle important sur la dynamique des ions jusqu'à l'aquifère.

La comparaison des valeurs mesurées avec celles obtenues par d'autres auteurs et l'analyse des facteurs influençant la répartition spatiale des apports d'éléments traces nous permet de définir la fraction de chaque élément d'origine anthropique. Cette approche sera reliée dans les chapitres suivants à l'accumulation de certains de ces éléments à la surface du sol.

Grâce à l'étude de deux sites sous forêt, nous pourrions définir l'effet de la couverture végétale sur les solutions la traversant. Cette approche est indispensable pour la quantification des apports sur un réseau car la forêt peut modifier notablement la concentration de nombreux ions en solution.

## 1.) ORIGINE ET VARIABILITE SPATIALE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PLUIES :

### 1.1 - Les concentrations moyennes:

En rassemblant toutes les données de nos stations, soit plus de 70 échantillons sur 2 années de mesure, nous avons établi les médianes et les moyennes des concentrations des différents éléments en solution, présentées sur le tableau suivant:

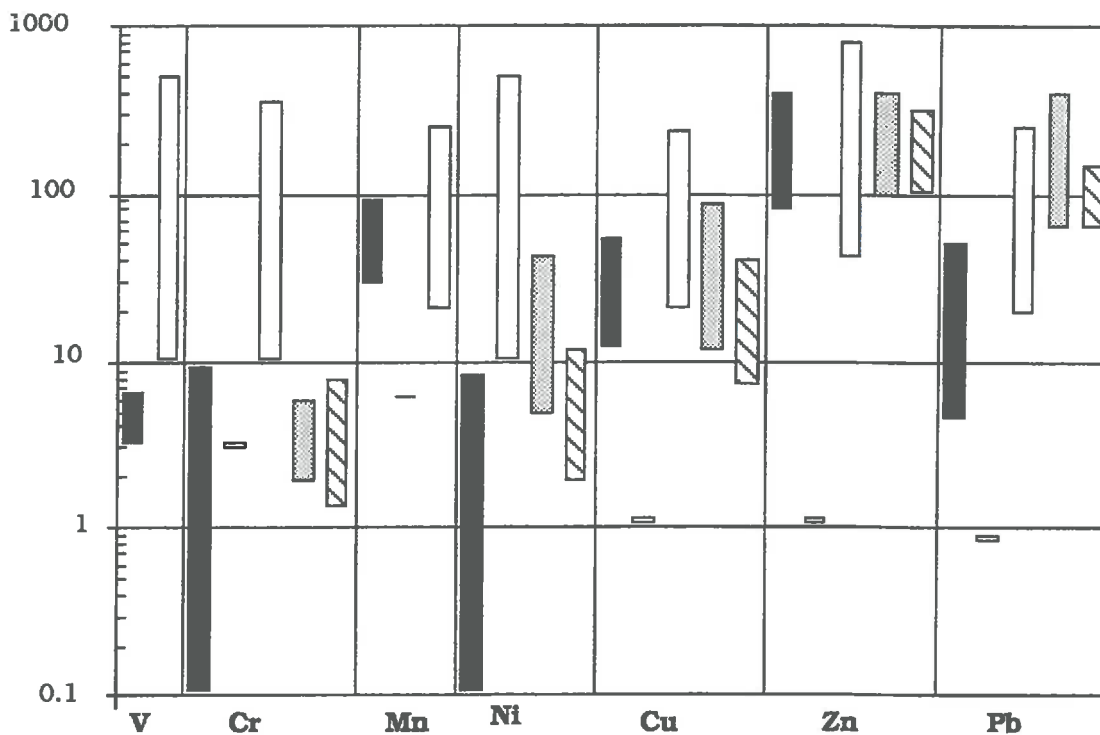
ppm	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO <sub>3</sub>	Na	S-SO <sub>4</sub>
méd.	0.55	0.25	0	0.2	0	0.52	0.4	0.15	0.54
moy.	0.81	0.36	0.05	0.27	0	0.56	0.48	0.22	0.58

ppb	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
méd	3.1	0.3	0	3	6	0	1.9	21	0.5	2	2.6	1.8
moy	5.6	0.45	0.3	8.04	5.63	0.34	2.75	22.3	0.37	2.45	6.8	2.17

Comme nous l'avons signalé au chap. I.3., les éléments non présentés dans ce tableau ont des concentrations inférieures à 1 ppb (1 µg/l), mis à part Br et I qui sont difficiles à mesurer avec l'ICP-MS. Mis à part Fe, les moyennes et médianes sont relativement proches, ce qui signale une distribution peu biaisée et donc l'absence de pollutions ponctuelles importantes des échantillons.

**Fig. 13 : Comparaison des flux annuels de certains éléments traces avec des données de la bibliographie (valeurs minimales et maximales)**

g / ha / an



- Données de cette étude
- Valeurs de sites reculés, bibliographie de Galloway (1982)
- Valeurs de site ruraux, bibliographie de Galloway (1982)
- ▒ Valeurs obtenues en différents points d'Allemagne, Bibliographie de Bergkvist (1989)
- ▨ Valeurs obtenues en différents points de Suède, Bibliographie de Bergkvist (1989)

Ces concentrations sont manifestement l'expression de solutions peu concentrées. afin de vérifier cet a priori, nous avons comparé ces données avec celles obtenues par *Brechtel* (1986) en Allemagne (état de Hesse) qui obtient des valeurs supérieures d'un ordre de grandeur. Dans la bibliographie citée par *Lindberg* (1988), les mesures effectuées aux pôles, sont largement inférieures aux concentrations que nous obtenons pour Mn, Pb et Zn. Les concentrations des pluies d'Alaska (*Bormann* 1989) sont semblables aux nôtres en ce qui concerne Mg et K, Les concentrations en SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> sont légèrement plus faibles que les valeurs présentées ci-dessus (de 20 à 40%) et les concentrations en Ca 5 fois plus faibles. Les valeurs obtenues par *Colin* (1989) sur différents sites des Vosges sont supérieures aux nôtres, hormis Ca qui reste élevé sur nos stations. En mer du Nord, *Balls* (1989) mesure des concentrations semblables en ce qui concerne Cu, Zn et Mn et 3 fois plus élevées pour Pb et Fe.

Afin de comparer plus généralement nos données concernant les éléments traces à celles obtenues dans d'autres études, nous nous sommes référé à deux études bibliographiques assez complètes effectuées par *Galloway* (1982) et *Bergkvist* (1989). Ceux-ci utilisent des données en flux d'éléments en g/ha/an. Cette unité est plus justifiée que les unités de concentration car elle prend en compte la pluviométrie annuelle, par contre ceci crée des difficultés d'estimation sur les stations de montagne en raison de la présence de neige. Notre dispositif de prélèvement peut entraîner l'omission de certaines étapes de dépôt dans la couche neigeuse (dépôt suivi d'une fonte rapide). L'erreur est de l'ordre de 20 % sur les flux dont nous tiendrons compte lors de l'interprétation des résultats. Nous avons rassemblé sur la fig.13 nos valeurs et celles des deux revues bibliographiques précitées sous forme de l'écart entre valeurs minimales et maximales pour chaque étude. Seuls certains éléments sont figurés car trop peu de données sont disponibles pour les autres.

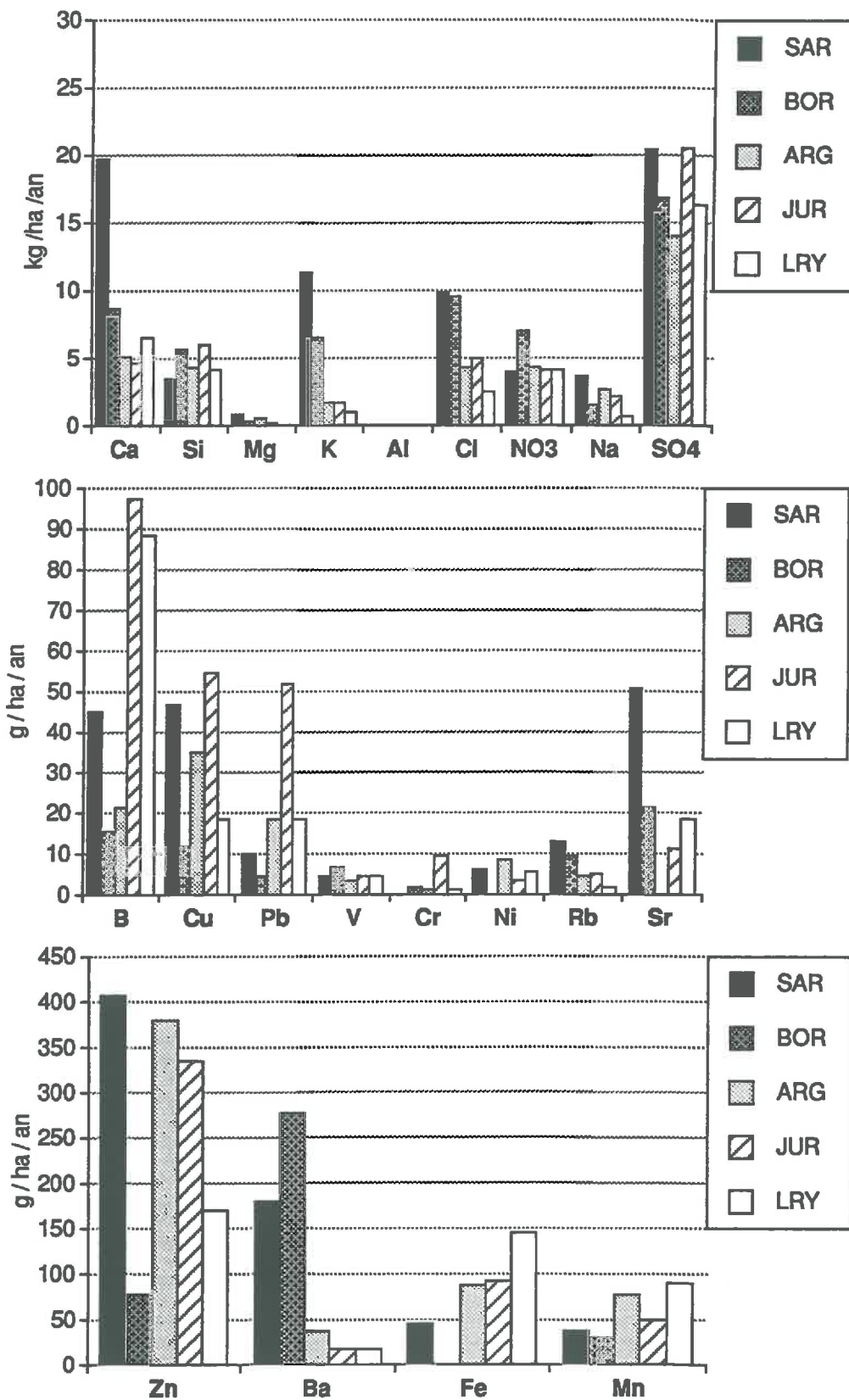
Les dépôts de V, Cr et Ni sont inférieurs sur les sites suisses étudiés aux valeurs des sites de type rural présentées par *Galloway*. Les valeurs concernant Mn, Cu, Zn et Pb sont du même ordre de grandeur que pour les sites ruraux et présentent des flux supérieurs en Suisse par rapport aux sites dits "reculés" (zones boréales ou très éloignées de toute activité humaine).

En ce qui concerne Ni et Pb les valeurs obtenues sur nos sites sont inférieures aux données citées par *Bergkvist* pour l'Allemagne et la Suède, pour Cr, Cu et Zn les valeurs sont semblables dans les trois études.

Ainsi les valeurs de dépôts obtenues dans nos expériences semblent s'inscrire dans un contexte européen global. L'altitude des sites suivis et leur éloignement des grandes zones industrielles justifie l'existence de concentrations inférieures à celles des sites allemands ou suédois.

Malgré l'éloignement de nos sites des sources de pollution potentielle, on constate des valeurs de dépôts de Cu et Zn semblables à celles mesurées en Allemagne ou aux États-Unis. De plus les dépôts de ces éléments sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs à ceux des sites "reculés", mettant en évidence des pollutions à grande distance. La situation de Pb est intermédiaire, les sites de montagnes restant pollués mais moins que ceux de Suède ou d'Allemagne. L'interprétation des données concernant Ni et Cr sera complétée lors de l'analyse des différences entre les stations. Les concentrations de V semblent être plus faibles et celles de Mn équivalentes aux valeurs obtenues sur sites ruraux citées par *Galloway*. *Werhli* (1987) donne des valeurs de déposition de V légèrement supérieures aux nôtres sur le Canton de Zurich (Suisse).

**fig 14 : Comparaison des flux annuels d'éléments dans les pluies sur différents sites.**





## 1.2 - Comparaison entre les stations:

En figure 14, nous présentons les flux moyens (concentrations moyennes pondérées multipliées par les volumes) des éléments sur les stations du réseau. Les valeurs obtenues pour les stations d'altitude doivent être considérées avec précaution car peu de campagnes sont disponibles.

Les éléments présentant une variabilité importante selon les sites sont Ca, Sr, K, Ba, Cl, B, Cu, Pb et Zn. La variabilité des concentrations en métaux lourds peut provenir de niveaux de pollution variés selon les stations.

Cr semble faire l'objet d'une pollution spécifique sur le site Jura .

En général, Bornells est sans conteste le site le moins pollué.

A Sarve , malgré un contexte altitudinal et géologique ressemblant à Bornells , les concentrations en Cu et Zn sont les plus élevées de tous les sites, B est aussi élevé, ceci est certainement dû à la présence des industries dans la vallée sous-jacente.

Certaines industries présentes dans la vallée de Chamonix sont probablement la source des valeurs élevées de Zn, Cu et Pb sur ARG.

Il est surprenant de constater que le site de Lutry présente un niveau de pollution équivalent à celui de Bornells malgré sa faible altitude (900 m) et la proximité de la ville de Lausanne. Les situations météorologiques majeures du site sont constituées par un vent de N-E (à l'opposé de la ville) ou un air stable provoquant la présence de brouillard bloquant tout mouvement d'air au dessus de la ville.

L'erreur due à la difficulté d'estimation des flux en montagne ne modifie pas le schéma explicité ci-dessus.

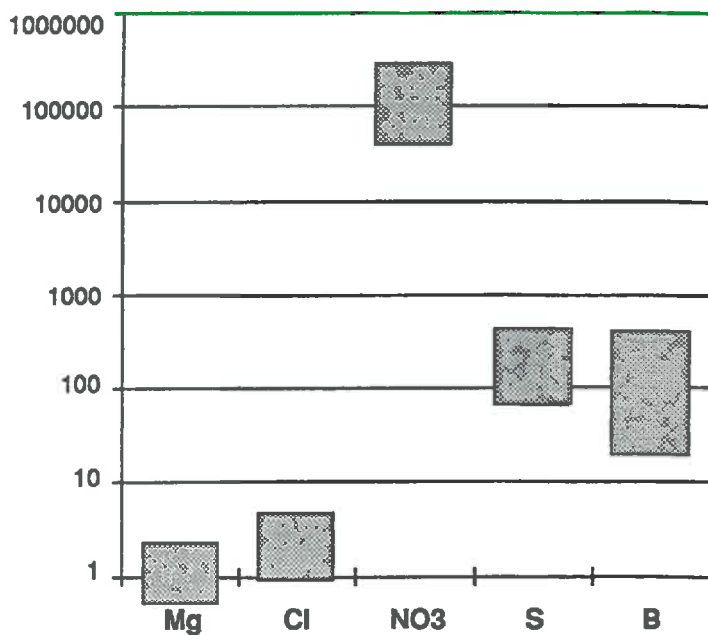
On constate que les sites entourés de grosses portions de roches carbonatées nues montrent des concentrations 2 à 3 fois plus importantes en K et Ba que les autres. Le fait que les stations Bornells et Sarve , soumises à des niveaux de pollution très différents, reçoivent les mêmes dépôts de K et Ba et les dépôts les plus importants en Ca et Sr soutient l'origine géologique proche de ces éléments.

*Il existe une variabilité d'apports de Zn, Cu et Pb induite par la présence d'industries locales, A l'inverse, les variations de concentration de K, Ba, Ca et Sr semblent plutôt dues à des facteurs naturels. Néanmoins, la zone échantillonnée est relativement homogène. En effet la variabilité temporelle de concentration de la quasi-totalité des éléments sur une même station est supérieure à la variabilité spatiale entre les stations.*

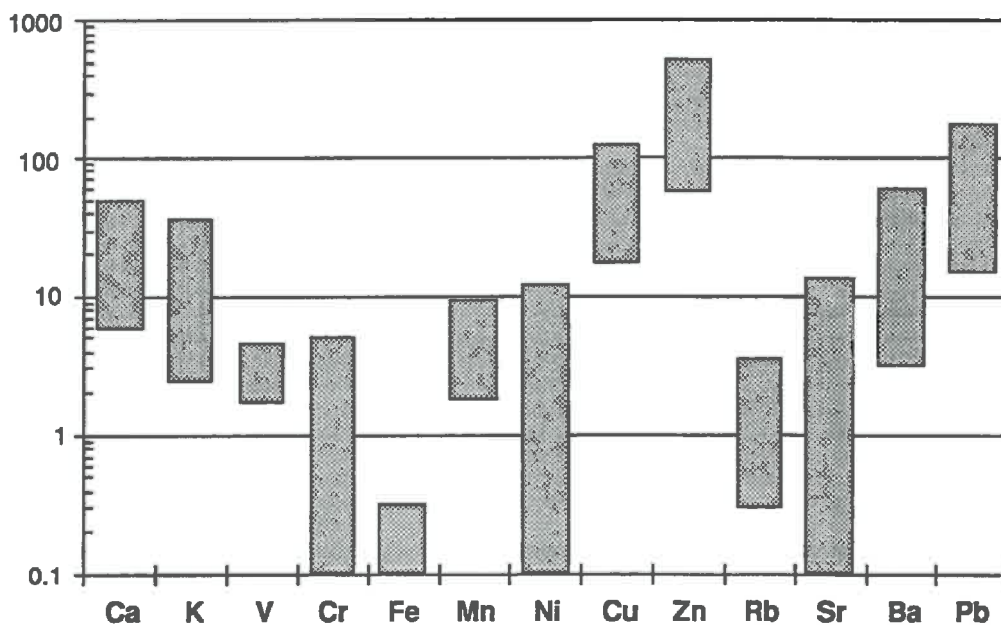
## 1.3 - Origine des éléments, Facteurs d'enrichissement :

En conditions strictement naturelles, les éléments présents dans les pluies proviennent principalement des aérosols marins et des poussières libérées par l'érosion éolienne des roches et des sols (Colin 1989). A ces origines naturelles peuvent s'ajouter des origines anthropiques. Afin de définir l'origine des différents éléments, nous avons calculé les facteurs d'enrichissement par rapport à la composition de l'eau de mer et par rapport à celle de la croûte terrestre. Les éléments de référence sont Na dans l'eau de mer et Si en ce qui concerne la croûte continentale. Ce calcul est basé sur l'hypothèse d'un transport de tous les éléments dans les mêmes conditions à partir de deux milieux très différents que sont la mer et la surface des continents. Le mode de calcul est le suivant:

**Fig.15 : Facteurs d'enrichissement par rapport à l'eau de mer et à la croûte continentale.**



facteurs d'enrichissement des éléments d'origine marine, en prenant Na comme référence (Quotient de la concentration d'un élément sur celle de Na dans les pluies divisé par le même rapport dans l'eau de mer).



Facteurs d'enrichissement des éléments d'origine terrestre, en prenant Si comme référence (Quotient de la concentration d'un élément sur celle de Si dans les pluies divisé par le même rapport dans la composition moyenne de la croûte terrestre).

Facteur d'Enrichissement FE mer =  $(C_i/C_{na}) / (C_{ie}/C_{nae})$

et FE terre =  $(C_i/C_{si}) / (C_{ic}/C_{sic})$

$C_i$  représente la concentration de l'élément  $i$  dans la pluie ou la neige,  $C_{ie}$  sa concentration dans l'eau de mer et  $C_{ic}$  dans la croûte terrestre.  $C_{na}$  sont les concentrations de Na et  $C_{si}$  celles de Si. Par conséquent, en supposant que Na et Si ne soient pas d'origine anthropique sur nos sites, les éléments présentant des facteurs d'enrichissement supérieurs à l'unité sont originaires de pollutions.

Ce type de calcul, ainsi que la prise en considération de Na comme référence pour l'eau de mer, sont courants (*Wiersma et Davidson* 1986). Al est généralement pris comme référence pour la croûte continentale, mais les valeurs que nous obtenons dans les pluies sont très faibles et peu précises. Aussi nous nous sommes référés à Si qui est présent dans toutes les roches et peu produit par les activités humaines (*Wiersma et Davidson* 1986). Pour comparer les deux origines possibles, il est clair que le facteur d'enrichissement le plus faible indique le milieu d'origine de l'élément.

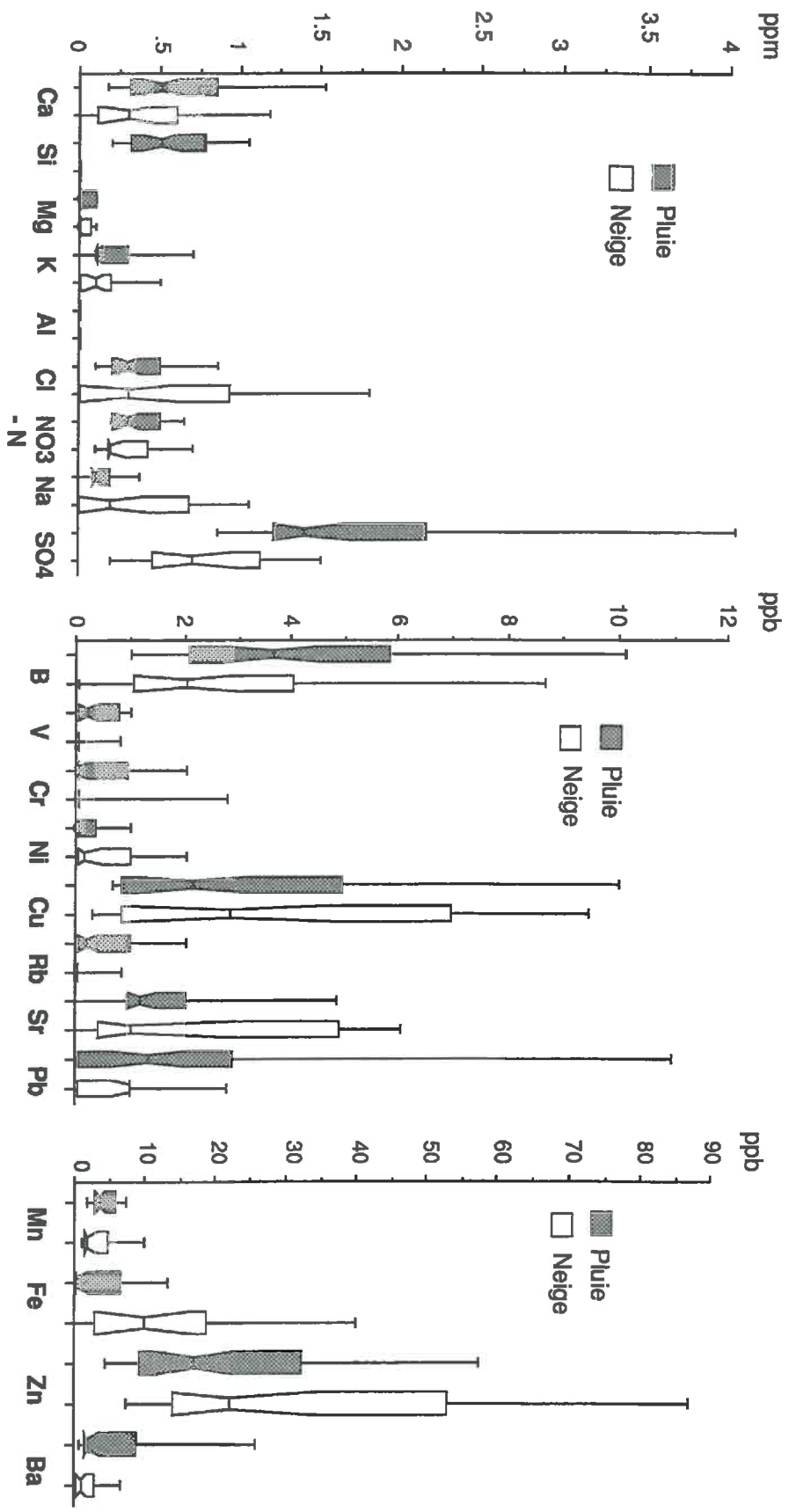
Il n'y a jamais d'équivoque sur l'origine d'un élément puisque les facteurs d'enrichissement par rapport à l'eau de mer et par rapport à la croûte terrestre sont toujours différents d'au moins un ordre de grandeur. De plus la prépondérance de l'une ou l'autre des origines pour un élément est la même sur tous les sites. Les éléments d'origine plutôt marine sont Mg, Cl, B,  $SO_4$  et  $NO_3$  alors que Ca, K, V, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba et Pb sont d'origine terrestre. Cette classification correspond à celle établie par *Wiersma et Davidson* (1986). La différenciation entre provenance majoritaire d'un milieu et provenance majoritaire de pollutions est faite dans la pratique quand le facteur d'enrichissement est de l'ordre de 10. Les variations importantes des valeurs des facteurs d'enrichissement induisent une séparation aisée entre les origines possibles des différents éléments.

La fig. 15 montre clairement que les concentrations en Mg et Cl correspondent aux rapports présents dans l'eau de mer. Le fait que les concentrations en Cl et Na soient inférieures aux valeurs trouvées par *Meybeck* (1986) pour des distances de 600 km de la mer suggère que ces éléments ne proviennent pas de pollutions sur nos stations. La différence entre les valeurs obtenues dans les deux études est due à l'influence de l'altitude, qui provoque une diminution des concentrations des aérosols marins (*Meybeck* 1986).

Le soufre sous forme  $SO_4$  et le bore sont enrichis d'un facteur 100 en moyenne par rapport à la composition de l'eau de mer. Ceci confirme leur origine anthropique (*Wagner* 1988). L'augmentation de B dans des bassins contenant seulement un village par rapport aux zones non habitées est noté par *Meybeck* (1986).  $NO_3$ , quasiment inexistant dans l'eau de mer, est un élément majeur dans les eaux de pluies, son facteur d'enrichissement considérable ( $10 E+5$ ) prouve que tout le  $NO_3$  est fourni par différentes pollutions dont les plus connues sont les gaz d'échappement et la fertilisation azotée. Notons que  $SO_4$  et  $NO_3$  proviennent de gaz tels que  $SO_2$  et  $NO_x$  présents dans l'atmosphère qui suivent les déplacements des masses d'air, ce qui justifie de telles concentrations jusqu'à des altitudes de 2000 m.

Parmi les éléments d'origine terrestre, Cr, Ni, Rb, Sr et Fe ne sont pas réellement enrichis par rapport à la composition moyenne de la croûte terrestre. Les facteurs d'enrichissement de Fe et Cr ne sont que des ordres de grandeur en raison des difficultés d'analyses et du fait que la filtration peut retenir Fe et Cr sous forme particulière (*Bergback et al.* 1989).

**fig. 16 : Concentrations des différents éléments dans les pluies et dans les neiges (box plot)**



Dans le chapitre sur les sols nous signalons que les concentrations en Rb dans les sols sont très semblables sur tous les sites, ce qui peut en faire une bonne référence pour le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport aux éléments d'origine terrestre. Le facteur d'enrichissement de Rb étant toujours proche de un, la considération de Rb ou de Si comme référence donne le même résultat. La prise en considération de la silice en tant que référence ne semble donc pas être source d'erreurs importantes.

V et Mn semblent légèrement enrichis, ce qui peut être dû à différentes combustions libérant ces métaux (Mériam 1991). Par rapport aux concentrations totales de V et Mn mesurées dans les sols de nos stations, les facteurs d'enrichissement de V et Mn sont de 1 et 4. L'origine anthropique de ces deux éléments est donc discutable.

Ca, K, Ba présentent des facteurs d'enrichissement de 5 à 50 et donc une origine anthropique fortement possible, mais ici les roches environnant les sites jouent certainement un rôle illustré par la similitude des apports de K et Ba à Sarve et Bornells.

Cu, Pb et Zn sont les éléments d'origine terrestre les plus enrichis dans les pluies. Leur origine anthropique est par ailleurs clairement établie (Campbell 1985)

*La comparaison des mesures effectuées sur nos stations avec la bibliographie et le calcul des facteurs d'enrichissement nous permet de resituer les sites étudiés dans un contexte plus large:*

*- Mg, Cl et Na sont typiquement d'origine marine avec des sources de pollutions minimes, les faibles concentrations obtenues sont dues à l'éloignement de la mer et à l'effet de l'altitude.*

*- Rb, Sr, Ni, Cr, Fe et Si sont typiquement d'origine terrestre et on ne détecte pas de pollution évidente pour ces éléments. Pour Cr, les concentrations obtenues sont semblables à celles des sites dits "retirés".*

*- NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, B, Cu, Zn et Pb sont typiquement d'origine anthropique et peuvent être dispersés sur de longues distances (surtout pour NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Cu et Zn). Notons toutefois que les concentrations obtenues pour ces éléments sont représentatives d'un bruit de fond et sont inférieures à celles de zones présentant des sites industriels épars, comme l'état de Hesse en Allemagne ou à certains événements pluvieux sur les Vosges.*

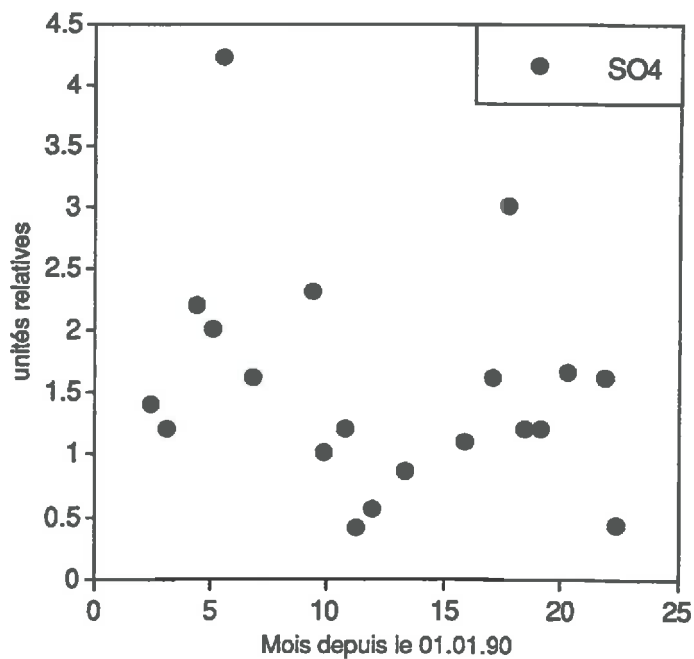
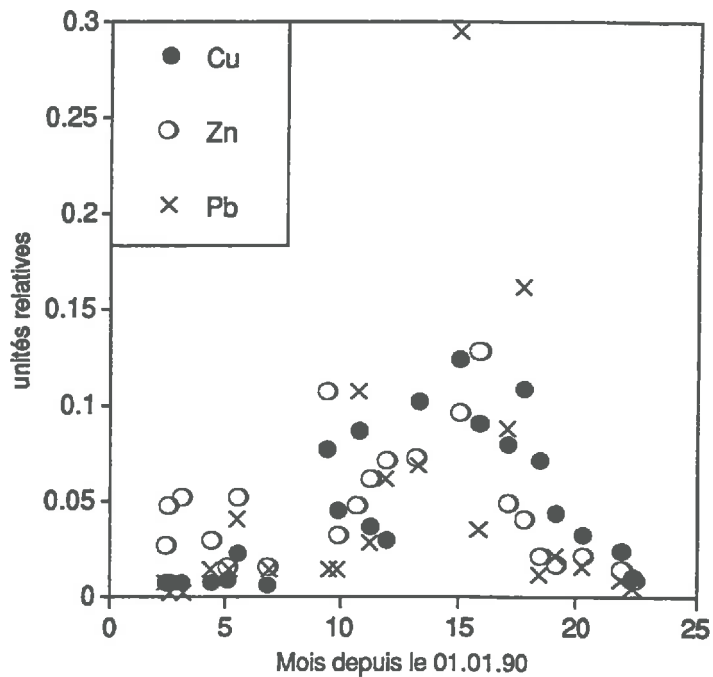
*- En ce qui concerne Ca, K et Ba, la comparaison des valeurs obtenues pour chaque station nous indique que ces éléments peuvent provenir des roches avoisinantes.*

#### **1.4 - Les concentrations dans les pluies et les neiges:**

Nous avons comparé la composition des pluies et des neiges, mais notre analyse reste générale puisque nous n'avons jamais prélevé le même événement à différentes altitudes sous forme de pluie et sous forme de neige. Les événements pluies et neige concernant toutes les stations ont été rassemblés en deux groupes et nous avons comparé la répartition des deux populations. Les résultats sont représentés sous forme de "boxplot" sur la fig.16 (la barre du milieu de la boîte représente la médiane:  $P(X < \text{méd}) = 1/2$ , les deux extrémités les probabilités 25 et 75%:  $P(X < a) = 75\%$  et les extrémités des traits les probabilités 10 et 90%).

La différence de composition n'est importante que pour Si (0,5 ppm dans les pluies et 0 dans les neiges) et SO<sub>4</sub> (pluie = 2 à 3 fois la neige). Les concentrations de Ca, NO<sub>3</sub>, B et Ba sont légèrement supérieures dans la pluie par rapport à celles de la neige. Le même phénomène est présent pour V, Cr et Rb mais pour des concentrations très faibles ne permettant pas de prouver la véracité des différences. Fe et Zn sont plus concentrés dans les neiges que dans les pluies. Les autres éléments montrent des concentrations semblables dans les deux milieux.

**Fig. 17 : Evolution temporelle des concentrations de certains éléments sur le site Jura.**



Les concentrations des éléments, faibles dans les pluies et les neiges, ne permettent pas de différencier les processus d'acquisition de la composition chimiques des gouttes et des flocons. Les seules différences s'expriment sur des éléments d'origine très différentes ne permettant pas de conclure sur les mécanismes.

### **1.5 - Evolution temporelle des concentrations:**

Sur les stations de montagne, l'étude de l'évolution des concentrations des éléments dans les pluies et les neiges au cours de l'année est irréalisable en raison du peu de campagnes de mesures disponibles. Sur les stations Jura et Lutry nous avons rassemblé les concentrations en différents éléments selon le mois de prélèvement dans l'année. Dans les pluies, très peu d'éléments présentent une dynamique saisonnière sur ces deux stations. Seules les concentrations en Na, Cl, SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> évoluent au cours de l'année. Sur la fig.21 nous avons représenté ces évolutions sous le label HC pour Hors Couvert, les deux stations étant réunies. Les concentrations en Cl montrent des évolutions semblables à celles de Na; quant à NO<sub>3</sub>, son évolution temporelle est proche de celle de SO<sub>4</sub>. Les concentrations de SO<sub>4</sub> sont maximales au cours du mois de Mars et d'Avril, sans que ce maximum ne soit extrêmement net. Étant donné le peu de netteté du phénomène nous n'avons pas analysé le rôle des conditions météorologique sur ces évolutions. Néanmoins si nous rapprochons ces observations de celles effectuées dans les Vosges par Colin (1989) il est possible que l'augmentation des concentrations en SO<sub>4</sub> soit due à la dominance de courants de nord-est dispersant les polluants provenant de régions industrielles du nord-est lors de ces périodes.

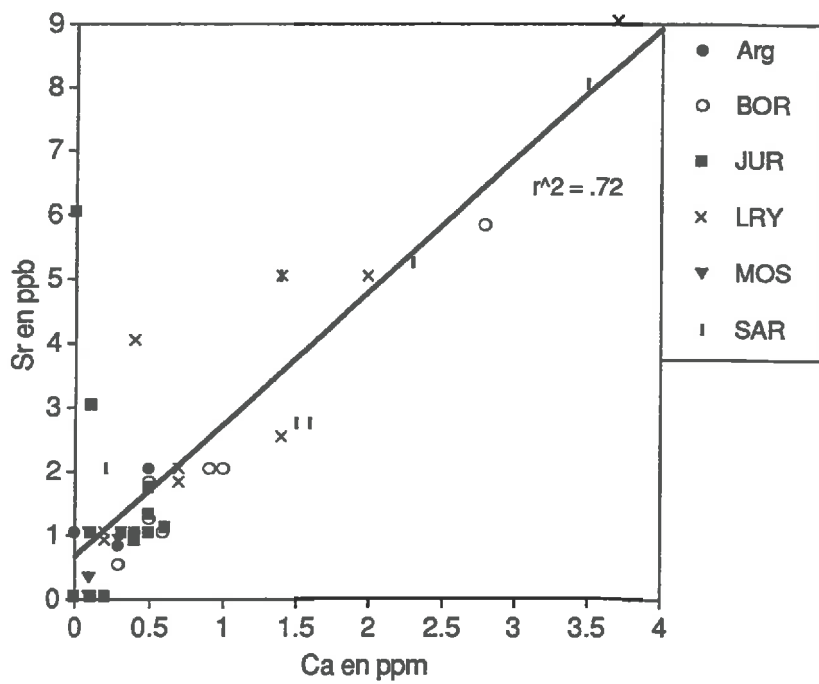
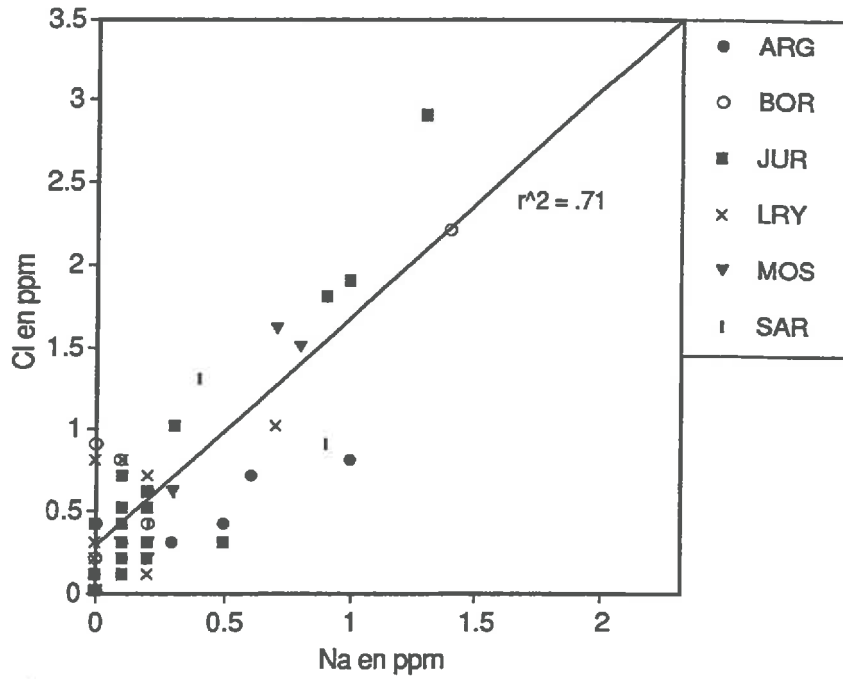
Sur le site Jura il existe une augmentation notable des concentrations en Cu, Zn et Pb entre Décembre 1990 et Avril 1991 (cf fig.17), sans augmentation concomitante des concentrations d'autres éléments. Le fait que les concentrations de trois métaux lourds augmentent en même temps et sur une certaine période ne satisfait pas au schéma de contamination ponctuelle d'un échantillon. Cette augmentation des concentrations, qui est aussi présente pour Cr, entraîne à elle seule le niveau de pollution important constaté sur la station Jura dans le paragraphe précédent. Nous n'avons pas assez de données en main pour conclure sur cet épisode de pollution spécifique au Jura.

### **1.6 - Corrélations entre différents éléments:**

Peu d'éléments montrent des variations simultanées de concentrations, les coefficients de corrélations entre éléments sont donc généralement faibles dans les pluies, constatation du reste assez courante (Aschan 1991). Néanmoins les concentrations en Na et Cl sont nettement liés avec un  $r^2 = .71$  (cf. fig.18). De plus la pente de la droite de corrélation correspond à une pente 1:1 en équivalents/litre. Ceci est dû au fait que Na et Cl sont présents en rapport isomolaire dans l'eau de mer. Nous confirmons ainsi l'origine typiquement marine de ces deux composés sur tous les sites de mesure.

Les concentrations de Ca et de Sr sont aussi reliées avec un coefficient de corrélation  $r^2 = .72$ . Le rapport de concentration de ces éléments présent dans les pluies est différent de celui de l'eau de mer et de celui de la croûte terrestre. Nous avons déjà signalé que Ca était plus enrichi par rapport à la composition de la croûte terrestre que Sr. Cette relation entre les deux éléments est donc plutôt le fruit de comportements chimiques semblables. Cette relation

fig. 18 : Correlation entre éléments dans les pluies et les neiges.





est par ailleurs notée dans d'autres domaines (Jacks 1989) et nous aurons l'occasion de la retrouver plus loin.

Plusieurs auteurs signalent des corrélations entre Ca et Mg dans les pluies (Aschan 1991). En ce qui concerne les sites étudiés, nous n'avons pas rencontrés cette corrélation. Les niveaux de Mg étant très bas, cette absence de relation peut être due aux erreurs de mesures sur Mg. Il est aussi possible que la relation Ca-Mg n'existe que sur les sites pour lesquels les apports atmosphériques sont fortement enrichis pour ces éléments.

*En résumé, les sites équipés sont soumis à de faibles pollution puisque les niveaux de concentration des éléments sont souvent inférieurs à ceux présents sur les sites peu pollués de Suède ou d'Allemagne.*

*Les concentrations en Mg, Cl et Na sont dues aux spray marins et en sont pas ou peu sujets à pollutions. Le calcul des facteurs d'enrichissement suggère que Rb, Cr, Fe, Ni, Si et V proviennent principalement de l'érosion éolienne. Les apports de SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> sont semblables sur tous les sites et correspondent à des niveaux de pollution de zones rurales, ces apports sont plus faibles dans les neiges que dans les pluies. Les concentrations de ces éléments dans les pluies augmentent au printemps.*

*Ca, Sr et Ba semblent enrichis sur les sites d'altitude entourés de grandes portions de roche à nu. Ca et Sr présentent néanmoins une certaine corrélation sur tous les sites.*

*Cu, Zn et Pb présentent des niveaux de concentration faibles par rapport à d'autres sites d'Europe mais les niveaux restent fortement supérieurs aux concentrations présentes aux pôles. Ces trois éléments sont sujet à des pollutions spécifiques sur les sites de ARG et Sarve, peut-être en raison d'industries présentes dans les vallées. Ces trois mêmes éléments et Cr montrent aussi une augmentation de concentration lors de la fin de l'hiver 90-91, dont nous n'avons pu trouver l'origine.*

*Le Bore est peu concentré sur les sites d'altitude contrairement aux sites rapprochés d'habitations qui présentent un important enrichissement par rapport aux niveaux présents dans l'eau de mer. Le Bore est généralement associé à de nombreuses activités humaines.*

*Les éléments libérés par l'homme dans l'atmosphère depuis quelques décennies à de fortes concentrations sont SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, Cu, Zn, Pb et B.*

## **2.) RELATION ENTRE COMPOSITION DES PLUIES ET DES PLUVIO-LESSIVATS:**

---

Au cours de ce paragraphe, nous nous proposons d'examiner la modification de la composition chimique de l'eau lors de son passage à travers le couvert forestier. Nous nommerons "pluie" l'eau avant passage sous le couvert forestier et "pluvio-lessivat" l'eau qui a traversé le couvert. Le feuillage agit sur la composition de l'eau de plusieurs façons, directes ou indirectes:

- Une partie de l'eau est stockée sur les aiguilles ou les feuilles et est ensuite évaporée, ce phénomène est appelé interception. La pluie suivante sera ainsi enrichie des éléments restés sur le feuillage (Veen et Dolman 1989). L'interception a donc une action indirecte sur les concentrations d'éléments dans les pluvio-lessivats par évaporation.

- La rugosité du couvert, la surface considérable des aiguilles et le ralentissement de l'air sous le couvert forestier entraînent l'adsorption sur les aiguilles de substances présentes dans l'air sous forme particulaire ou gazeuse; ces accumulations sont nommée dépôts secs ou

occultes (Ivens et al. 1989). Sur les site pollués ces dépôts peuvent composer la majorité du dépôt total (Godt 1986). Ces éléments seront repris par les solutions en contact avec les aiguilles.

- Absorption d'éléments d'origine atmosphérique déposés sur les aiguilles par les arbres

- Lessivage de produits récrétés (libérés) par les feuilles ou les aiguilles naturellement ou sous l'action des dépôts atmosphériques (Tukey 1957). La récrétion est l'action de solutions qui entraînent le départ de substances de la feuille, ces substances étant remplacées dans la feuille par la suite.

Les deux derniers points sont soumis aux équilibres chimiques advenant dans la fine couche d'eau présente à la surface des aiguilles (Hoffmann et al. 1980).

La comparaison des pluies et des pluvio-lessivats ont été effectuées sur les flux afin d'éliminer l'effet de l'interception. Dans un premier temps, nous déterminons l'enrichissement ou la rétention d'élément sur le couvert, dans un deuxième temps, nous analysons la composition des pluvio-lessivats afin de préciser l'origine de chacun des éléments présents.

## 2.1 - Modification des flux d'éléments lors du passage sous frondaison:

Si l'on considère l'ensemble du feuillage comme une boîte noire, le rapport entre flux entrants et sortants définit une capacité de rétention ou de libération des éléments.

Sur le site du Jura (JUR), nous disposons de 22 campagnes de mesure comprenant des données de pluie et de pluvio-lessivats, étalées sur 20 mois. Sur le site de Lutry (LRY), nous disposons de 12 campagnes étalées sur 7 mois avec les deux types d'information. Aussi les données ne seront pas totalement comparables entre les deux sites, puisque les périodes de mesures n'ont pas la même longueur. Néanmoins, nous avons rassemblé ci-dessous les flux moyen exprimés en Kg / ha / an pour les majeurs et en g / ha /an pour les traces.

	Ca	Si	Mg	K	Cl	N-NO <sub>3</sub>	Na	S-SO <sub>4</sub>
jHC	4.81	6.81	0.12	1.58	4.99	4	1.92	6
jSC	7.81	0.61	0.84	10.5	9.09	7.27	3.01	7
lHC	9.01	5.89	0.1	1.14	3.77	5.26	0.66	8.4
lSC	14.3	2.17	1.66	17.4	9.81	18.3	1.56	16.8
rJUR	1.63	0.09	6.97	6.66	1.82	1.75	1.56	1.16
rLRY	1.59	0.37	17.3	15.3	2.6	3.48	2.38	2

NB: les flux sont en kg/ha/an. r: rapport Sc (sous couvert)/Hc (hors couvert). j:Jura, l:LRY.

	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
jHC	98.3	4.02	8.48	62	49.2	3.09	53.2	322	6.13	5.93	13.8	55.7
jSC	64.2	4.35	0.95	31.4	153	3.32	11.6	144	66.7	8.34	52.9	13.9
lHC	125	5.65	1.19	155	129	7.97	26.2	242	1.94	25.2	24.7	26
lSC	104	12.7	1.59	115	1309	4.9	57.8	247	102	34.3	52.9	33.6
rJUR	0.65	1.08	0.11	0.51	3.12	1.08	0.22	0.45	10.9	1.41	3.84	0.25
rLRY	0.83	2.25	1.34	0.74	10.1	0.61	2.21	1.02	52.9	1.36	2.14	1.29

NB: les flux sont en g/ha/an. r: rapport Sc (sous couvert)/Hc (hors couvert). j:Jura, l:LRY.

Nous pouvons séparer les éléments en quatre groupes:

1. Les éléments fortement enrichis: Mg, K, Mn et Rb dont les rapports de flux entrant sur flux sortant (Rf) sont toujours supérieurs à 3 sur les deux sites.
2. Les éléments retenus par le feuillage: Si, B et Fe qui présentent des rapports inférieurs à un.
3. Les éléments légèrement enrichis: Rf variant de 1,2 à 3,8: Cl, Na, SO<sub>4</sub>, Ca, Sr, Ba.
4. Les éléments plus ou moins conservatifs lors de leur passage à travers le feuillage: V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb.

NO<sub>3</sub> est hors de ces groupes car il est relativement conservé à Jura et fortement enrichi à Lutry. Mis à part Ba et Ni, tous les éléments présentent, à Lutry des rapports égaux ou supérieurs à ceux de présents sur Jura.

Pour compléter cette analyse, nous avons calculé les coefficients de corrélation concernant les relations entre concentrations hors et sous-couvert pour tous les éléments. La présence d'un coefficient de corrélation proche de un montre que l'augmentation des flux dans le couvert est proportionnelle aux flux dans les pluies. Les coefficients de corrélations sont tous très bas, mis à part celui de Na et de Cl.

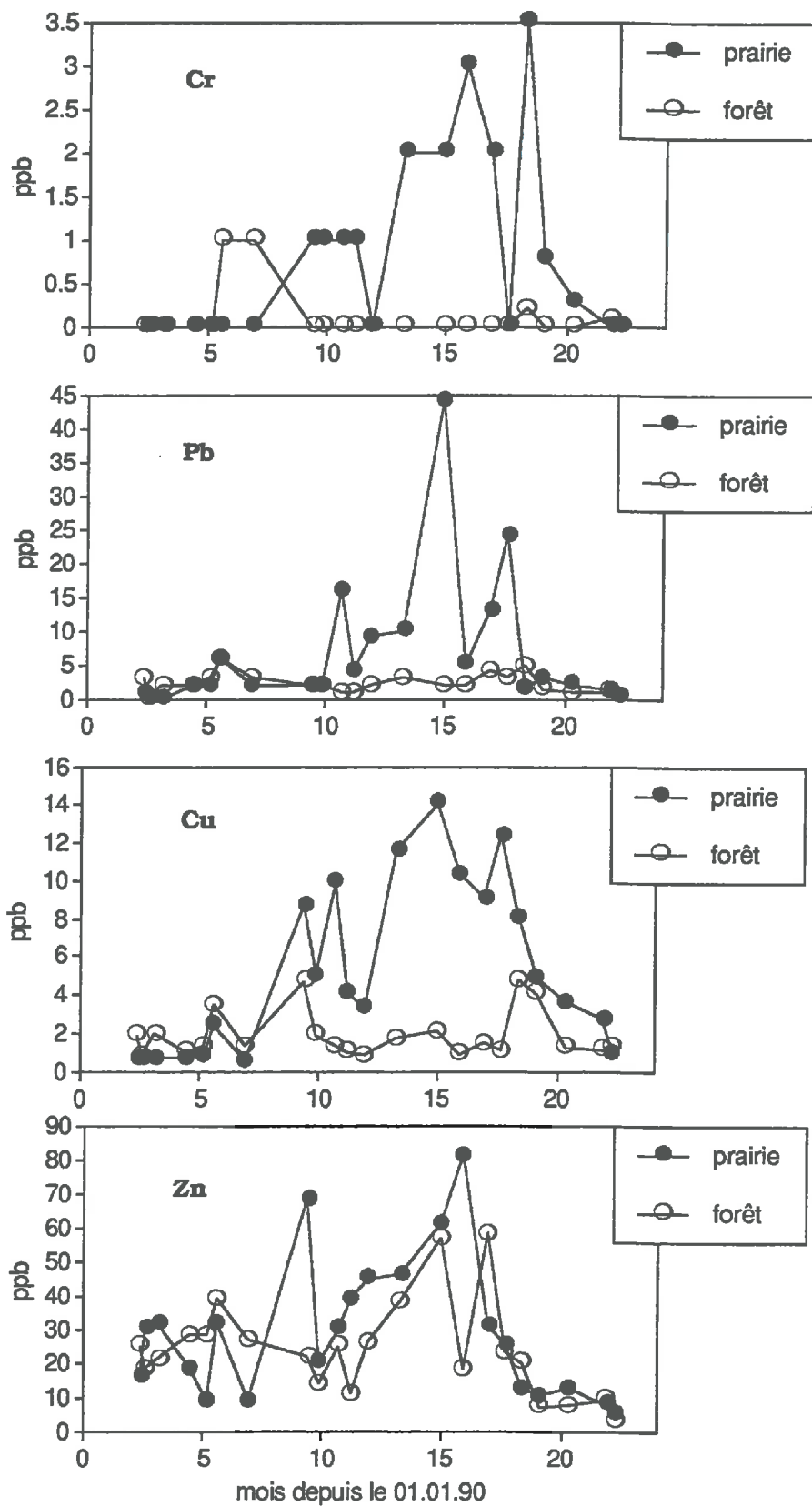
Quelles informations peut-on retirer de ce calcul de degrés moyen d'enrichissement?

### *Les éléments fortement enrichis (Mg, K, Mn, Rb):*

De nombreuses études citent de forts enrichissement de K, Mn et Mg lors du passage sous frondaison (Hofken 1986). De plus ces éléments sont présents en concentrations importantes dans le végétal (Osonubi et al. 1988) et leur concentration augmente au cours du temps à la surface de rameaux protégés des dépôts secs (Godt et al. 1986). Ces éléments sont donc liés au fonctionnement intrinsèque du végétal.

Ces éléments présentent des degrés d'enrichissement 2 à 5 fois plus importants sur le site de Lutry que sur Jura. Or la productivité du végétal sur les deux sites est totalement différente: à Lutry, la productivité est de 10 à 14 m<sup>3</sup>/ha alors que sur Jura la production est minime: de l'ordre de quelques m<sup>3</sup>/ha car la forêt est à la limite maximale en altitude et le sol est très peu profond. Des différences physiologiques pourraient jouer un rôle sur les degrés d'enrichissements de K, Mn et Mg.

**fig. 19: Evolution des concentrations de Cr, Pb, Cu, Zn hors et sous couvert à JUR.**



*Les éléments retenus ou relativement invariants (Si, Fe, B, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb):*

Les éléments retenus par la végétation sont Si, B et Fe. B et Fe sont des micronutriments et pourraient donc être absorbés activement par la végétation. Nous avons trouvé très peu de références concernant ces éléments sur des sites peu pollués.

Les éléments dont les flux sont plus ou moins conservés lors du passage sous frondaison sont principalement des métaux lourds, les valeurs de Rf pour ces éléments sont proches de 1 à Lutry et sont beaucoup plus faibles sur Jura. Or nous avons signalé dans le chapitre précédent que les concentrations de Cr, Cu, Zn et Pb augmentaient vers la fin de l'hiver 90-91. Sur la fig.19 sont représentées les concentrations de ces éléments hors et sous-couvert sur le site Jura. Avant et après la période considérée, les concentrations dans les pluies et les pluvio-lessivats sont tout à fait semblables, par contre lors de l'augmentation des concentrations, seules les concentrations en Zn augmentent sous couvert alors que celles de Cu et Pb restent semblables aux valeurs précédentes. Il s'agit donc d'une forte accumulation passagère de Pb et Cu sur le feuillage. Il est établi que Pb et Cu ont une affinité pour la matière organique beaucoup plus forte que Zn (*Kabata-Pendias 1985*), ceci pourrait justifier cette différence de comportement.

Notons que l'augmentation de concentration des métaux lourds dans les précipitations totales, n'est pas accompagnée d'augmentation de concentration de certains majeurs alors que plusieurs études signalent ce genre de phénomène lors de l'arrivée de masses d'air polluées (*Colin et al. 1989*).

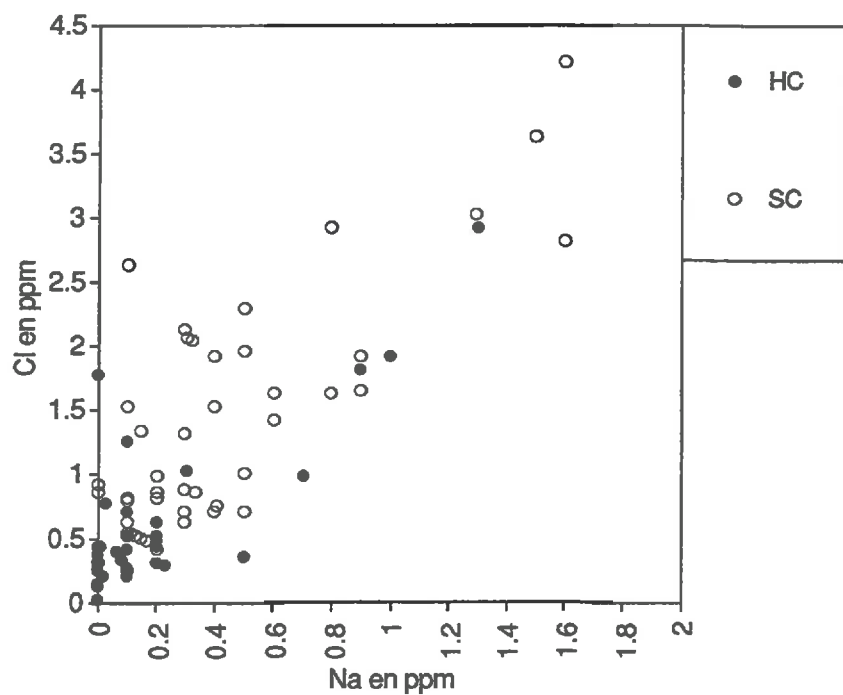
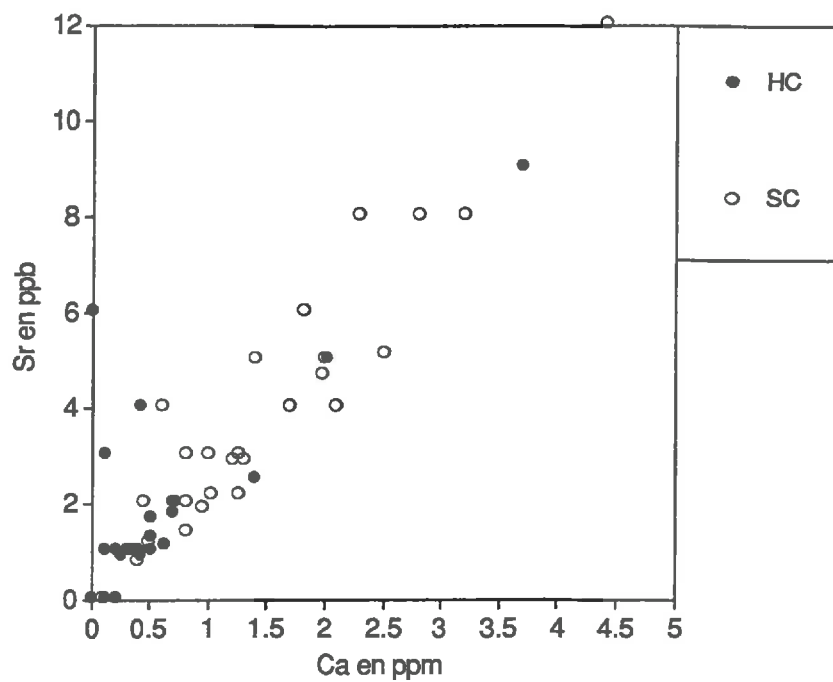
Ainsi en dehors de cette période de pollution spécifique, les métaux lourds présentent des degrés d'enrichissement de l'ordre de 1 et sont donc proches de ceux calculés sur Lutry. Or dans la bibliographie, plusieurs auteurs citent des valeurs d'enrichissement importantes pour les métaux lourds: 2 à 8 pour Cu (*Gietl 1986, Brechtel et al. 1986*), jusqu'à 30 pour Zn (*Brechtel 1986*), mais ceci sur des régions qui sont plus polluées que nos sites. De plus *Godt (1986)* montre clairement que les rameaux exposés à de forts niveaux de pollutions sont recouverts de dépôts importants de métaux lourds (Zn, Cu, Pb). Or nous avons déjà vu que les concentrations dans les pluies sur les sites étudiés étaient faibles par rapport à d'autres régions d'Europe. La faible pollution des sites est à notre avis la raison du faible enrichissement des dépôts secs en ces éléments et donc du peu d'enrichissement en ces métaux sous forêt. *Turner (1985)* constate un degré d'enrichissement similaire pour Pb, sur un site peu pollué.

*Les éléments légèrement enrichis (Na, Cl, Ca, Sr, SO<sub>4</sub>, Ba):*

Na et Cl présentent les mêmes facteurs d'enrichissement sur chacun des sites, de plus les concentrations avant et après passage sous couvert sont fortement corrélées sur le site Jura ( $r^2 = .81$  et  $.7$ ). Les facteurs de corrélations plus faibles sur le site de Lutry sont peut-être dues au faible nombre de campagnes. Aussi le surplus de Na et Cl additionné lors du passage à travers le feuillage varie proportionnellement au flux apporté par la pluie. Ceci nous amène à supposer que l'enrichissement de ces deux éléments est dû au dépôts secs et que pour ces éléments, la composition de ces dépôts est semblable à celle de la pluie. Ceci est appuyé par le fait que la corrélation entre Na et Cl existante dans la pluie est conservée dans les pluvio-lessivats (cf. fig.20). Ainsi en ce qui concerne Na les dépôts secs correspondent à environ 1 kg/ha/an, pour Cl, ces dépôts s'élèvent à 4 à 5 kg/ha/an.

Les facteurs d'enrichissement de Ca et Sr sont égaux sur les deux stations et sont semblables à ceux de Na sur Jura. Par contre il n'existe pas de corrélation entre les

**Fig. 20 : Correlations entre éléments avant et après leur passage sous frondaison.**



NB: HC signifie Hors couvert et SC sous couvert

concentrations hors et sous couvert. Même si l'on suppose que ces éléments proviennent en majorité des dépôts secs, leurs concentrations sont donc remaniées lors du passage sous frondaison.

Afin de préciser le rôle des dépôts secs, nous avons effectué un calcul de dépôts en appliquant l'hypothèse d'Ulrich (1985) développée par Bredemeier (1988) qui considère que les éléments sont déposés sur les rameaux selon les mêmes rapports de concentrations que dans les pluies, l'élément de référence étant Na. Sur Jura, les rapports d'enrichissement de Ca et de Na étant les mêmes, Ca serait entièrement dû au dépôt sec avec un dépôt de 3 kg/ha/an. A Lutry le même calcul nous conduit à 12 kg/ha/an de dépôts secs alors que seuls 5,3 kg se retrouvent dans les pluvio-lessivats, ainsi 6,7 kg/ha/an seraient absorbés par la végétation.

En ce qui concerne Sr, le raisonnement est le même puisque la corrélation existant entre les deux éléments dans la pluie est présente dans les pluvio-lessivats, les deux éléments ont le même comportement. Ces résultats sont contraires à ceux de Gosz (1989) et Graustein (1983) montrant l'existence de la récrétion de Sr par les conifères et de Scherbatskoy (1983), montrant l'existence de récrétion de Ca.

Néanmoins, on peut se demander si ce type de calcul est justifié car Grosch (1986) montre que les éléments contenus dans les particules se déposant sous forêt varient avec la taille de celles-ci. Ainsi les particules contenant Ca auraient plus facilement tendance à se déposer que celles contenant Na. L'assimilation du comportement de Ca à celui de Na paraît donc assez audacieuse. De plus les corrélations entre les concentrations hors et sous couvert, indicatrices de l'origine typiquement dépôts secs des éléments, n'existent que pour Na et Cl et non pour les autres éléments.

Le baryum montre un comportement intéressant puisque le degré d'enrichissement à Jura est nettement supérieur à celui présent à Lutry. Par contre les flux de cet élément dans les pluvio-lessivats sont égaux sur les deux stations, ainsi la différence de degré d'enrichissement est due à une différence de concentration dans les eaux de pluie.

Ce phénomène de régulation des concentrations sous le couvert forestier semble jouer un rôle important en ce qui concerne différents éléments. Aussi nous allons décrire la composition des pluvio-lessivats en tant que tels et non par simple comparaison avec les pluies.

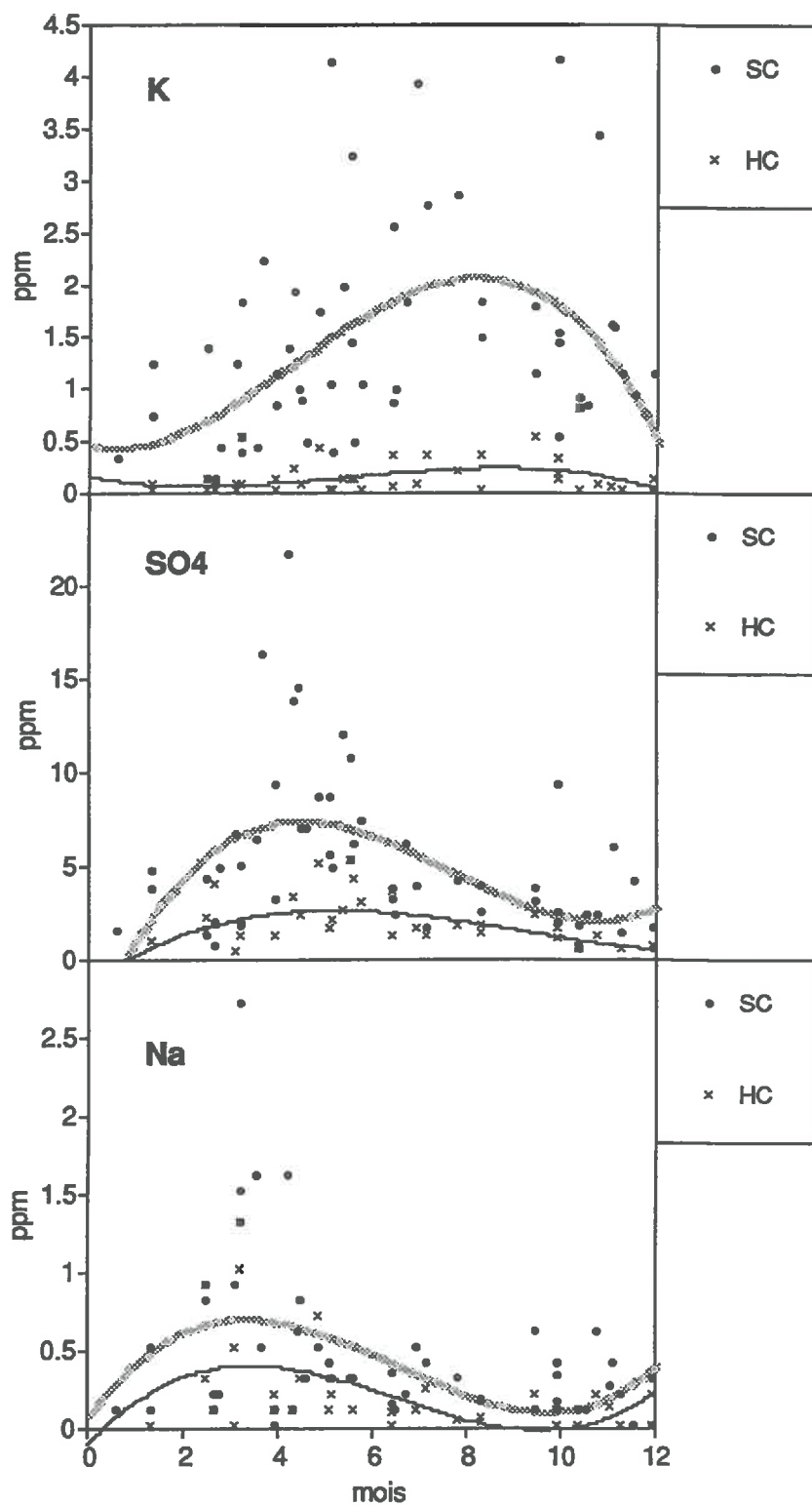
## 2.2 - Composition des pluvio-lessivats:

### Analyse des résultats:

Nous disposons de 55 échantillons de pluvio-lessivats provenant des stations de Lutry et Jura qui sont différentes en ce qui concerne l'altitude, le peuplement, le climat. Les concentrations moyennes des éléments majeurs sont les suivantes (présentées en  $\mu\text{eq/l}$  en raison de l'importance des équilibres chimiques dans l'étude des pluvio-lessivats):

	H	Ca	Si	Mg	K	Cl	N-NO <sub>3</sub>	Na	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>
ppm	.04	1.46	.12	.18	1.37	1.3	1.5	.44	5.1	1
$\mu\text{eq/l}$	37	73	17	15	35	37	24	19	106	57

**Fig. 21 : Evolution temporelle des concentrations de K, SO4 et Na dans les pluvio-lessivats.**



NB: Les courbes figurées sont obtenues par des polynômes d'ordre 3, HC: Hors couvert, Sc Sous couvert.



Les solutions sont donc peu concentrées (200 à 300  $\mu\text{eq/l}$  de cations). Les anions sont nettement dominés par  $\text{SO}_4$  qui représente les deux-tiers des anions. Parmi les cations Ca et  $\text{NH}_4$  forment plus de la moitié de la charge suivis par H et K. La balance en faveur des cations est due à la présence de molécules organiques dissociées (Brown 1991) et aux erreurs de mesures importantes en valeur relative lorsqu'on est en bas de gamme. Signalons que les valeurs de concentrations de protons et d'espèces azotées sont sujettes à caution en raison du temps entre deux prélèvements (Liechty 1991).

Pour analyser les relations entre éléments nous avons choisi de faire une Analyse en Composante Principale ou ACP en première approche à cause du nombre important d'éléments analysés. Une ACP permet de dégager les axes "majeurs" ou axes factoriels du nuage de données à n dimensions (n étant le nombre d'éléments analysés dans notre cas). Le but de l'ACP est de diminuer le nombre de variables en fonctions des relations existant entre celles-ci, ceci afin d'exprimer le plus simplement possible la composition de nombreux échantillons. Dans notre analyse, les trois facteurs principaux sont indépendants et expriment plus de 80% de la variance, ils nous suffiront donc pour définir notre nuage de points. Ces facteurs sont liés aux éléments suivants:

- F1: 54% de la variance est liée à  $\text{SO}_4$ , Ca, Sr, Mg, Zn, Ni,  $\text{NO}_3$ , Pb et de façon moins nette à Mn, Ba, V, soit une grosse partie des éléments.
- F2 est lié à K, Rb et dans une moindre mesure à B et Cu, il représente 18 % de la variance.
- F3 est lié à Na et Cl et constitue 8 % de la variance.

Les concentrations en Fe et Si ne sont proches d'aucun des facteurs précédents. La représentation en fonction de facteurs de l'ACP est souvent un peu lourde, de plus la constitution de la population considérée montre que certains éléments sont très proches des facteurs cités: ce sont  $\text{SO}_4$  pour F1, K pour F2 et Na pour F3. Nous représenterons donc les concentrations des éléments liés à chaque facteurs en fonction de l'élément représentatif du dit facteur.

Sur la fig.21, nous avons représenté l'évolution temporelle de K,  $\text{SO}_4$ , Na dans les pluies et les pluvio-lessivats. Ces évolutions ont été ajustées par des polynômes de degré trois afin de détecter le maximum de concentration. Na montre une évolution semblable dans les deux milieux avec un maximum en Avril. Les concentrations de  $\text{SO}_4$  présentent un maximum en Mai et celles de K un maximum en Août Septembre dans les pluvio-lessivats alors qu'il n'existe pas d'évolution saisonnière dans les pluies.

### *Interprétation:*

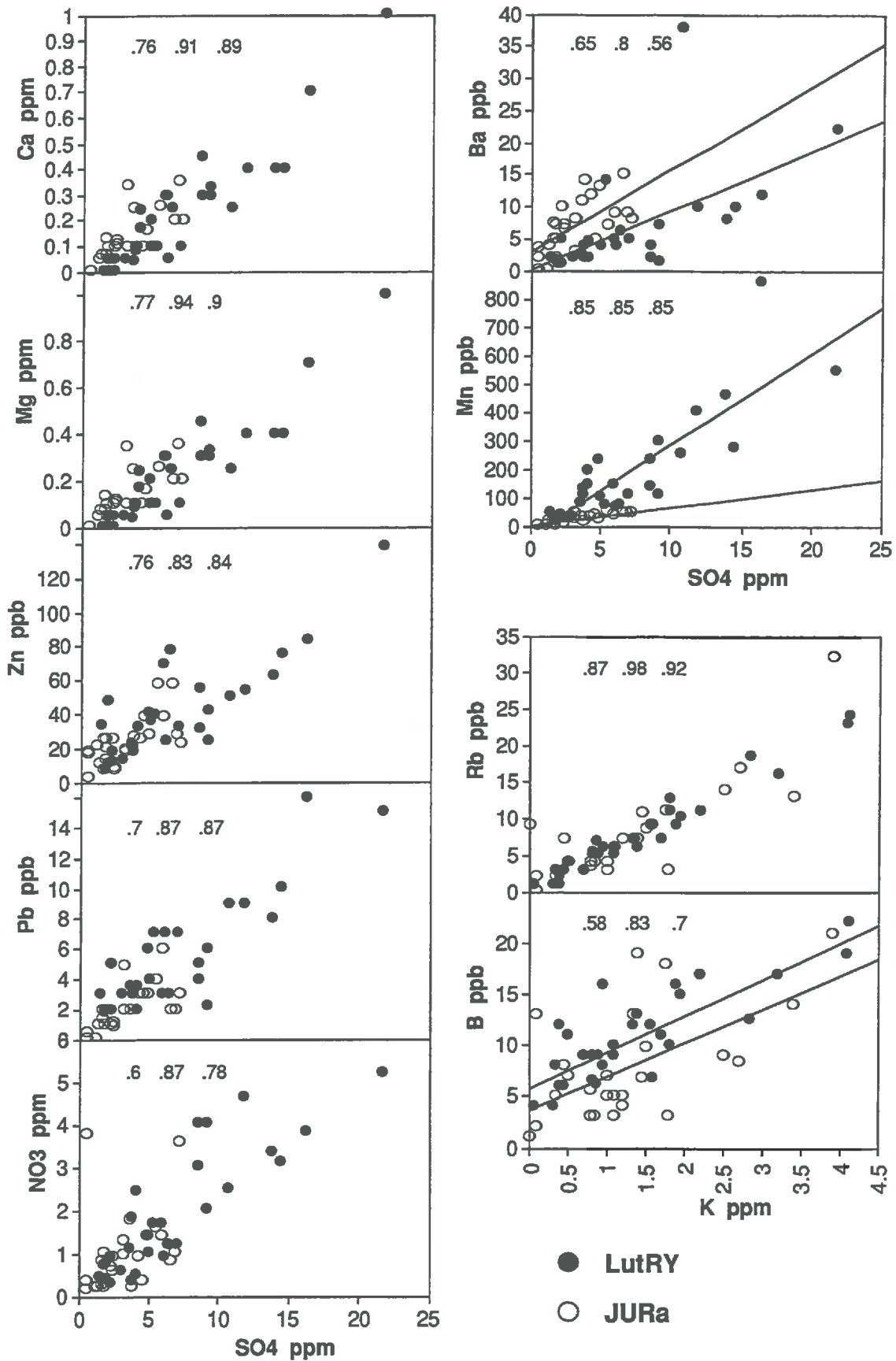
Ces analyses nous conduisent à plusieurs remarques:

- Les trois groupes d'éléments correspondent à des comportements différents dont nous avons déjà identifiés certaines particularités dans le paragraphe précédent: K est fortement enrichi, Na et Cl sont moyennement enrichis et leur concentrations dans les pluvio-lessivats sont liées à celles des pluies. Le groupe d'éléments liés à  $\text{SO}_4$  présente des comportements variables.

- Les évolutions temporelles de Na proviennent des pluies, ce phénomène existant, de manière moins nette en ce qui concerne Cl. Les évolutions temporelles de K sont nettement induites par la physiologie de la végétation (Tukey 1957). Les maxima de concentration lors de périodes différentes contribuent à la différenciation des trois facteurs de l'ACP et à leur faible intercorrélation.

**Fig. 22 : Correlation entre concentrations des éléments dans les pluvio-lessivats de JUR et LRY.**

NB: sont figurés pour chaque cadre les coefficients de corrélation (r) pour JUR, pour LRY et pour les 2 réunis



- Les éléments du groupe lié à  $\text{SO}_4$  sont tous bivalents, mis à part  $\text{NO}_3$ . K, Rb, Na et Cl sont monovalents et les éléments non inclus dans les facteurs de l'ACP sont tri ou tétravalents.

Toutes ces remarques suggèrent que la différenciation entre les éléments par l'approche de type ACP est significative. De plus cette différenciation est liée à deux critères importants: les caractéristiques chimiques des éléments et l'évolution temporelle des concentrations.

Nous ne reviendrons pas sur Na et Cl qui sont uniquement d'origine atmosphérique ni sur K et Rb qui sont typiquement produits par la végétation, mais nous allons nous intéresser au groupe important des éléments reliés à  $\text{SO}_4$ . Sur la fig.22, nous avons représenté les relations existantes dans les deux groupes d'éléments liés à  $\text{SO}_4$ , ceci en différenciant les deux sites Jura et LRY. Il apparaît très clairement que les corrélations entre éléments sont nettes et que pour la plupart des éléments, ces relations sont les mêmes sur les deux sites.

Or nous avons affaire à deux sites différents tant au niveau de la composition des pluies que de celle des sols: par exemple dans les pluies de Jura, le rapport  $\text{SO}_4/\text{Mg}$  est égal 70 alors que ce même rapport est de 17 à Lutry et ce rapport devient équivalent dans les pluvio-lessivats des deux stations. De même, les concentrations de Ca dans les solutions de sol de Jura sont de 47 ppm en moyenne alors qu'elles sont de 2 à 3 ppm à LRY. Dans les pluvio-lessivats, la concentration moyenne en Ca est de 1,1 ppm et de 1,8 ppm à Lutry et sur les deux sites on a une corrélation nette et de même pente entre Ca et  $\text{SO}_4$ .

Ainsi sur deux sites présentant des apports atmosphériques et des sols différents, les concentrations dans les pluvio-lessivats sont similaires et les éléments présentent de fortes relations entre eux.

Comment expliquer par exemple que Mg et Mn, étant 3 à 6 fois plus enrichis que Ca lors de leur passage sous frondaison, suivent les mêmes évolutions que Ca dans les pluvio-lessivats? Si l'on essaie d'expliquer ce phénomène uniquement par l'intervention des dépôts secs ceci impose des rapports entre éléments dans les dépôts secs constants tout au long de l'année, soit une composition de ceux-ci totalement indépendante des pluies. Ces hypothèses sont très contraignantes et n'ont jamais été vérifiées lors de l'expérimentation. Au contraire Grosch (1986) montre que Ca et Mg sont contenus dans les mêmes particules de dépôts secs.

D'autre part les éléments ne peuvent pas être tous d'origine biologique puisque certains éléments, Zn par exemple, présentent les mêmes flux dans les pluies et les pluvio-lessivats, montrant l'absence de récrétion.

Ainsi sur les sites étudiés, les phénomènes de dépôts secs et de récrétion décrits dans de nombreuses études sont bien présents. Le passage de tous les éléments par la surface des aiguilles entraîne la présence de corrélations entre des éléments d'origine différente. Si l'on considère en première approximation la composition des pluvio-lessivats comme semblable à celle de l'eau présente à la surface des aiguilles, les rapports de concentrations entre éléments bivalents à la surface des aiguilles sont donc constants au cours du temps. Ainsi les arrivées par les pluies et les dépôts secs sont compensées par un phénomène de récrétion ou d'absorption dont le résultat est le maintien de certains équilibres à la surface des aiguilles.

Le fait que les concentrations dans les pluvio-lessivats de Lutry soient plus élevées que celles de Jura est dû, pour de nombreux éléments, aux apports de  $\text{SO}_4$  plus élevés sur ce site, autant dans la pluie que dans les dépôts secs. On pourrait schématiser le fonctionnement de l'interface comme ceci: *les apports de l'anion  $\text{SO}_4$  règlent le niveau moyen de concentrations à la surface des aiguilles alors que le végétal règle l'équilibre entre les ions.* En conséquence, le

type de suivi que nous menons ne permet pas de différencier précisément la part des flux d'éléments d'origine atmosphérique de la part biologique.

Mn et Ba présentent des comportements un peu originaux: pour un même niveau de  $SO_4$  dans les pluvio-lessivats les concentrations en Mn sont nettement plus élevées sur sol acide que sur sol calcaire, alors que c'est l'inverse - de façon moins nette - pour Ba. Le rôle du sol est peut-être prépondérant en ce qui concerne Mn puisque les concentrations dans les solutions de sol de Lutry sont plus de 100 fois supérieures à celles de Jura . N'oublions pas que Mn est un élément majeur dans la physiologie des arbres (*Hofken* 1986). La différence de concentrations en Ba dans les pluvio-lessivats pourraient aussi être due aux différences de concentrations dans les solutions de sol puisque celles de Jura sont 4 fois plus élevées qu'à LRY.

### conclusion:

Le rapprochement net de la composition des pluvio-lessivats entre deux sites si différents souligne la prépondérance du fonctionnement biologique sur les sites peu pollués. S'il en était besoin, la même droite de corrélation entre K et Rb sur les deux sites confirme cette importance du végétal. Les calculs effectués à partir de Na comme référence ne peuvent donc être considérés comme fiables mais restent néanmoins le seul outil à notre disposition et nous permet de faire les remarques suivantes:

Sur des sites peu pollués de suisse romande:

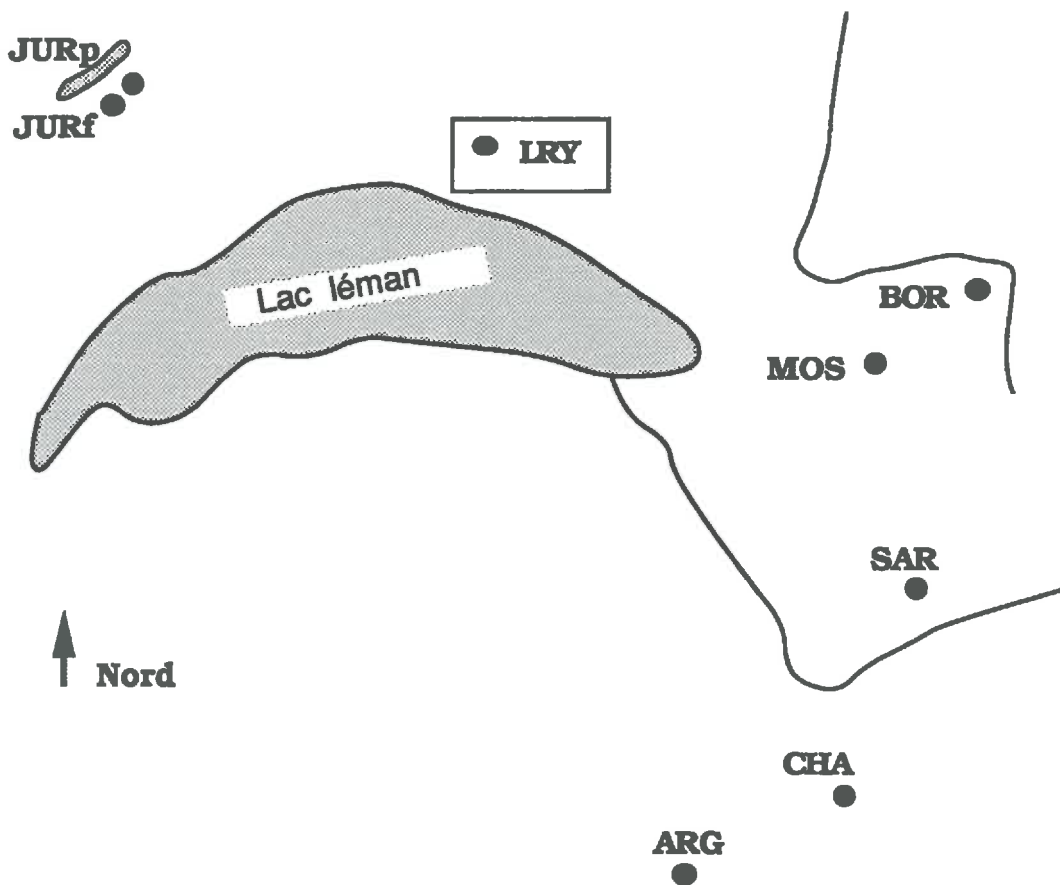
- les concentrations en K et Rb sont quasiment uniquement dues au végétal qui recycle 9 à 16 kg/ha/an de Potassium et de 60 à 100 g/ha/an de Rb .
- Na et Cl sont enrichis dans les pluvio-lessivats par les dépôts secs qui représentent environ 70 à 150% des apports atmosphériques selon les sites. ces degré d'enrichissement sont très semblables pour les deux éléments sur chacun des sites.
- Une partie des flux de Si, Fe et Ba sont interceptés par le feuillage.
- Les autres éléments: Ca, Mg,  $NO_3$  , V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Ba et  $SO_4$  sont sujets à déposition et récrétion par les arbres mais leur concentration est déterminée par l'état chimique de la surface des aiguilles et il devient impossible de différencier la part atmosphérique de la part biologique. Les métaux lourds ne sont pas enrichis dans les pluvio-lessivats. Ca et Sr sont enrichis dans les mêmes rapports. Ba semble légèrement plus enrichi que ces derniers. Mg et Mn sont certainement soumis au phénomène de récrétion par les arbres qui représente environ 0,5 à 1,1 kg/ha/an pour Mg et 0,07 à 1,1 kg/ha/an de Mn . Le site sur sol acide présente des concentrations nettement plus élevées que le site calcaire liés aux apports plus importants de  $SO_4$  .

**Quatrième PARTIE.**

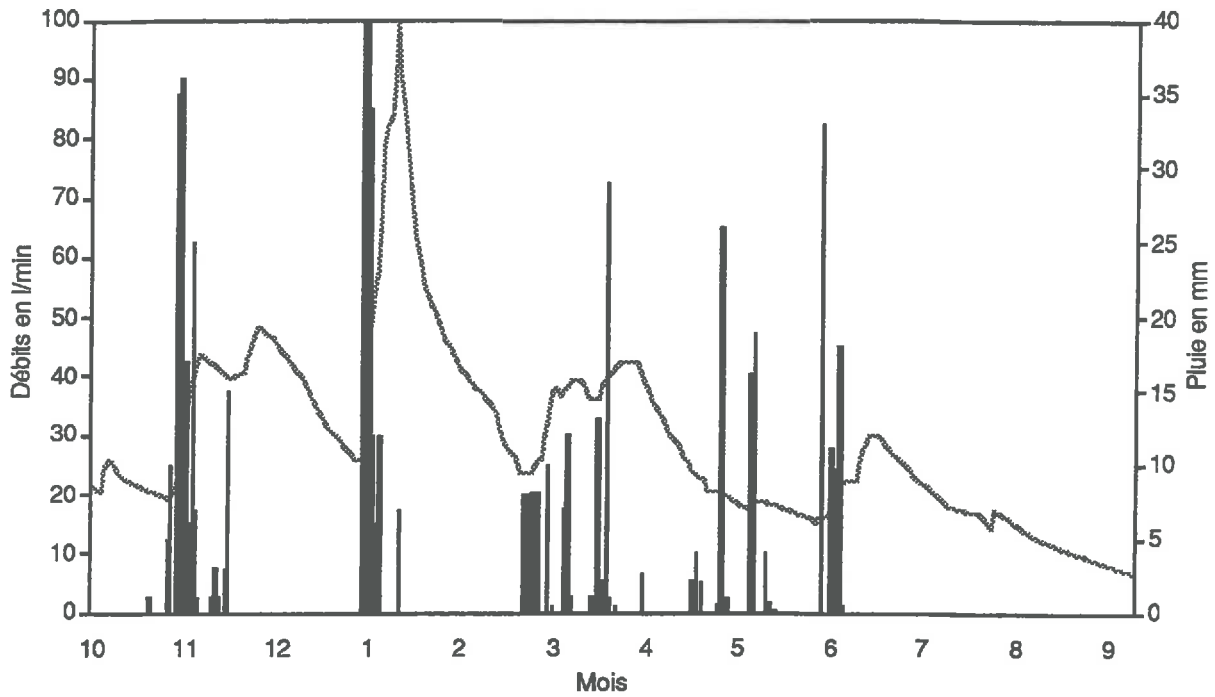
**DYNAMIQUE DES ELEMENTS DANS  
QUELQUES STATIONS  
SOL-VEGETATION CONTRASTEES**

## CHAPITRE I.

# DYNAMIQUE DES IONS SUR UN SOL BRUN: LE SITE DE LUTRY

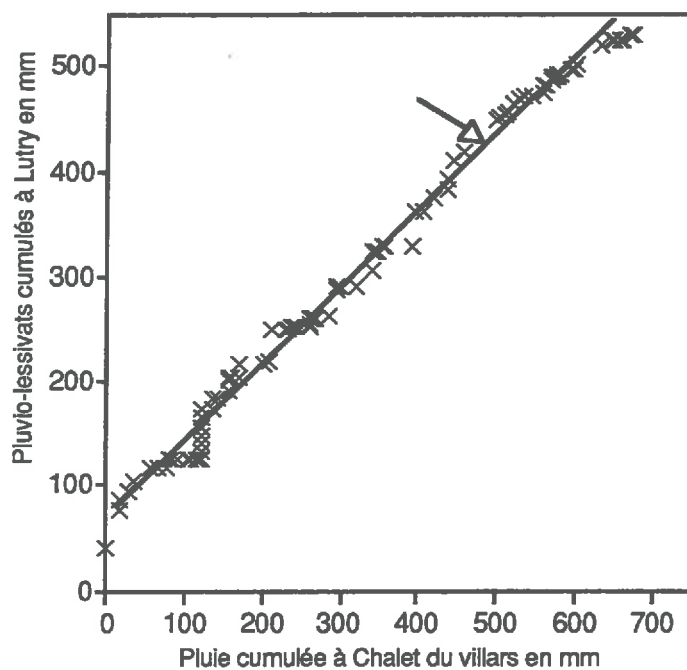


**Figure 23 : Relations entre le débit à la source et la pluviométrie sur la station de lutry**



**Figure 24 : Relation entre la pluviométrie mesurée à LRY et les données de la station météorologique la plus proche**

droite de pente 1:1



Parmi tous les sites, celui de Lutry (LRY) est le site qui présente le plus de possibilités de quantification des flux à travers l'écosystèmes. En effet, contrairement aux sites de montagne, le bassin d'alimentation est réduit (2,5 ha env.), il y a peu d'apports atmosphériques sous forme de neige et les débits à l'exutoire sont suivis manière précise. Grâce à la présence de forêt et d'une clairière sur ce site nous avons pu étudier le rôle de la forêt sur la composition des apports atmosphériques. Ce site réuni donc a priori la plupart des hypothèses de travail que nous avons énoncé en introduction générale.

Néanmoins, le sol de texture limono-sableuse induit des difficultés à cause de l'écoulement d'une majorité de l'eau de drainage sous forme capillaire. Afin de prélever les solutions de sol nous avons dû équiper cette station de bougies poreuses. Cet équipement est assez lourd et implique une fréquence de prélèvement accrue sur cette station. Afin de rentabiliser cet effort, nous avons mis en place un dispositif permettant de quantifier précisément les flux d'eau et de solutés dans la zone non saturée

Ce site est donc le mieux équipé et le mieux suivi du réseau. Dans ce chapitre nous avons réservé une place importante à l'étude des transferts d'eau en zone non saturée en raison de l'intérêt général de cette question mais aussi simplement parcequ'il est inutile de mesurer des concentrations d'éléments si celles-ci correspondent à de l'eau qui n'est pas en mouvement. Nous exposons les transferts hydriques en premier lieu, la deuxième partie étant consacrée aux relations entre sols et solutions de sol.

## **1.) DETERMINATION DES TERMES DU BILAN HYDRIQUE:**

Le site de Lutry (LRY) est situé à 900 m d'altitude dans le Jorat, à 10 km de Lausanne. Le bassin est petit (2,5 ha), homogène, forestier: c'est une pessière bien entretenue de 80 ans en moyenne.

Le sol est un sol brun acide profond de texture limono-sableuse (cf. Ann.2) développé sur molasse Burdigalienne, couverture représentant une grande partie du plateau suisse. Le site que nous avons installé est situé sur une position moyenne dans le bassin (cf. Ann.1).

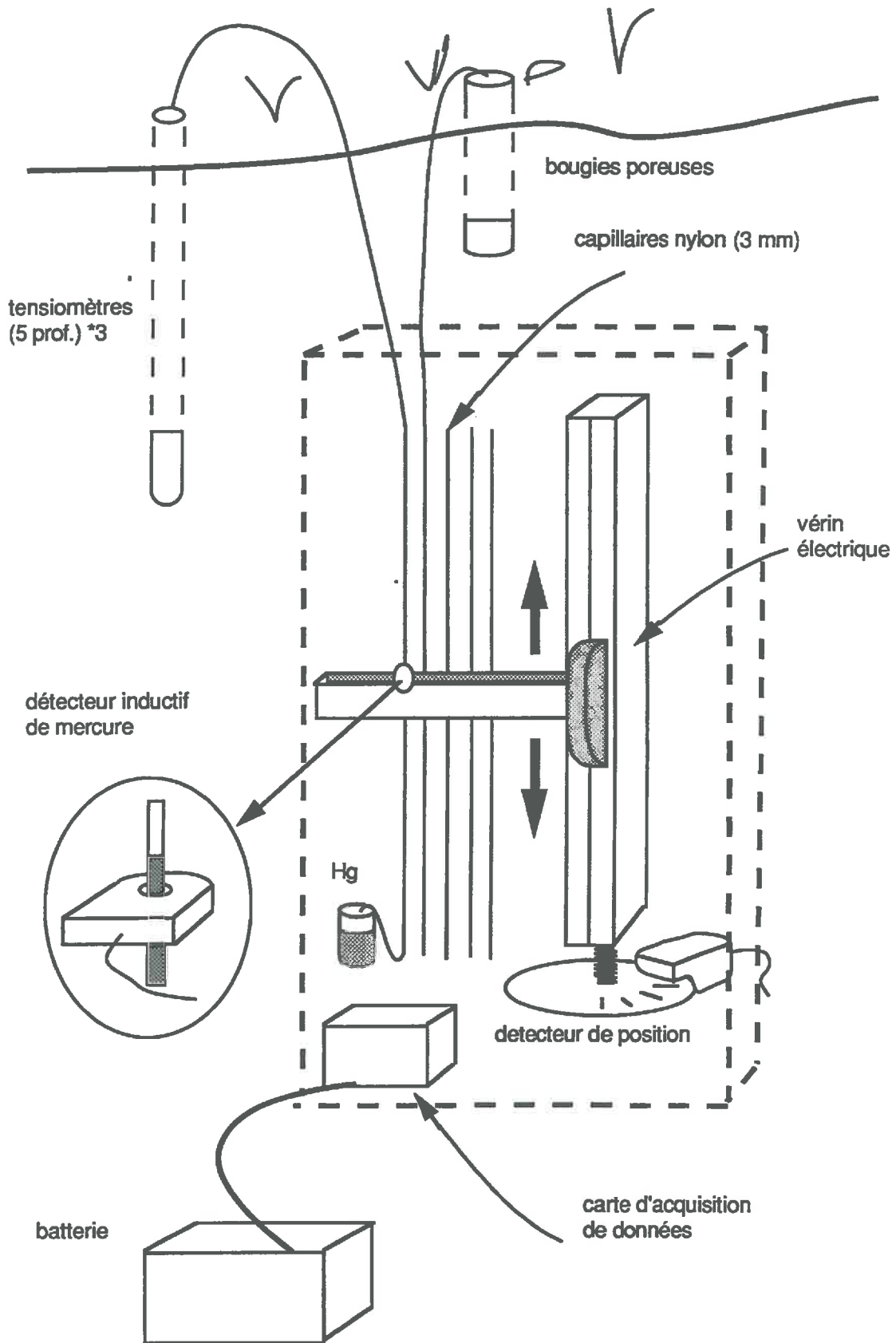
### **Introduction**

Nous avons déjà explicité la présence de lysimètres sans tension et de bougies poreuses. Ce choix s'est avéré justifié car les lysimètres sans tension n'ont fonctionné que au cours de deux campagnes lors desquelles le sol était entièrement saturé. Les lysimètres sans tension collectent uniquement les flux en milieu saturé. D'autre part, la courbe des débits à la source par rapport aux entrées pluviométriques montre que la plupart des pluies entraînent des augmentations de débit à la source (cf. fig.23), même si le sol n'est pas saturé. *Il existe donc des flux descendant sur tout le profil de sol en dehors des périodes de saturation, ces flux sont capillaires ou non saturés.*

L'estimation des flux d'éléments traversant le sol nécessite la mesure ou le calcul des flux d'eau verticaux. Ces flux d'eau ne peuvent être estimés à partir des flux prélevés par les bougies poreuses car leur sphère d'influence est variable et inconnue.



**Figure 25 : Système de mesure automatique de hauteurs tensiométriques**



Les flux d'eau en milieu non saturé sont généralement déterminés à partir des profils de teneur en eau mesurée par humidimétrie neutronique et des gradients de charge obtenus par des mesures tensiométriques. Les mesures de teneur en eau grâce à une sonde à neutron sont longues, nécessitent une calibration et ne peuvent être automatisées, aussi elles sont souvent réalisées dans le but de mettre au point un modèle. *La procédure de modélisation a pour finalité essentielle le calcul des flux d'eau à partir d'un nombre de mesure minimal.*

Il existe de nombreux modèles simulant le fonctionnement hydrique des sols qui peuvent être séparés en deux catégories:

- Les modèles mécanistes sont basés sur les équations de transfert de l'eau en milieu poreux homogène. Ceux-ci présentent donc théoriquement une certaine "signification physique" c'est à dire que tous les paramètres pris en compte par le modèle ainsi que les résultats de celui-ci sont accessibles à la mesure. Néanmoins ce type de modèle donne des résultats peu satisfaisants sur le terrain en raison de l'hétérogénéité intrinsèque des sols et des différences d'échelles entre données simulées et mesurées.

- Les modèles conceptuels utilisent des équations de transfert très simplifiées souvent tirées de l'expérimentation. aussi, ils sont généralement aptes à simuler le fonctionnement d'un important volume de sol en conditions réelles. Par contre les paramètres qu'ils utilisent sont rarement quantifiables sur le terrain et ils ne donnent pas accès à la répartition de l'eau à l'intérieur du volume de sol pris en compte.

Le modèle que nous avons mis au point s'inscrit entre ces deux démarches car les équations de fonctionnement sont simplifiées mais la plupart des paramètres du modèle sont mesurables et le modèle simule la répartition de l'eau dans les différents compartiments du sol.

Le but du modèle est de permettre le calcul des flux d'eau à toute côte dans le sol à partir de données pouvant être obtenues en routine. Ce modèle n'est pas à vocation générale, son concept est basé sur le fonctionnement hydrique du sol de Lutry. Précisons que le modèle en est à sa première phase puisqu'il n'a été testé que sur un cycle hydrologique et que plusieurs paramètres d'entrée n'ont pas été vérifiés par une mesure.

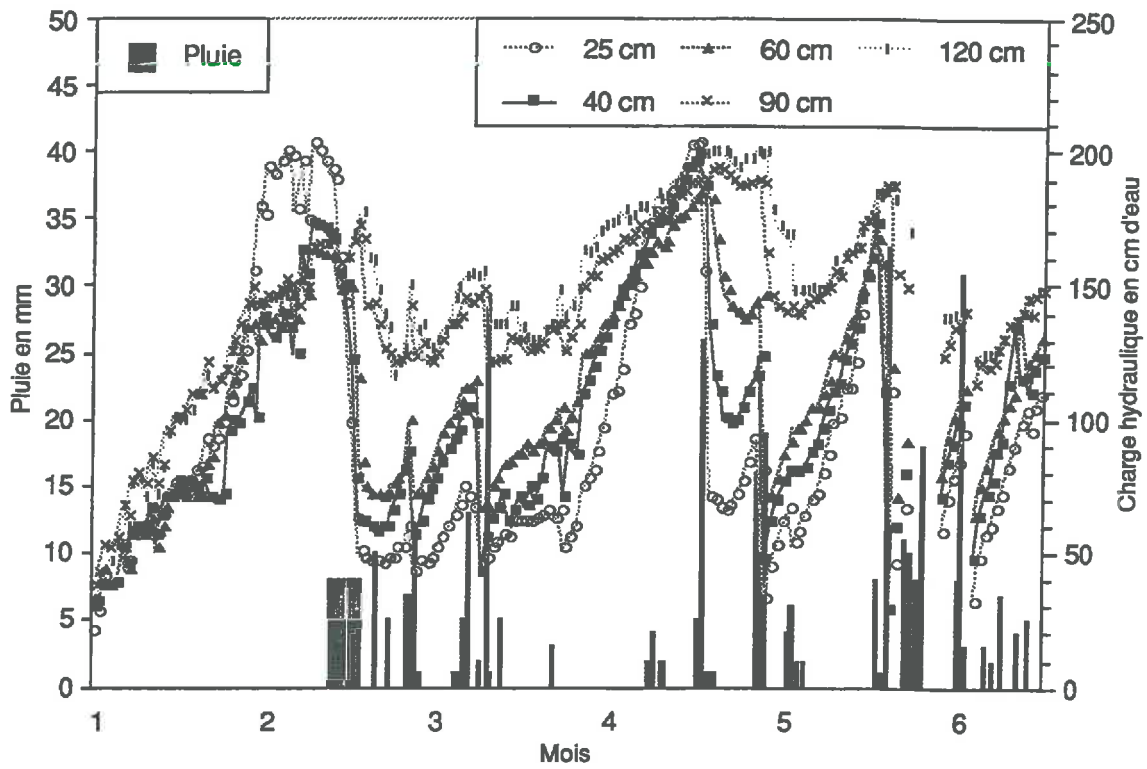
Nous allons d'abord analyser les données disponibles en essayant de tirer le maximum d'information de celles-ci. Après quelques constatations générales sur la modélisation, nous décrirons le modèle mis au point et les résultats obtenus.

## **1.1 - Acquisition des données:**

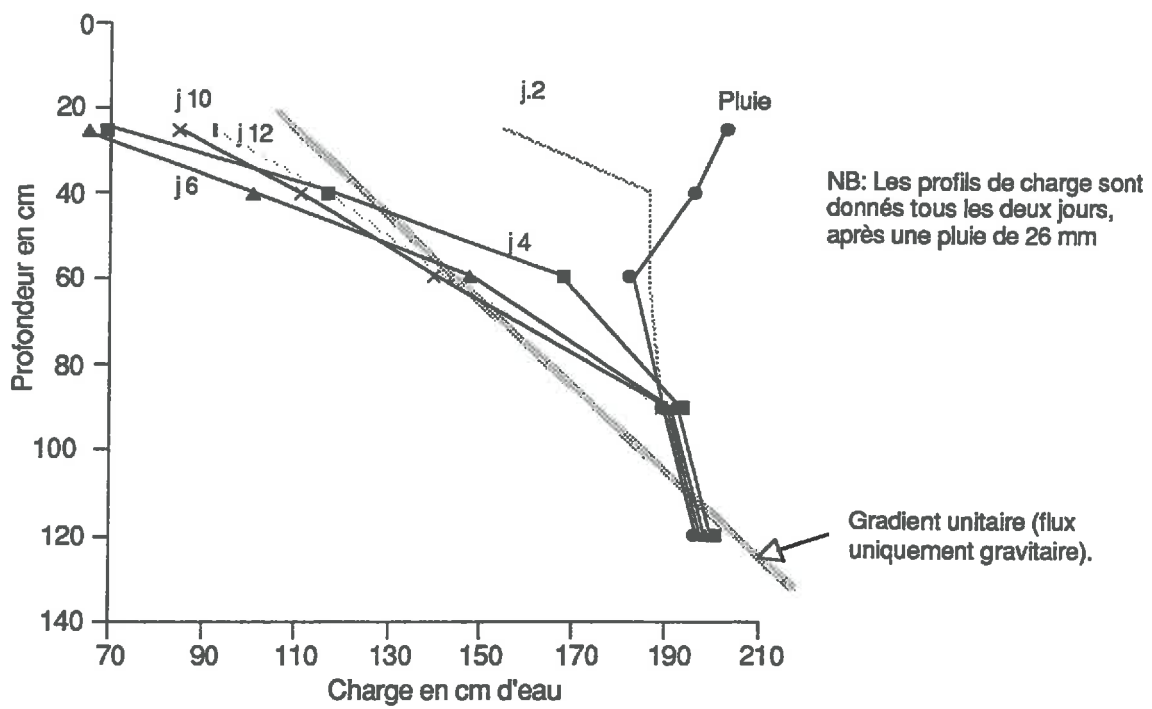
### ***Précipitations:***

Le dispositif de prélèvement a été décrit au chapitre I. La précision de mesure des hauteurs de pluie-lessivats est de 0,5 mm. Les valeurs obtenues sont bien corrélées avec les données hors du couvert et les valeurs de la station météorologique la plus proche (cf. fig.24). La quantité de neige est mesurée directement sur le manteau neigeux après chaque chute. La fonte de celle-ci est suivie grâce aux variations de températures enregistrées sur le site.

**Figure 26 : Effets des pluies sur les valeurs des hauteurs tensiométriques**



**Figure 27 : Evolution des profils de charge hydraulique après une pluie**



### *Débit à la source:*

Il est mesuré par un limnigraphe mécanique. La courbe de tarage est sujette à certaines erreurs en raison de différents facteurs (mécanique, Température...). Les valeurs de la relation hauteur débit ont été approchées par une parabole. Une approximation parabolique permet une meilleure prise en compte des débits extrêmes que l'approche linéaire. L'erreur d'estimation moyenne est de 2,5 l/min.

### *Teneur en eau maximale du sol:*

Ces teneurs en eau ont été mesurées sur le premier mètre du profil par prélèvement d'échantillons de sol non remaniés. Ces échantillons ont ensuite été saturés pendant plusieurs heures au laboratoire puis pesés humides et secs. La différence entre ces deux valeurs corrigée du volume de l'échantillon permet d'obtenir la teneur en eau maximale du sol, donnée qui a été utilisée pour le volume d'eau contenu dans un horizon de sol saturé.

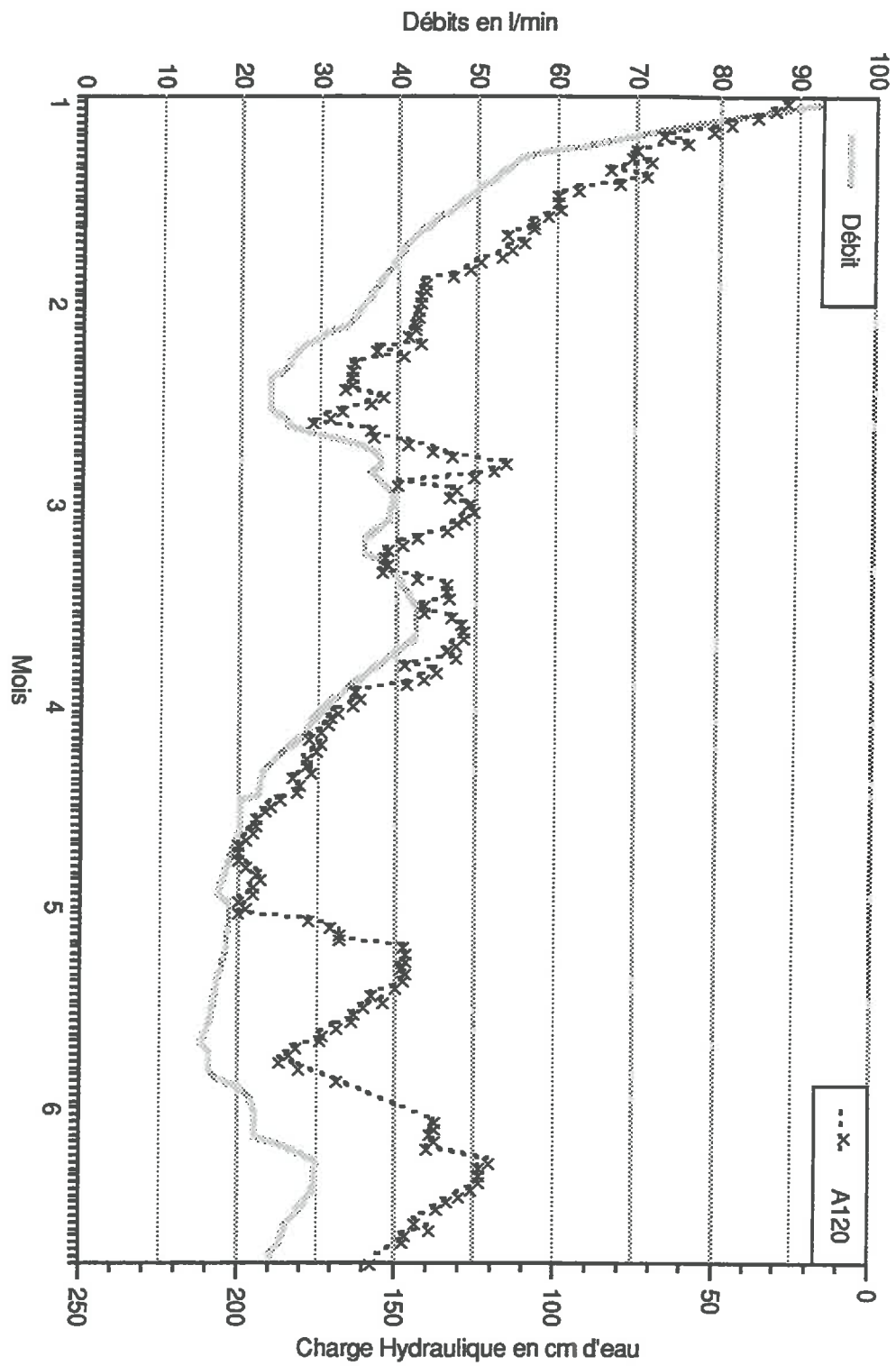
### *Mesures tensiométriques:*

Nous avons installé trois batteries de 5 tensiomètres Nardeux à mercure aux profondeurs 25, 40, 60, 90 et 120 ou 140 cm. Signalons qu'en général les mesures tensiométriques sont très fiables (Lessaffre 1987a) L'erreur sur la mesure provient principalement de la hauteur de la céramique elle-même, elle est donc de 4 à 5 cm d'eau, soit 3 à 4 mm de mercure ou 0,5 pour mille de l'échelle de lecture.

Nous avons installé un système automatique permettant la mesure des hauteurs de mercure. Quel que soit le fonctionnement du système automatique, nous pouvons lire visuellement les hauteurs de mercure pour vérification. Les capillaires contenant l'eau et le mercure sont retenus en haut et en bas afin de laisser leur pourtour libre sur toute la hauteur de mesure. Autour de chaque capillaire est installé un détecteur inductif annulaire qui peut donc courir tout le long du tuyau : le détecteur donne une valeur 0 en face de l'eau et 1 pour le mercure. L'ensemble des détecteurs est monté sur un support fixé à un vérin électrique (cf. fig. 25). En comptant le nombre de tours effectués par le moteur, la position verticale précise des capteurs est connue. Grâce à une carte d'acquisition de données la présence ou l'absence de mercure dans les différents tubes est déterminée pour chaque hauteur, on en déduit la hauteur de mercure dans chaque capillaire. La présence de tous les capteurs sur le même support nous permet de diminuer les erreurs relatives et les mesures pour lesquelles la position du vérin est légèrement erronée.

L'erreur de lecture moyenne est de 1 à 2 mm de mercure selon les périodes. Cette erreur est inférieure à l'erreur due à la hauteur de la bougie poreuse du tensiomètre, les données obtenues sont donc considérées comme fiables. Les avantages du dispositif sont sa robustesse (fonctionne jusqu'à - 10° C), la possibilité de vérification directe des valeurs, la non-intervention sur le circuit eau-mercure et la faible consommation de courant permettant un fonctionnement sur batterie et panneau solaire, même en hiver.

**Figure 28 : Relation entre le débit à la source de LRY et les données tensiométriques.**



## 1.2 - Utilisation des données:

### *Les relations temporelles pluie-tensions-débits:*

Sur la fig. 26, il est clair qu'une pluie entraîne une baisse des valeurs de tension, donc une augmentation des teneurs en eau, progressivement sur tout le profil. Les tensiomètres répondent bien à la pénétration de l'eau. Après l'infiltration rapide de la pluie il existe une phase de drainage avec un gradient de charge dirigé vers le bas indiquant des flux descendants (cf. fig. 27), ce gradient étant proche du gradient gravitaire, les écoulements correspondent à des flux verticaux.

La relation entre charge hydraulique à 120 cm de profondeur et le débit de la source est particulièrement nette pendant l'hiver (cf. fig.28). A partir de ces deux constatations la réalité du chemin de l'eau pluie- sol- source ne peut être contestée. De plus ceci prouve que notre point de mesure est significatif du fonctionnement hydrique du bassin-versant. Dans le cas contraire, la relation nette entre les tensiomètres et la source située à plus de 100 m n'existerait pas. Cette relation provient de l'équilibration des potentiels hydriques sur tout le bassin d'alimentation de la source. Nous pouvons aussi ajouter que le débit de la source répond instantanément à des variations de charge, ce qui est caractéristique du fonctionnement d'une nappe simple.

### *Les relations entre quantité de pluie et débit à l'exutoire:*

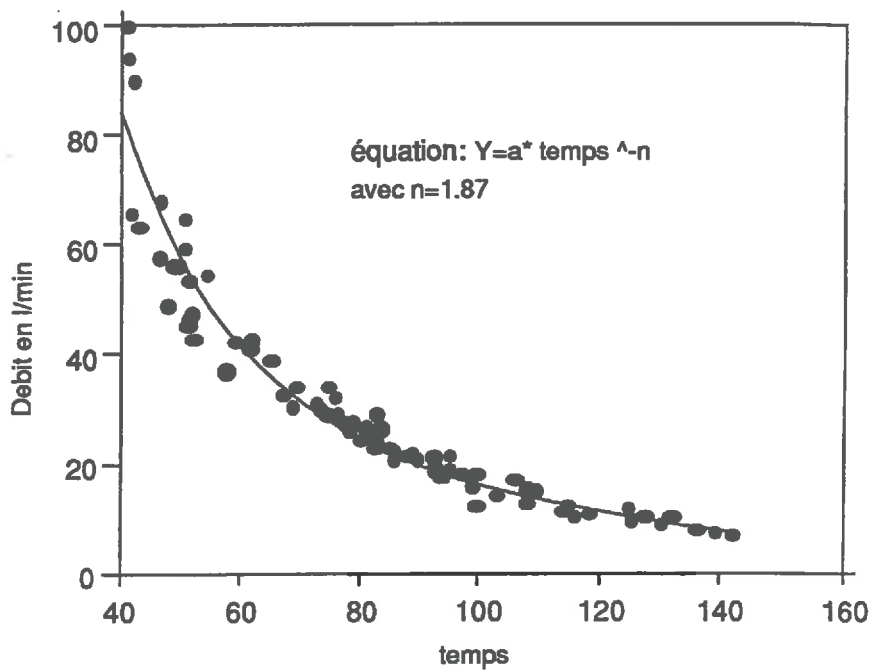
Sur la période hivernale 90-91 sans évaporation entre 2 dates présentant des valeurs de débit à la source égales, la somme de pluie sur cette période est de 479 mm et l'intégrale des débits est de 10739 m<sup>3</sup>. Ainsi chaque mm de pluie produit 22.44 m<sup>3</sup> d'eau à la source. Cette valeur est corroborée par le fait que la pente moyenne de la courbe reliant la pluie cumulée en mm aux débits cumulés en m<sup>3</sup> est de 20,5 m<sup>3</sup>/mm. La légère différence entre ces deux valeurs est certainement due aux différences entre l'humidité du sol au point de départ et au point final. La surface du bassin versant estimée grâce à cette méthode, soit 2,24 ha, correspond à la valeur estimée par les données géographiques qui est de 2,5 ha (cf. Ann.1). Cette surface calculée grâce à la pluviométrie est entachée d'erreur car on ne peut certifier que les quantités de pluies reçues sur tout le bassin sont les mêmes que sur notre point. De toutes façons la relation la plus importante pour nous est celle établie entre la pluie sur notre point de mesure et le débit à la source.

### *La courbe de tarissement:*

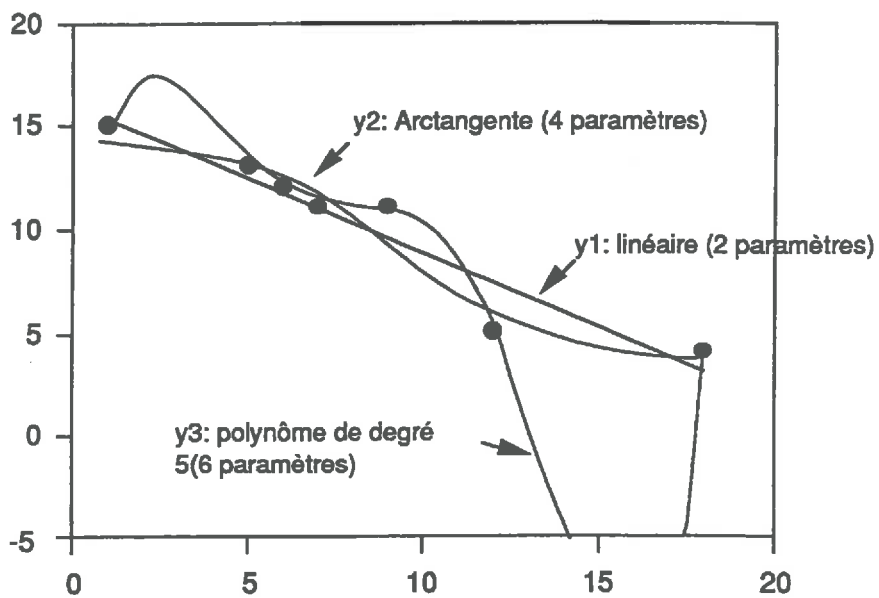
Nous avons rassemblé toutes les portions de courbes de tarissement non influencé sur le même graphe, fig. 29. Nous obtenons une courbe de tarissement typique de type  $Y=A.t^{-n}$  avec dans notre cas  $n=1,87$ . La valeur de  $n$  en milieu homogène pour une forme de nappe théorique est de 2 (Lessaffre 1987b). Nous pouvons donc situer notre système comme proche de la théorie, la différence étant due à une anisotropie du milieu ou à une imprécision des mesures de débit vers les hautes valeurs. Néanmoins nous considérerons les valeurs obtenues grâce à cette courbe comme base de notre modèle.

*Les données hydrologiques sont favorables à une interprétation de notre bassin versant comme un simple réservoir ou l'eau de pluie s'infiltré en tout point rapidement et verticalement dans le sol pour atteindre la nappe. Cette nappe se déverse alors progressivement*

**Fig. 29 : Courbe de Tarissement.**



**Fig. 30 : Essai de simulation de points fictifs à l'aide de différentes équations**



dans la source avec un débit qui est une fonction puissance du stock. Les relations existantes entre les données obtenues sur notre site et celles de la source confirment le fait que notre point de mesure peut être utilisé comme base de modélisation des relations entre sol et source.

### 1.3 - Approche de la modélisation:

La modélisation est devenue une pratique très courante dans toutes les disciplines scientifiques. La création d'un modèle de fonctionnement du système considéré peut être schématisée de la manière suivante: "si le système à analyser est régi par telles équations munies de tels paramètres, les résultats obtenus sont les suivants..". La calibration du modèle consiste en la fixation des différents paramètres de telle sorte que les résultats du modèle reproduisent avec l'erreur la plus faible possible les données expérimentales.

Or, nous montrons sur la fig.30 que plusieurs équations simples peuvent approximer avec la même erreur des points fictifs. Cette constatation est extensible à tous les modèles qui ne sont en fait que des combinaisons d'équations dont la variable principale est le temps. Aussi, il existe *a priori* plusieurs modèles permettant une simulation de données avec le même intervalle de confiance et il est impossible de déterminer le nombre de modèles apte à simuler une série de données. Un modèle calibré sur un série de données pendant un an ne peut être réellement validé sur les mêmes données obtenues l'année suivante puisque des modèles différents pourraient reproduire les deux années de mesure.

La validation d'un modèle doit donc être effectuée sur des données indépendantes de celles utilisées lors de la calibration.

Afin de ne pas créer des modèles uniquement basés sur une combinaison d'équations mathématiques n'ayant aucun sens dans le sol, il est important de se fixer certaines limites et plus particulièrement:

- Le nombre de paramètres du modèle doit être limité.
- Le modèle doit être cohérent, par exemple la conservation de la matière doit être assurée dans tous les compartiments.
- Les équations utilisées doivent pouvoir être explicitées en relation avec une connaissance du milieu étudié.

Ces impératifs sont en accord avec les conclusions d'Ambroise (1982) dans son étude concernant la modélisation des flux hydriques. En effet, cet auteur insiste sur la significativité intrinsèque des modèles et la bonne connaissance des phénomènes réels avant la phase de modélisation.

### 1.4 - Description du modèle :

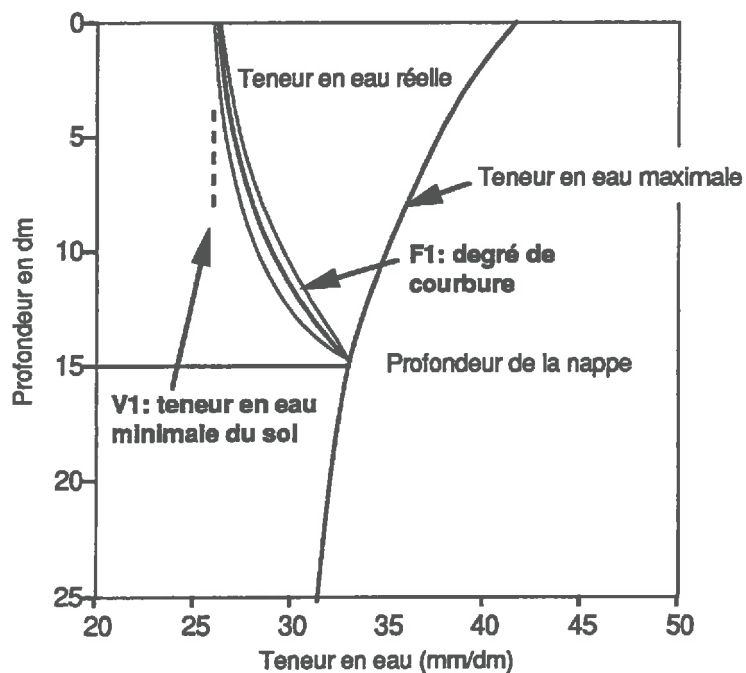
Dans un sol homogène et isotrope équilibré avec une nappe d'eau, le profil de teneur en eau au dessus de la nappe reconstitue une courbe caractéristique du sol ou profil d'équilibre. Ainsi la teneur en eau à une côte  $z$  est fonction de la distance entre cette côte et la profondeur de la nappe. De même, lors de l'infiltration, les caractéristiques du sol permettent de définir un profil de teneur en eau à partir de la profondeur du front d'infiltration.

Ces deux faits conduisent, lors d'expérimentations en sol homogène, à des profils de teneur en eau en fonction de la profondeur homothétiques d'une date à l'autre. La résolution des équations de transferts de l'eau en milieu poreux homogène conduisent à des résultats tout à

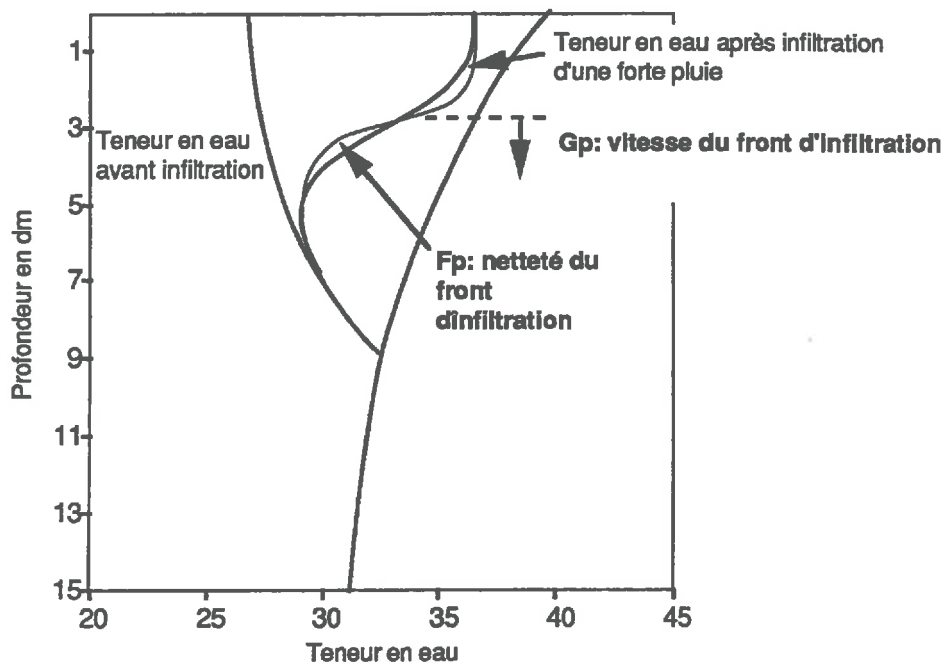


**Figure 31 : Courbes caractéristiques du modèle:**

a: teneur en eau liée à la nappe:



b: Effet de l'infiltration d'une pluie



fait proches de l'expérimentation (Vauclin 1979), néanmoins les courbes obtenues n'ont pas d'expression analytiques et sont généralement approximées par différentes fonctions (courbes de Van genuchten p.ex.).

En sol naturel présentant une faible différenciation d'horizons on constate aussi l'existence de profils de teneur en eau présentant des "formes" constantes lors de mouvement de la nappe ou du front d'infiltration. La résolution des équations théoriques dans ce cas se heurte souvent à la difficulté de mesure précise des caractéristiques hydrauliques des horizons en place.

L'hypothèse de base du modèle suppose donc la constance de la forme des profils de teneur en eau en fonction de la profondeur, que ce soient le profil d'équilibre ou le profil d'infiltration. Ainsi, le profil de teneur en eau totale pourra être déduit de la profondeur de la nappe et du front d'infiltration. Cette hypothèse met l'accent sur le rôle de l'équilibre hydrodynamique sur la répartition de l'eau dans le sol, cet équilibre induisant une dépendance spatiale des teneurs en eau à différentes profondeurs. Cette supposition est beaucoup moins restrictive que des hypothèses concernant les valeurs ou même les relations entre différents paramètres tels que conductivité hydraulique ou teneur en eau.

La seconde hypothèse du modèle est la suivante: " la vitesse de descente du front d'infiltration augmente avec la teneur en eau en ce point". Ce phénomène est souvent constaté sur le terrain (Hillel 1988).

Le modèle est de type capacitif: il est constitué d'un réservoir d'eau unique contenant une partie basse saturée et une partie haute non-saturée. La taille du réservoir aux différentes profondeurs est égale à la valeur de la teneur en eau maximale du sol exprimée en mm/dm/m<sup>2</sup>. La profondeur du réservoir est égale à la profondeur du plancher de la nappe exprimée en dm.

La hauteur de la zone saturée diminue selon la loi de type puissance tirée de la courbe de tarissement mesurée à l'exutoire:  $Q = h p n^{-2}$  ( $p n$ : profondeur de la nappe) .

En l'absence de pluie ou d'évaporation la courbe de teneur en eau, ou profil d'équilibre, est approximé par (cf. fig. 31a):  $\Theta_N = \Theta_M(p_n) - \Theta_1 + \Theta_1 \cdot \exp(F_1(z-p_n))$

Avec  $\Theta_N$  teneur en eau liée à la présence de la nappe,  $p_n$  profondeur de la nappe,  $\Theta_1$  et  $F_1$  sont des paramètres. Des courbes semblables sont rencontrées fréquemment dans des sols dont la teneur en eau est contrôlée par le niveau de la nappe (Hillel 1988).

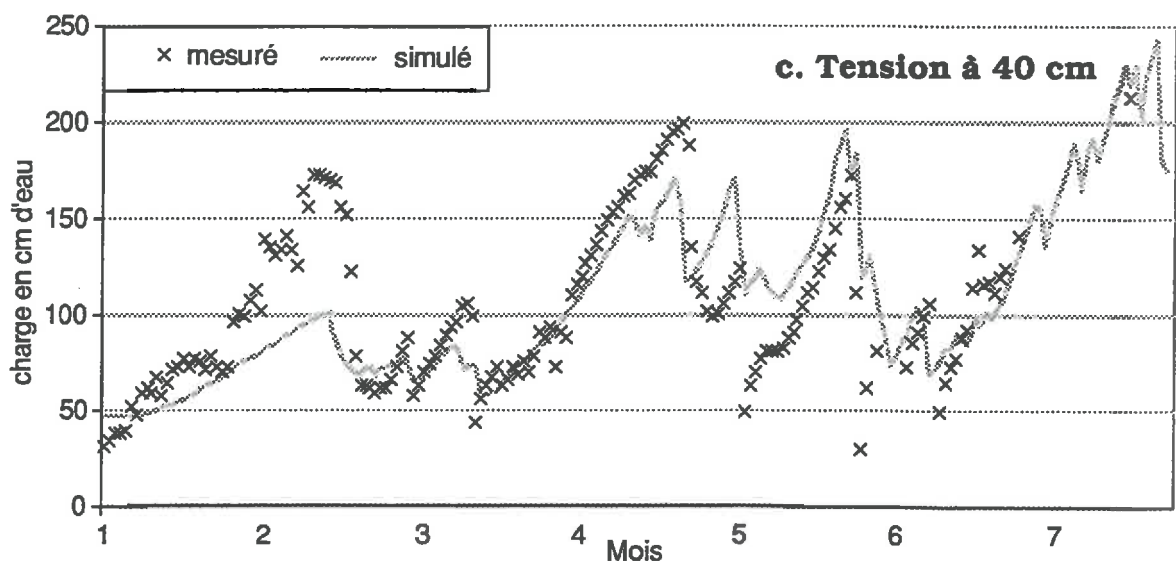
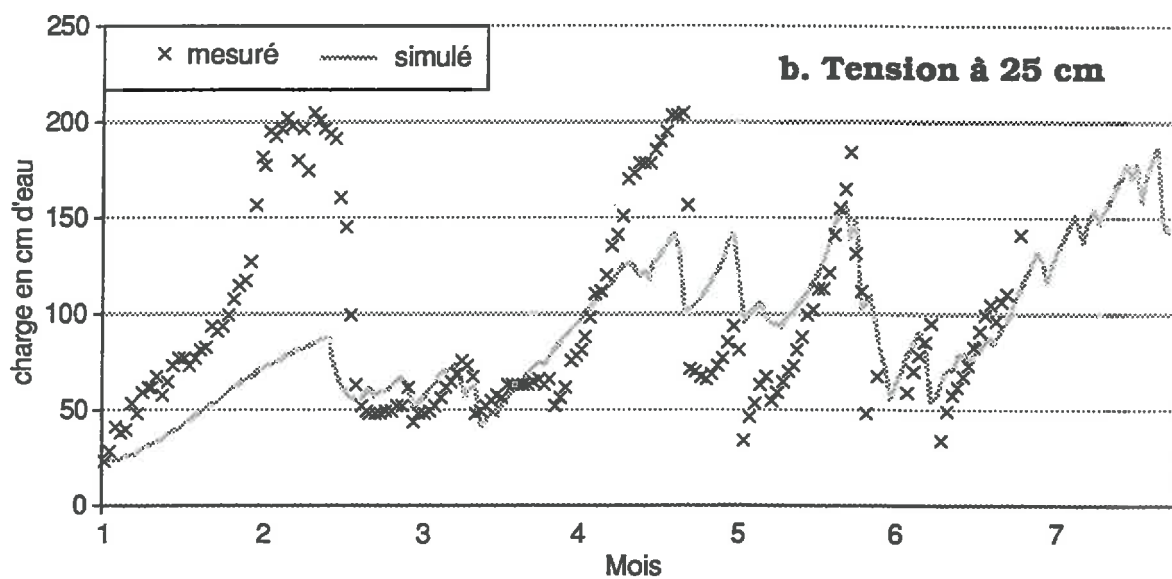
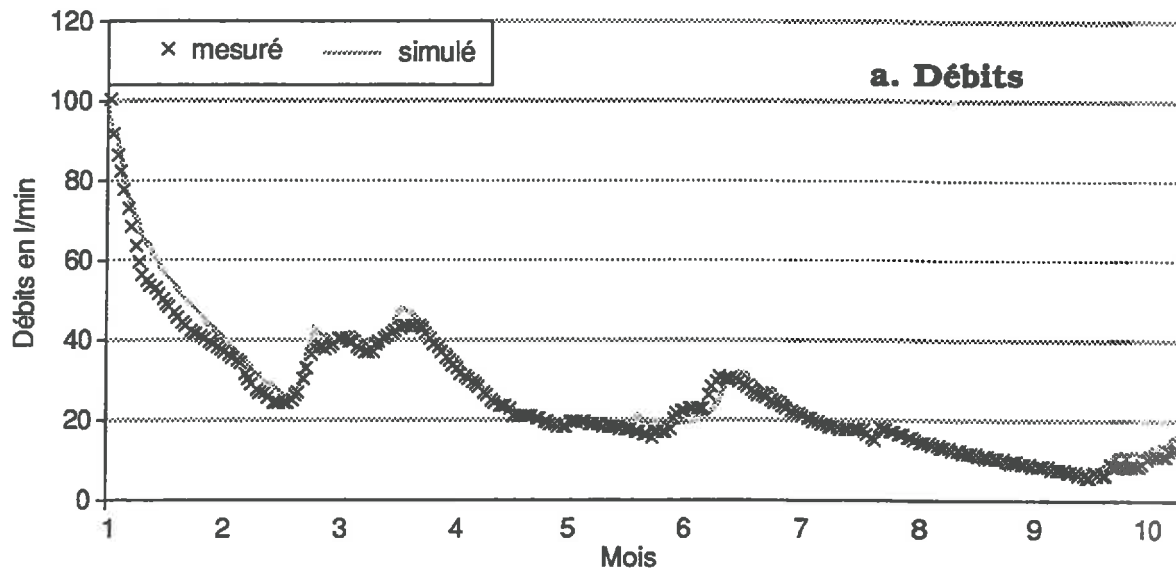
Toute l'eau arrivant au sol est considérée comme entrant dans le sol car la capacité de stockage de l'horizon superficiel est supérieure à 100 mm d'eau et cette valeur de pluie n'est jamais atteinte dans une journée. Même lors de fortes pluies, aucune trace de ruissellement n'a été observée. L'infiltration de la pluie est décrite par une courbe de type moitié de courbe de Gauss (cf. fig. 31b):

$$\text{si } z \leq a \quad \Theta_P(z) = b - \frac{b}{2} \cdot \exp\left(F_p \frac{z-a}{a}\right)$$

$$\text{si } z > a \quad \Theta_P(z) = \frac{b}{2} \cdot \exp\left(-F_p \frac{z-a}{a}\right)$$

avec  $a$ : profondeur du front d'infiltration,  $b$  est calculé en fonction de la quantité d'eau infiltrée en sachant que cette quantité est égale à  $a \cdot b$  surface de la courbe.  $F_p$  est un paramètre. Cette courbe se rapproche fortement des courbes obtenues lors d'expériences d'infiltration

**Fig. 32 : Débit et charge hydraulique simulés.**



(Vauclin 1979, Musy 1991). L'eau infiltrée jusqu'à la profondeur de la nappe entraîne une remontée de celle-ci correspondant au volume infiltré.

L'évapotranspiration est simplement retranchée de la valeur de la pluie. Sa valeur est calculée ainsi:  $ETM = E_{max} \cdot \sin(f(\text{date}))$

L'ETM est considérée après interception de l'eau par le feuillage. L'ETM présente un maximum en Juillet (cette approche donne des résultats proches de ceux obtenues sur le plateau Suisse, mesures de la station Fédérale de Changins).

L'évolution du modèle au cours du temps consiste donc en un changement des paramètres de l'équation des courbes de teneur en eau lors de la baisse de la nappe et de l'infiltration de l'eau de pluie (cf. organigramme en annexe 5). 3 facteurs sont liés au tarissement de la nappe, 2 concernent l'infiltration et un dernier facteur détermine l'évapotranspiration maximale. Les deux facteurs liés à l'infiltration semblent justifiés puisqu'un correspond à la vitesse de pénétration du front et l'autre correspond à la netteté de ce front. Afin que l'emploi des facteurs liés au tarissement de la nappe n'induisse pas d'erreurs dans le fonctionnement du programme, leurs valeurs ont été établies à partir de la courbe de tarissement elle-même. Les paramètres donnant lieu à une calibration seront donc la vitesse de pénétration et la forme du front d'infiltration ainsi que la valeur de l'évapotranspiration maximale.

### 1.5 - Validation du modèle:

Sur la fig.32a, nous représentons les courbes de débit simulé et mesuré, prouvant ainsi que ce modèle simple est à même de simuler le débit de la source après calibration. Nous nous proposons de vérifier la validité du modèle grâce à des données indépendantes des mesures de débit.

Les tensiomètres permettent, lorsque la nappe est à proximité de la surface du sol, d'estimer la profondeur de celle-ci, la nappe étant à la profondeur de la bougie du tensiomètre si la charge hydraulique est égale à la profondeur de celle-ci. Les valeurs obtenues par les tensiomètres et par le modèle sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Dates	12.1	15.1	22.1	24.1	4.2
tensiomètres	25	40	60	90	120
modèle	16	30	55	62	102

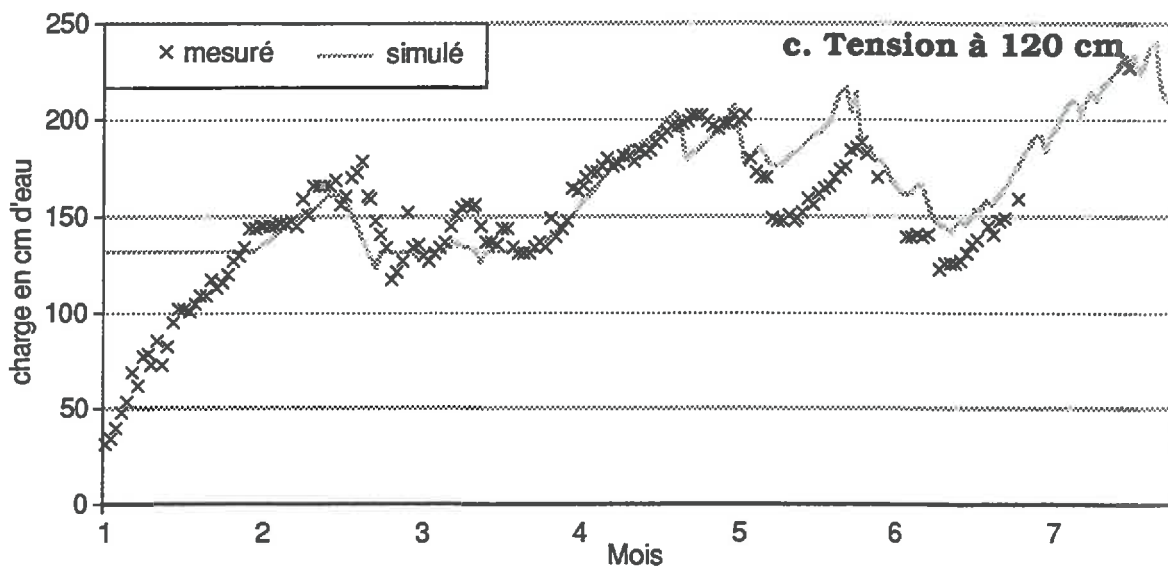
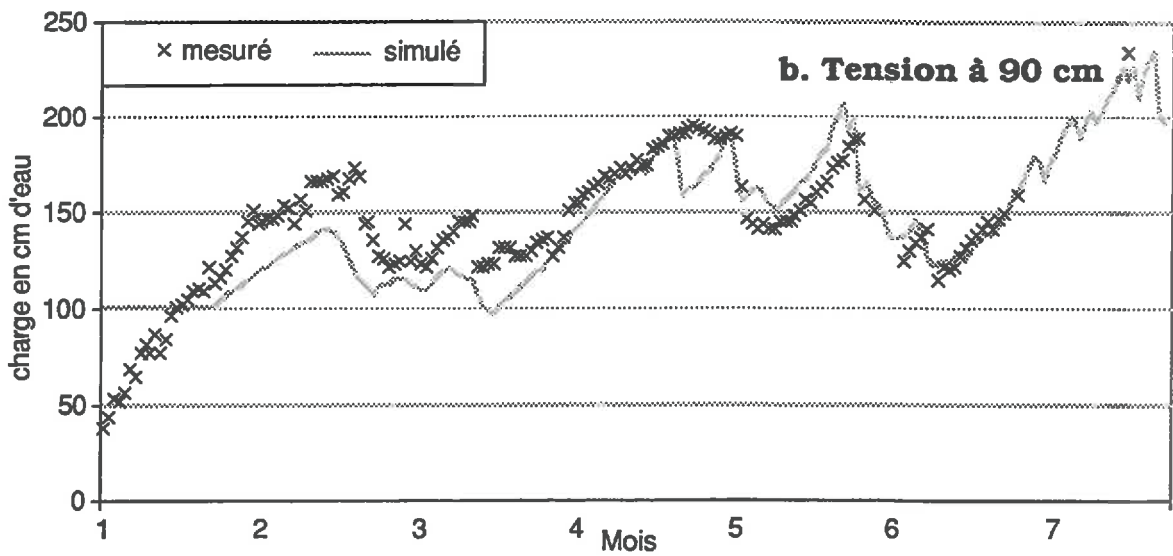
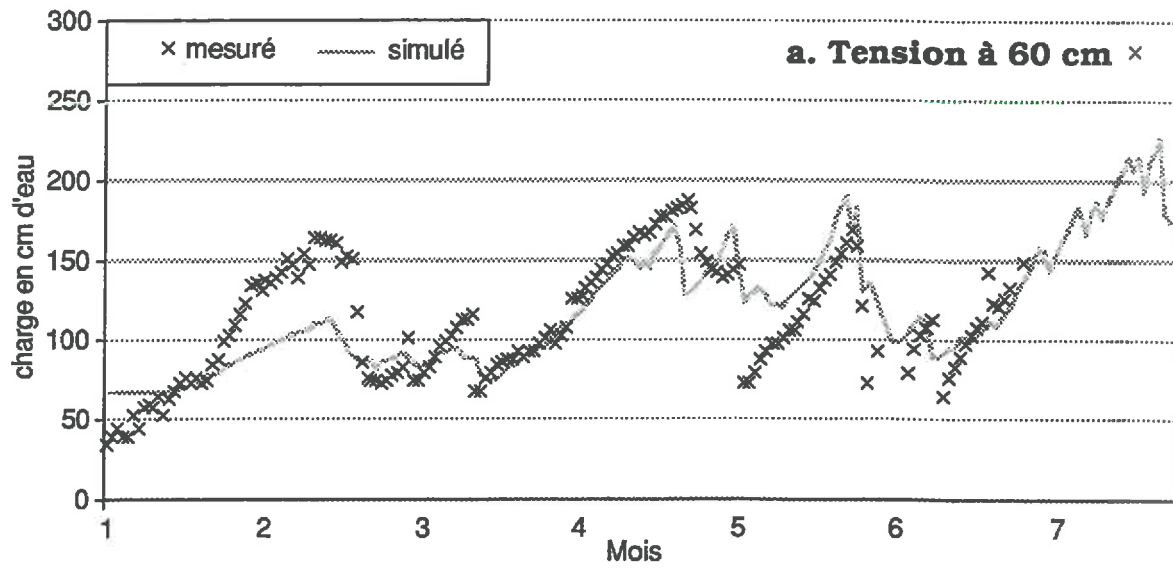
NB: les profondeurs sont en cm.

Le jour de la détermination des teneurs en eau maximale du sol, nous avons déterminé les teneurs en eau volumiques réelles du sol jusqu'à une profondeur de 80 cm. Les valeurs mesurées et simulées sont reportées dans le tableau suivant.

profondeur	25 cm	40 cm	60 cm	90 cm
mesuré	32	29	29	31
modèle	29.9	30.2	30.8	31.6

NB: humidité volumique en%

**Fig. 33 : Charge hydraulique simulée et mesurée.**



Nous avons aussi comparé deux dates lors desquelles les valeurs de tensions de 0,25 à 1,2 m étaient toutes semblables indiquant le même état d'humidité sur ce profil. Les résultats du modèle indiquent aussi des humidités très semblables pour ces deux dates (406 mm/dm et 376 mm/dm alors que les sommes des données tensiométriques sont de 849 et 816).

En dernier lieu nous avons comparé les relations entre teneurs en eau modélisées et tensions mesurées dans le sol. Les résultats sont représentés sur la fig. 32b,c et 33a,b,c sur lesquelles les teneurs en eau ont été transformées en tensions fictives par une fonction de type exponentielle appropriée. Pendant la période de gel, du 15 Janvier au 15 Février 91, la glace a aspiré l'eau vers le haut du profil, ce qui n'est pas pris en compte par le modèle. En dehors de cette période, les variations de données tensiométriques sont simulées correctement.

Il est clair que la procédure de calibration peut engendrer des valeurs de paramètres tout à fait irréelles, néanmoins, les entrées et les sorties du compartiment sol sont correctes. Ainsi, l'erreur possible dans le compartiment sol consisterait principalement en une mauvaise répartition spatiale ou temporelle de la teneur en eau dans le compartiment lui-même. Or, l'évolution temporelle des teneurs en eau simulées est en accord avec l'évolution de l'état hydrique du sol mesuré par les tensiomètres. La répartition verticale de la teneur en eau a pu être vérifiée pour une date, la répartition temporelle étant correcte, la vérification de la distribution spatiale n'est pas indispensable à toutes les dates.

*Remarque: Les courbes reliant teneur en eau et tension de l'eau dans le sol obtenues après la modélisation confirment la remarque précédente sur le type de démarche envisagée: une faible variation de tension correspond à une forte variation de teneur en eau proche de la saturation.*

## **1.6 - Résultats obtenus par la modélisation:**

Les valeurs de drainage calculées par le modèle en mm/j à 30 et 80 cm de profondeur méritent plusieurs observations:

1. Lors de la période estivale, la plupart des transferts d'eau sont faibles ou orientés vers le haut sous forme de remontées capillaires. Ainsi l'approximation, un peu simpliste, réalisée sur les valeurs de l'évapotranspiration n'a que peu d'importance sur la détermination des quantités d'eau exportées du sol vers la source.

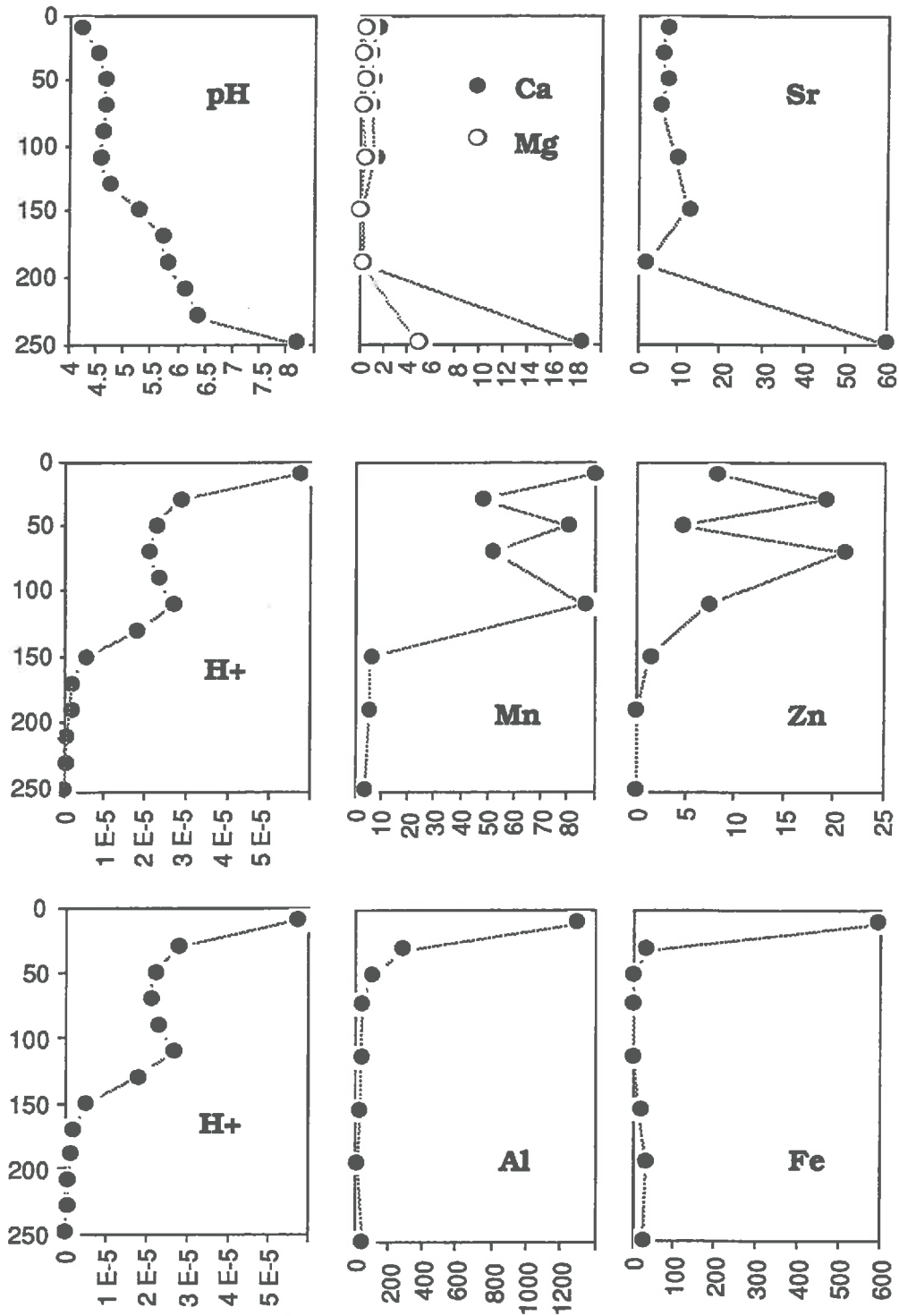
2. L'évapotranspiration peut sembler faible puisque le maximum est de 3,9 mm en juillet. Signalons en premier lieu que cette valeur est une moyenne, la valeur réelle étant supérieure à celle-ci lors de certaines périodes et inférieures dans d'autres cas. De plus l'interception de l'eau par les aiguilles lors des pluies alimente en partie l'évaporation. Lors de la période considérée, l'interception s'élève à 25 % des précipitations brutes, ainsi l'évapotranspiration maximale s'élève à 5,2 mm/j. Ce chiffre est comparable aux 5,7 mm de maximum journalier mesurés par *Werk* (1988).

3. Le Bilan hydrique du 11.01.91 au 15.10.91 indique que 43% de l'eau reçue est partie en évaporation. La concentration moyenne - pondérée par les volumes - de l'ion chlorure dans les pluvio-lessivats est de 1 ppm, alors que la concentration dans la source reste stable à 1,64 ppm, soit une évaporation de 41% de l'eau reçue. Ces deux valeurs fortement semblables indiquent que les termes du bilan hydrique calculés par modélisation sont corrects.

4. Les débits à la source suivent l'arrivée des pluies lorsque la nappe est près de la surface et peuvent être très importants sur de courtes périodes. Ainsi 50% du drainage total

**fig.34 : Evolution du pH et des concentrations de différents éléments dans les extraits à l'eau sur le profil de LRY.**

NB: les concentrations de Ca, Mg sont en ppm, les autres en ppb.



annuel est réalisé sur seulement 30 jours. Les valeurs de la composition moyenne de la solution du sol seront donc à considérer avec précaution.

*Sur ce site homogène où la source répond bien aux apports pluviométriques, un modèle simple et robuste de type capacitif s'avère efficace quant à la description des flux d'eau.*

*La mesure des valeurs tensiométriques est néanmoins indispensable à la vérification de la validité du modèle mis au point. A contrario, il serait possible d'obtenir un modèle simulant parfaitement les débits mais n'ayant aucune signification dans la zone non saturée comme le signale Ambroise (1982).*

*Nous utiliserons les données du modèle dans le calcul des flux d'éléments sur ce bassin. Les résultats du modèle suggèrent un transfert de l'eau rapide dans la zone non saturée et un écoulement de la nappe très lent.*

## **2.) LES CARACTERISTIQUES DU SOL:**

---

### **2.1 Caractéristiques générales:**

Le site de Lutry est un petit bassin-versant homogène couvert d'une forêt d'épicéas bien entretenue de 80 ans de moyenne. Le sous-bois est peuplé en majorité de ronces ainsi que de myrtilles sur les talus indiquant l'existence de zones plus acides.

Le sol est un sol brun acide (CPCS ou Alocrisol dans le RPF ou Dystric Cambisol FAO) décrit en annexe 2. Les caractéristiques morphologiques principales sont les suivantes:

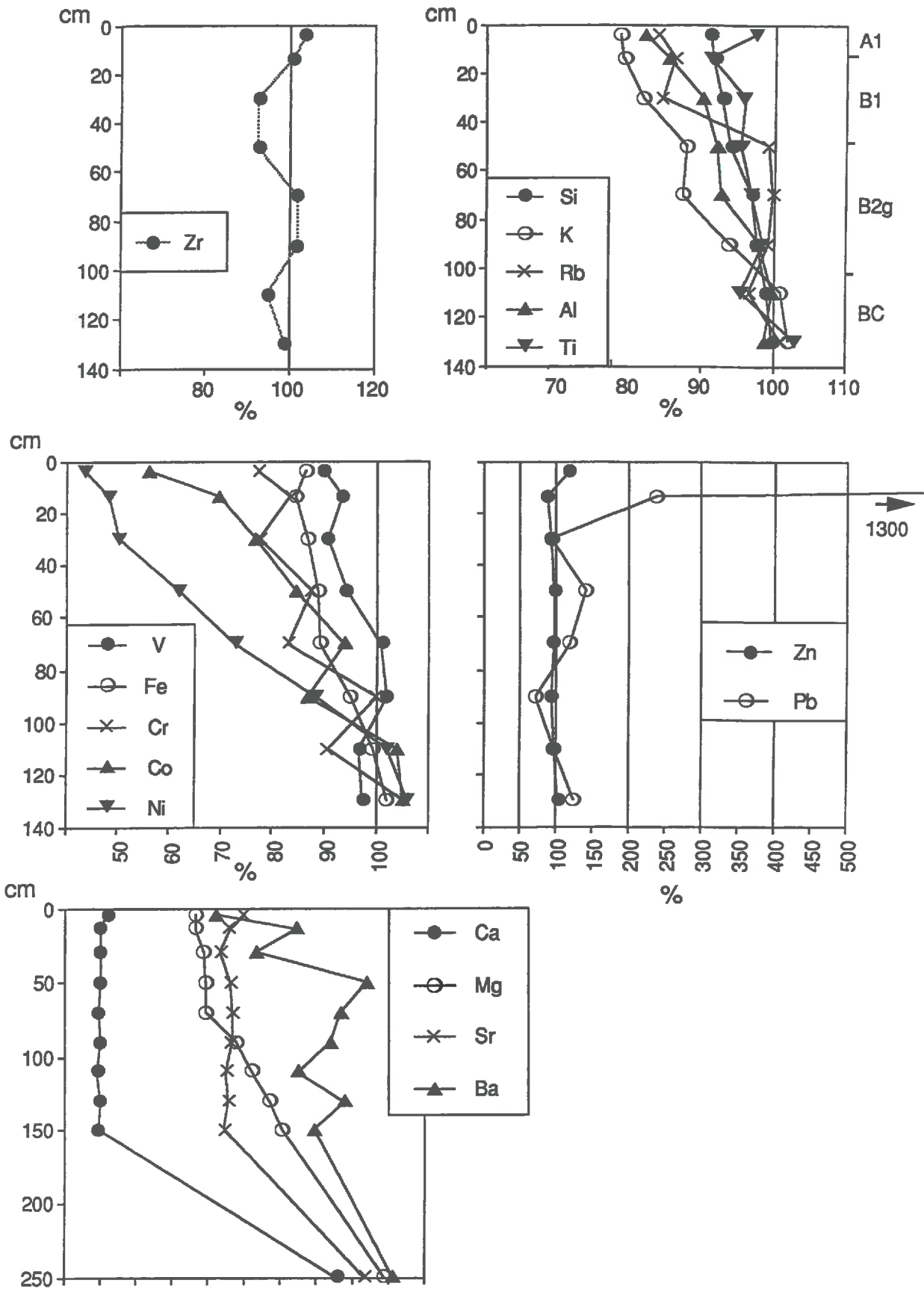
- L'humus est de type mull-moder épais de 5 à 10 cm.
- Ce sol est profond et le contact avec la roche mère est progressif, il se situe à 2,5 m.
- La texture est limono-sableuse sur tout le profil, la densité et la compacité augmentant avec la profondeur.
- La différenciation des horizons ainsi que les limites de ceux-ci sont peu nettes. La caractéristique principale permettant de différencier les horizons A et B est une légère différence de teinte (B est plus ocre) et la naissance d'une structure prismatique peu marquée de taille 5 cm.
- A partir de 60 à 80 cm on commence à voir apparaître des taches rouille-gris semblant correspondre à la montée de la nappe constatée en hiver.

Les critères analytiques de base sont caractéristiques d'un sol brun acide:

- Le C/N de 25 en superficie décroît très vite à une valeur de 10 dans l'horizon A12.
- La courbe du pH eau en fonction de la profondeur présentée sur la figure 34 montre un pH de 3,7 en surface, suivi d'un palier à 4,5 entre 30 cm et 1,4 m. Il existe un deuxième palier moins net autour de pH 6 entre 1,7 et 2,3 m. A 2,5 m le pH eau remonte brusquement à 8,3: le front de décarbonatation est atteint. Ces paliers pourraient correspondre au pH d'hydroxylation de la première fonction acide de Al en surface et au pK de l'acide carbonique en profondeur. Cette évolution correspond tout à fait au modèle d'acidification développé par DeVries (198).
- Sur 1,4 m la capacité d'échange est très faible: de 3 à 6 méq/100g et le taux de saturation est inférieur à 10% jusqu'à 1,4 m.



**Fig.35 : Eléments totaux du sol de LRY en fonction de la profondeur, avec Zr constant, profondeur de référence 130 cm.**



Sur ce type de sol, *Souchier* (1979) décrit une altération limitée des argiles suivie de la lixiviation de Fe, Si ainsi que Al dans une moindre mesure, ce dernier pouvant participer à des néoformations. Si il existe un phénomène de lessivage, on peut avoir déplacement des argiles pour former des argillanes enrichies en Fe dans l'horizon B qui favorisent la structuration du sol (*Duchaufour* 1983).

Nous allons nous intéresser principalement au phénomène de l'altération et plus précisément à la lixiviation des éléments puisque, associée au transferts d'éléments d'origine atmosphériques et au cycle biologique, c'est ce processus qui va libérer les éléments vers l'aquifère. Dans un premier temps, nous allons examiner les concentrations totales et les résultats des extractions effectuées sur ce sol afin de rapporter le comportement des éléments traces à celui mieux connu des éléments majeurs.

## 2.2 Profils de concentrations en éléments totaux:

La détermination de concentrations totales en éléments est effectuée sur des échantillons remaniés sur lesquels on ne tient pas compte les variations de densité induites soit par la lixiviation d'éléments soit par l'aération réalisée par la faune et la végétation. Afin de tenir compte de ces facteurs on cherche généralement un élément invariant. Les invariants chimiques classiques sont Ti et Zr. Malheureusement les concentrations de Ti sont faibles et proches des limites de détection ce qui entraîne une erreur de mesure relativement importante. En ce qui concerne Zr, on constate une variation des concentrations d'un horizon à l'autre en raison d'un certain litage de la molasse. Afin de pallier à cet inconvénient, nous avons considéré l'évolution moyenne des concentrations en Zr (fig. 35) qui correspond à une perte de 1% des éléments totaux tous les 10 cm sur 1,2 m. Plus bas que 1,2 m l'évolution des concentrations totales de Zr n'est plus orientée.

Sur la figure 35 nous avons figuré les évolutions des concentrations de divers éléments à Zr constant en considérant la concentration entre 1,2 et 1,7 m de profondeur comme égale à 100%. Les évolutions majeures sont les suivantes:

- La déplétion des quantités totales de Si et Ti est similaire jusqu'à 60 cm, en surface Ti est légèrement moins éliminé du profil. Dans l'horizon de surface la quantité totale de Si éliminée correspond à 9% de celle présente en profondeur.

- La lixiviation de Al est supérieure à celle de Si puisqu'elle atteint 17% en surface. Rb est invariant jusqu'à 50 cm et est ensuite fortement éliminé pour rejoindre les niveaux de Al en surface. K est légèrement plus lixivié que ces deux éléments.

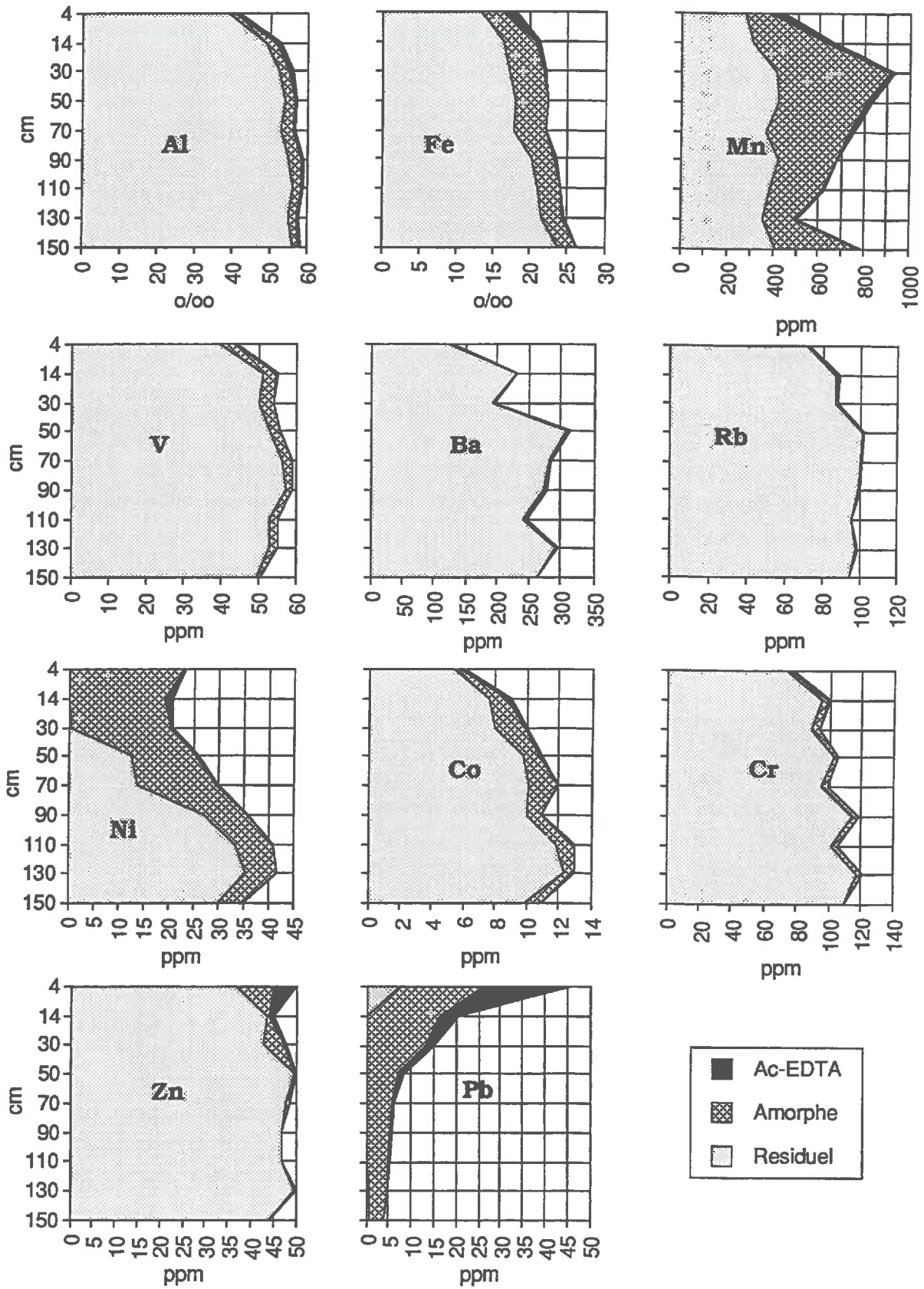
- En ce qui concerne le groupe Fe, Cr, V, Ni, Co, ces éléments sont lixiviés jusqu'à la profondeur de 1,2 m. Le profil de perte de Fe est similaire à celui de Al. L'ordre de lixiviation croissante de ces éléments est le suivant:  $V < Fe < Cr < Co < Ni$ , plus de 50% de Ni étant éliminé en surface alors que le profil de V est proche de celui de Ti.

- Zn et Pb présentent des concentrations relativement constantes jusqu'à 30 cm et sont accumulés en surface, l'accumulation de Zn étant de 10%, celle de Pb correspondant à 12 fois la teneur en profondeur, *Friedland* (1985) trouve un degré d'accumulation en surface équivalent sur le même type de sol.

- Ca, Mg, Sr et Ba sont lixiviés jusqu'à 1,5 m ou plus, l'ordre de lixiviation étant  $Ba < Mg - Sr < Ca$ .

**Fig.36 : Proportions d'éléments extractibles sur le profil de LRY.**

NB: Résiduel = total - Tamm , Amorphe= Tamm - Ac-EDTA



### 2.3 Résultats des extractions:

Le réactif AcEDTA est censé extraire les formes "mobilisables" des éléments (cf. chap.I.3).

Si, V, Cr, Ba et Rb sont extraits en très faible proportion par le réactif AcEDTA (généralement moins de 1% du total). Sr semble peu extrait mais les valeurs nulles obtenues pourraient être dues à un phénomène de précipitation (acétate de strontium) lors de l'extraction.

Les autres éléments sont extraits de manière plus prononcée vers la surface, le degré moyen d'extraction augmentant selon l'ordre  $Co - Fe < Ni < Zn - Mn < Pb$  (cf. fig.36, résultats exprimés en ppm de sol). L'ordre d'extraction  $Cr < Co < Ni$  est le même que celui rencontré dans l'ordre de lixiviation des éléments.

Les quantités extraites à l'eau sont bien évidemment minimales par rapport à celles extraites par l'acétate (< 1%), de plus les concentrations dans les extraits à l'eau n'augmentent pas obligatoirement vers la surface.

Le réactif de Tamm extrait toujours au moins autant d'éléments que le réactif AcEDTA car celui-ci extrait les oxydes amorphes mais aussi de nombreuses formes liées à la matière organique, de plus son action est assez violente en raison du pH et du type d'acide utilisé. La silice est toujours sous forme cristallisée puisque moins de 0,1% sont extraits par le réactif de Tamm (non figuré). Le fer, malgré une concentration totale plus faible que l'aluminium est mieux extrait que celui-ci. Cette prépondérance de l'extraction du fer par le réactif de Tamm est déjà signalée dans diverses expériences (Jeanroy 1983). 30 à 70 % du manganèse est extrait par Tamm, ce qui confirme sa présence dans les oxydes et la capacité du réactif à extraire les oxydes de manganèse (Frampton 1983).

Rb, Sr, Ba, Si, V, Cr et Zn sont en quasi-totalité incorporés au réseau cristallin puisque la portion extractible Tamm représente toujours moins de 5% (sauf dans l'horizon de surface pour Zn). Al et Co sont extractibles dans des proportions de 5 à 10% du total, pour Fe cette proportion varie entre 10 et 20%. En profondeur 10 à 20 % de Ni est extrait par contre en surface cette proportion peut atteindre 100%. Le plomb est accumulé en surface principalement sous forme échangeable et sur tout le profil sous forme Tamm.

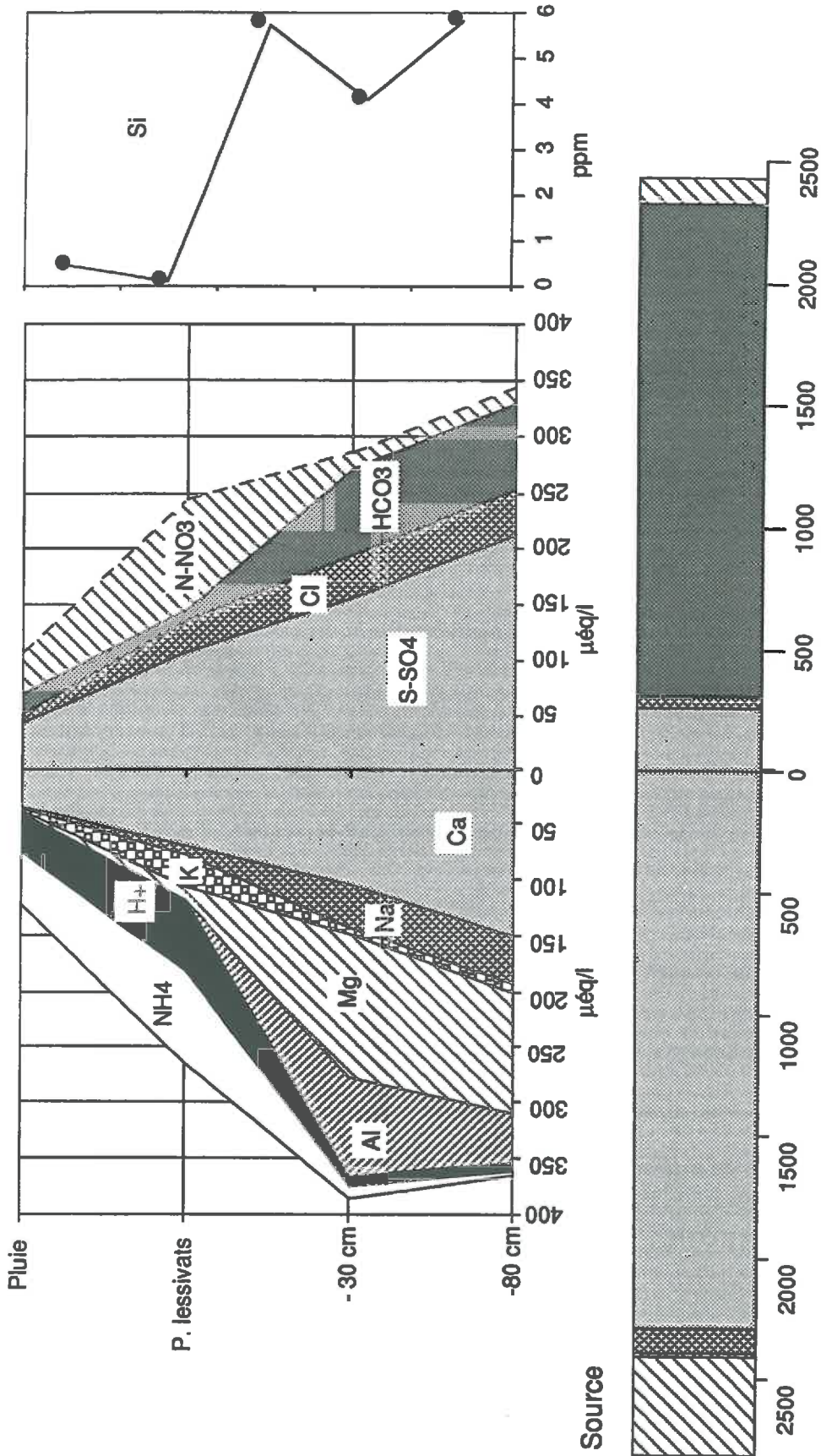
Le pourcentage de chaque élément extrait par le réactif Tamm augmente vers la surface alors que la concentration totale de l'élément baisse. Il y a donc accumulation des éléments libérés par l'altération dans la phase amorphe. Ainsi la phase amorphe semble légèrement plus stable que la phase cristallisée dans ce milieu. Ce résultat peut aussi être interprété comme une attaque de la matière organique par le réactif Tamm.

## 3. ) LES ELEMENTS SUR LE TRAJET ATMOSPHERE-SOL-SOURCE:

---

Nous avons déjà abordé l'évolution de la chimie des solutions lors de leur passage à travers le couvert forestier. Dans une première étape, nous allons apprécier les modifications des solutions lors du passage atmosphère sol, puis nous examinerons le transfert sol-source.

**Fig.37 : Evolutions des concentrations en majeurs sur le trajet atmosphère - sol - source à LRY. (Valeurs moyennes annuelles)**



### 3.1 - Composition des solutions à 30 et 80 cm de profondeur:

#### 3.1.1. Composition moyenne des solutions:

La composition des solutions de sol obtenues grâce aux bougies poreuses en céramique à deux niveaux de profondeurs (s:30 cm, p: 80 cm) est exposée dans le tableau ci-dessous. Les expériences de *Driscoll* (1985) montrant que les concentrations de Al ne sont pas modifiées par le passage à travers les lysimètres de type membrane, nous avons retenu ces valeurs pour Al.

mg/l	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO <sub>3</sub>	Na	S-SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>
B1	2.3	5.97	1.88	0.22	0.8	1.37	0.19	0.86	2.2	0.2
B2g	3.21	4.07	1.34	0.5	0.4	1.43	0.41	0.99	3.21	0.1

µg/l	B	V	Cr	Fe	Mn1	Mn2	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
B1	13.4	1.19	0.36	18.9	117	800	1.69	7.11	125	0.58	10.3	8.88	0.68
B2g	13.5	1	0.07	34.2	216	2750	2.75	3.74	143	1.56	15.1	31.2	0.91

NB: Mn1 et 2 sont les concentrations obtenues par les lysimètres en céramique et par les lysimètres à membranes respectivement.

La silice est l'élément le plus concentré dans les solutions, les concentrations en Ca, Mg et S-SO<sub>4</sub> sont assez importantes pour des solutions de sol. Al et K sont présents à des concentrations oscillant entre 0,2 et 0,7 ppm. Na et Cl sont présents à des concentrations de l'ordre du ppm, équivalents aux niveaux atmosphériques.

#### 3.1.2. Neutralisation des apports acides:

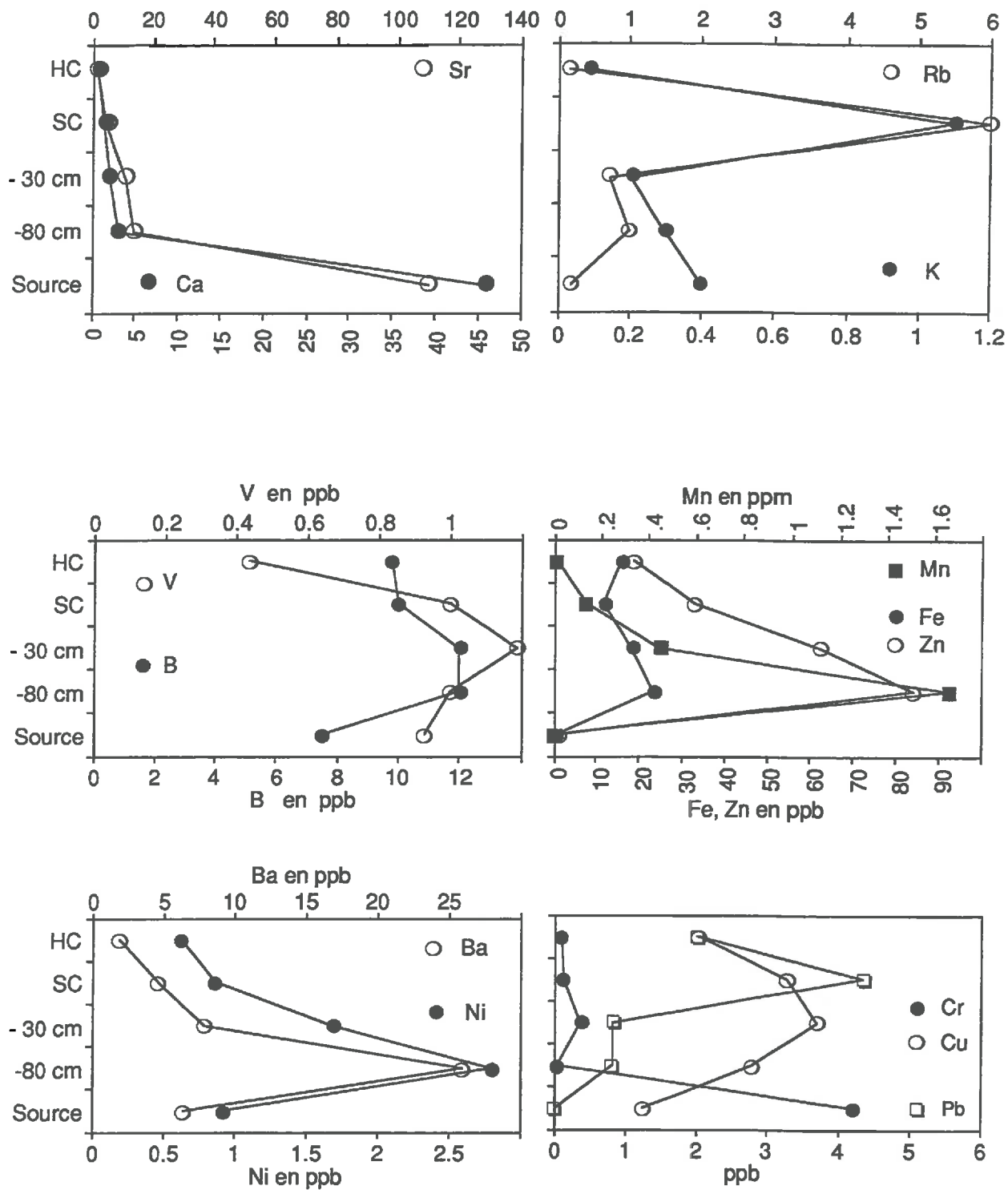
La libération d'éléments en solution est souvent effectuée par hydrolyse acide des minéraux dans ce type de sol (Duchaufour 1983), nous allons essayer de quantifier les processus liés à la neutralisation des acides dans nos solutions

Le pH des pluvio-lessivats est de 4,2 (pour un pH de 4,5 dans les pluies), celui des solutions de sols à 30 cm est de 5,1, ainsi les solutions sont partiellement neutralisées lors de leur passage dans les horizons superficiels. Une méthode classique d'analyse du phénomène de neutralisation est la réalisation d'un bilan de protons (*Bredemeier* 1990). Cette méthode consiste à comptabiliser les sources et les puits de protons à l'interface sol - solution. En simplifiant cette technique, il apparaît que les apports principaux de protons sont constitués des quantités de protons en solution et des quantités de NH<sub>4</sub> retenues qui forment des protons lors de leur nitrification. La fixation de protons peut-être reliée à la libération équivalente de cations en solution.

En corrigeant les concentrations dans le sol en fonction de l'évaporation, le bilan est le suivant: les pertes de protons en sont de 308 éq/ha/an, la fixation de NH<sub>4</sub> est de 413 éq/ha/an soit un total de 721 éq/ha/an de protons perdus par la solution. Pour les cations, les gains en éq/ha/an sont de : 28 pour Ca, 434 pour Mg, 0 pour Na+K et 347 pour Al, soit un total de 809 éq/ha/an. les puits et les sources sont donc relativement équilibrées en tenant compte des erreurs analytiques et de prélèvement.

La part d'acidification due aux protons est équivalente à celle due à NH<sub>4</sub> et les éléments "basiques" (alcalins plus alcalino-terreux) compensent légèrement plus la fixation de protons que Al (cf. fig.37). De plus les flux d'élément sont peu élevés par rapport à d'autres sols (p.ex. cf. *Van Breemen* 1988 ), ceci en raison du peu d'apports atmosphériques à neutraliser. Malgré sa faible capacité d'échange, le sol est encore à même de libérer des bases.

**Fig.38 : Evolution des concentrations des éléments traces sur le trajet atmosphère - sol - source:**



En profondeur, on assiste à l'échange de Al et Mg par K et Ca. Le processus général consiste donc principalement en une lixiviation de Ca et K, une accumulation de protons en surface et une migration de Al le long du profil.

Les concentrations des anions tels que Cl et SO<sub>4</sub> montrent une évolution uniquement due au phénomène de concentration par évaporation. Les concentrations en NO<sub>3</sub> semblent illogiques car équivalentes dans l'atmosphère et à la source et nettement plus faibles dans les solutions de sol. Il est difficile de relier la production de nitrates entre le sol et l'exutoire au cycle de l'azote. Ainsi ces évolutions de concentrations pourraient être expliquées par une mauvaise estimation des concentrations par les bougies poreuses (contrairement aux expériences de Gaudin 1985, Montgomery 1987) ou par une dénitrification dans les collecteurs de solutions. Le bilan anions- cations est donc faussé par ces erreurs sur NO<sub>3</sub>, mais les conclusions concernant les relations bases - Al - protons n'en restent pas moins valables. La faible acidité des solutions entraîne une présence non négligeable de HCO<sub>3</sub>.

La silice est généralement indépendante des relations entre anions et cations, néanmoins le rapport molaire entre la silice et la somme des cations basiques est de l'ordre de deux, rapport équivalent à celui existant dans l'anorthite, et proche de celui existant dans les autres feldspaths. Fait qui, selon Li *et al.* (1988), suggère la prédominance de l'altération comme processus de neutralisation.

### 3.1.3. Concentrations des éléments traces:

Les traces sont nettement dominées par Mn et Zn, dont les concentrations augmentent avec la profondeur (cf. fig. 38). Les concentrations de Mn sont difficiles à interpréter en raison de la forte différence entre concentrations obtenues par les deux types de bougies. Constatons seulement que le rapport Mn/Zn est de 5 environ dans les extraits à l'eau, soit intermédiaire entre les valeurs obtenues par les bougies céramiques (2) et celles obtenues par les bougies membrane (10). En conditions réductrices, favorisées dans les sols par rapport aux extraits à l'eau, Mn est plus libéré que Zn (réaction d'oxydoréduction), aussi les concentrations obtenues par les lysimètres membranes semblent plus plausibles.

Les concentrations de Ba en solution sont assez élevées et nettement supérieures à celles des pluvio-lessivats, elles augmentent fortement avec la profondeur. Ni présente la même évolution avec la profondeur. Les concentrations de Cu, équivalentes à celles des pluvio-lessivats dans l'horizon superficiel, diminuent légèrement en profondeur.

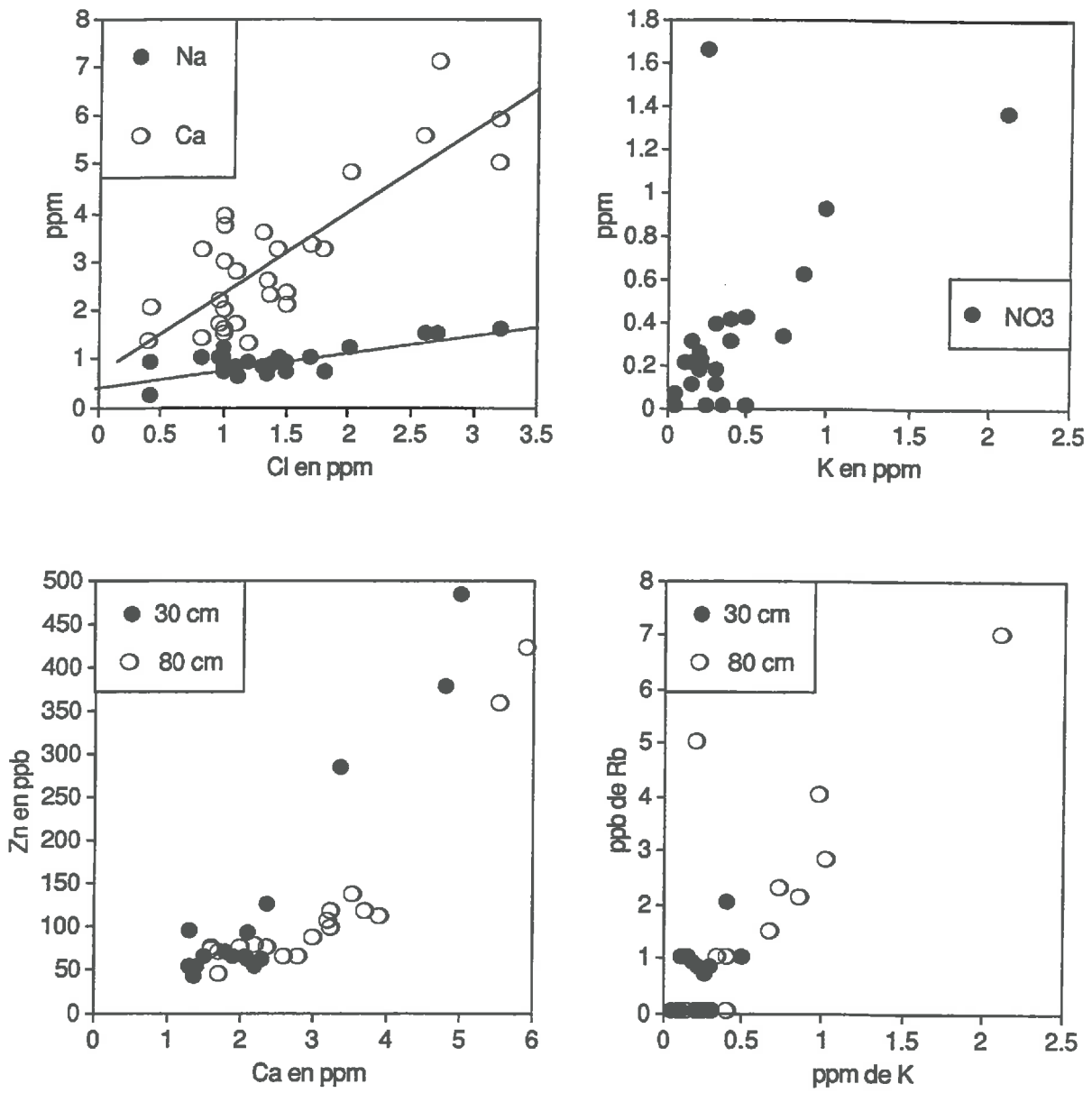
Les concentrations de B et V augmentent de la même manière que celles de Cl entre les pluvio-lessivats et les solutions de sol. Ceci montre que B et V sont uniquement soumis au processus de l'évapotranspiration. Les concentrations de B et V diminuent légèrement en profondeur. Davies (1980) signale que B précipite rapidement avec les hydroxydes d'Al.

Pb et Rb sont retenus par les horizons de surface.

Les évolutions de Ca et Sr ainsi que celles de K et Rb sont tout à fait semblables (malgré la plus forte lixiviation de K en profondeur).



**Fig. 39: Corrélations entre les éléments présents en solution à 30 et 80 cm à LRY**



### 3.2 - Evolution des concentrations dans les solutions de sol:

#### 3.2.1. Evolution saisonnière (cf. annexe 3):

Seuls Si et Ba présentent une évolution saisonnière marquée sur ce site, l'évolution des concentrations en B étant moins nette. Le maximum de concentration se situe au mois d'août ou septembre.

Or ces éléments ne présentent pas d'évolutions saisonnières dans les pluvio-lessivats et sont généralement peu impliqués dans les cycles biologiques.

Notons que l'évolution saisonnière nette des concentrations en K et Rb dans les pluvio-lessivats est gommée dans les solutions de sol. Ces éléments sont donc sujets à des évolutions temporelles propres.

#### 3.2.2 Corrélations entre éléments:

Trois corrélations sont significatives sur les deux horizons de prélèvement: celles de Na - Cl, Ca - Cl et K - NO<sub>3</sub>. Les coefficients de corrélations sont situés entre .7 et .8. Les relations Na - Cl présentent un léger enrichissement en Na par rapport à la relation présente dans les pluvio-lessivats. Ces quatre éléments présentent des concentrations dans les solutions de sol semblables ou inférieures à celles présentes dans les pluvio-lessivats. On note aussi une corrélation nette entre Ca et Zn pour laquelle les points de l'horizon profond suivent particulièrement bien ceux de l'horizon superficiel (cf. fig.39). Cette relation pourrait provenir de la fixation de Zn sur des sites présentant de fortes affinités pour Ca (cf. chap.II). Ces corrélations entre éléments pourraient aussi être expliquées par le fait que les concentrations de ces éléments sont élevées lors des premiers mois de prélèvement et se stabilisent ensuite. Ces corrélations pourraient donc résulter d'un artefact expérimental: une contamination des solutions par les membranes des bougies poreuses.

Le seul niveau présentant des concentrations en Rb supérieures au ppb est l'horizon profond, sur celui-ci il existe une corrélation K-Rb relativement précise (cf. fig.39). Ba peut être rattaché à ces deux éléments.

### 3.3 - Composition à l'exutoire:

La plupart des éléments traces en solution sont arrêtés entre la profondeur de 80 cm et l'exutoire, ceci certainement sous forme d'hydroxydes (*Driscoll* 1985). Seuls Ca, Mg, Sr sont enrichis de façon notable, en raison de la présence de carbonates dans la molasse. Les anions tels que Cl et SO<sub>4</sub> présentent un léger enrichissement au niveau de l'exutoire qui peut être interprété par le fait que la période de prélèvement est plus soumise à l'évapotranspiration qu'une année moyenne, car elle comprend un hiver et 2 étés. En effet nous avons vu au cours du chapitre sur le bilan hydrique que les concentrations en Cl à la source sur une année correspondaient aux apports enrichis relativement par évaporation. Les concentrations de Na augmentent légèrement plus que celles de Cl, peut-être en raison d'une certaine lixiviation dans l'aquifère.

L'évolution des concentrations en Cr est surprenante, cet élément étant peu présent dans les solutions de sol et existant à des concentrations constantes et relativement élevées à l'exutoire (cf. fig. 37). D'après *Bartlett* (1979), ceci pourrait être dû à une oxydation de Cr III

insoluble en Cr VI soluble par Mn lorsque le pH s'approche de la neutralité dans les horizons profonds du sol.

Il est particulièrement surprenant de constater que les concentrations des différents éléments en solution à l'exutoire ne montrent pas de variation avec le débit ni de variation saisonnière (cf. Ann.3). Nous avons vu sur la courbe de tarissement de la nappe qui constitue cet aquifère que le tarissement de 90 % de la nappe est obtenu au bout de 140 jours, ce temps étant largement suffisant pour l'équilibration de cet aquifère de petite taille par les phénomènes de diffusion des ions. Ainsi les eaux pénétrant dans l'aquifère arrivent à la superficie de la nappe qui descend lentement, et lors de la descente, les différences spatiales de concentration s'équilibrent par diffusion des ions.

En raison de ce fort temps de séjour des eaux, celles-ci devraient être à l'équilibre avec la calcite en sortant à l'exutoire, or ceci n'est pas le cas malgré les concentrations élevées en  $\text{HCO}_3$ . En fait, si l'on considère le pH et la  $\text{PCO}_2$  à la sortie de la source (7,1 et  $10^{-3,5}$  respectivement), des calculs du même type que ceux que nous exposerons dans le chapitre sur les sols calcaires conduisent à une concentration de 2250 ppm de Ca à la saturation. La constante de solubilité est définie par le produit des concentrations de Ca et de  $\text{CO}_3^{2-}$ , une solution est saturée par rapport à la calcite pour une  $\text{PCO}_2$  50 fois plus forte que la  $\text{PCO}_2$  atmosphérique et pour une concentration en Ca de 45 ppm. Ainsi, une  $\text{PCO}_2$  50 fois plus élevée dans l'aquifère que dans l'atmosphère étant fortement probable (*Stumm 1970*), les concentrations en Ca à l'exutoire peuvent correspondre à une saturation vis à vis de la calcite dans l'aquifère. Le dégazage de  $\text{CO}_2$  entraîne une sous-saturation des solutions par rapport à la calcite à l'exutoire. Les concentrations en calcium et en ion carbonate sont donc dues à la mise en solution de calcite en présence d'une  $\text{PCO}_2$  relativement élevée.

#### **4. ) ROLE DU SOL SUR LES CONCENTRATIONS DES ELEMENTS EN SOLUTION:**

---

Le but de cette partie est de déterminer l'origine des éléments dans les solutions de sol. Plusieurs processus peuvent être invoqués dans l'enrichissement en éléments de la solution du sol:

- altération des minéraux,
- échange entre éléments présents en solution et éléments présents sur le complexe d'échange,
- recyclage biologique,
- éléments d'origine atmosphérique.

Signalons d'ores et déjà que ces phénomènes ne concernent pas les mêmes échelles de temps. Les temps d'action des différents processus allant en décroissant dans la liste ci-dessus: l'altération agit sur plusieurs milliers d'années, le taux de saturation de la capacité d'échange se modifie sur plusieurs années, les quantités d'éléments recyclés par la végétation évoluent tout au long de l'année et les concentrations d'éléments d'origine atmosphérique changent à chaque pluie. Nous allons essayer de préciser le rôle joué par chacun des processus précités sur la composition des solutions de sol sur chaque site.

#### 4.1 - Rétention de certains éléments en surface:

Dans les horizons superficiels, les seuls éléments dont les concentrations sont diminuées par rapport à celles présentes dans les pluvio-lessivats, sont K, Rb et Pb. Nous examinerons les évolutions des concentrations en K et Rb dans le paragraphe sur le cycle biologique.

Si l'on effectue le calcul de l'enrichissement de Pb dans l'horizon superficiel pour un flux de 46 g/ha/an dans les pluvio-lessivats et une perte dans l'horizon profond de 5 g/ha/an ceci nous mène à 830 ans de dépôts au même rythme qu'actuellement. Ce temps n'a que peu de signification et est certainement surestimé car les rejets de Pb actuels, dus uniquement à la pollution, sont inférieurs à ceux des décennies précédentes pour 2 raisons: (1) la majorité des combustibles sont sans plomb actuellement (*Smith* 1981) et (2) les industries du début du siècle rejetaient nettement plus de métaux lourds qu'actuellement.

Ainsi les quantités de Pb présentes dans l'atmosphère sont nettement accumulées dans l'horizon de surface, mais il est difficile de définir le rythme d'accumulation en raison des variations historiques des apports.

#### 4.2 - Vitesse d'érosion chimique:

L'érosion chimique, ou lixiviation, est définie comme la quantité d'éléments partant hors d'un profil de sol en solution dans les eaux de drainage. La vitesse d'érosion chimique peut être estimée en comparant les pertes totales en éléments sur un profil de sol aux pertes annuelles dans la solution du sol. Contrairement à l'altération, on n'essaie pas de définir la quantité de minéraux transformés ou détruits mais la quantité d'éléments ayant réellement quitté le profil.

Le but de ce paragraphe n'est pas de reconstituer l'histoire du sol mais de montrer que les concentrations de certains éléments sont en accord avec un niveau moyen de perte constaté sur le profil, alors que ce n'est pas le cas pour d'autres. Cette démarche nous permet de séparer les éléments dont les concentrations sont proches de celles dues à une lixiviation moyenne de ceux dont les concentrations sont dues à d'autres processus que la lixiviation. Nous allons comparer les quantités de chaque élément perdues sur le profil aux flux annuels drainés hors de celui-ci.

##### 4.2.1 Calcul d'une vitesse d'érosion chimique de certains éléments:

Plusieurs précisions sont nécessaires avant d'effectuer ce calcul:

- Les pertes en éléments totaux:

Le calcul consiste à estimer la quantité théorique d'un élément présent à une certaine profondeur si celui-ci n'était pas lessivé. L'invariant pris en compte est Zr (cf. chap. 3.2). La différence entre cette valeur théorique et la valeur mesurée, nous donne le pourcentage d'élément lessivé sur l'horizon en question. La connaissance de la densité de l'horizon et de la quantité de matière organique contenue dans celui-ci détermine le poids de minéral perdu sur chaque horizon. Les valeurs sont ensuite sommées entre 0 et 80 cm, profondeur des lysimètres et exprimées en kg/ha.

- Les flux de drainage:

Nous avons calculé les concentrations moyennes obtenues par les lysimètres profonds, pondérées par les volumes. Ceci a été effectué sur les 23 campagnes sur lesquelles nous disposons de données lysimétriques. Les flux sont estimés à partir de données météorologiques moyennes. Les valeurs de pluviométrie de la station de Chalet du Villars sont bien reliées - en totaux cumulés - à celles du site de LRY (cf. chap.1 ), bien que notre site reçoive 10% de pluie en plus que la station de référence. La moyenne pluviométrique sur 50 ans à Chalet du Villars étant de 1150 mm, nous avons considéré en moyenne 1260 mm de pluie hors couvert à LRY. Avec les 20% d'interception calculés pour la forêt de LRY, ceci nous mène à 1050 mm de pluie sous couvert. L'utilisation du modèle de bilan hydrique nous indique en moyenne 550 mm de drainage à 80 cm pour cette pluviométrie (plus ou moins variable selon la répartition annuelle des pluies). Cette valeur sera prise comme valeur moyenne du flux sortant.

Nous avons soustrait la valeur des flux d'éléments entrants dans le système lorsque ceux-ci sont notables, en prenant la précaution d'éliminer les valeurs dues aux différentes pollutions récentes de l'atmosphère. Ceci a été effectué en reprenant le calcul des facteurs d'enrichissement des éléments par rapport à la composition de l'eau de mer ou de la croûte terrestre effectuée au chap. II.1. en prenant Si et Na comme référence. En ce qui concerne Na, nous avons montré que les concentrations dans les pluies sont uniquement d'origine marine et que les concentrations dans les pluvio-lessivats sont dues au dépôts secs. Aussi pour cet élément nous avons pris les concentrations actuelles dans les pluvio-lessivats comme input atmosphérique (le site étant considéré comme recouvert continuellement de forêt).

Nous avons calculé le temps nécessaire à la perte d'éléments, correspondant au profil de concentration actuel, avec le rythme de lixiviation actuel.

	A: pertes cumulées	B: Pertes actuelles	A/B: temps calculé
unités	t/ha	kg / ha./ an	années
Al	37.3	2.8	13300 (10640 - 15960)
Si	103	13.1	7900 (6600 - 9800)
Na	14.8	2.56	5800 (4800 - 7200)
Ni	139 E-3	12 E-3	11600 (9700 - 14500)
K	22.2	1.51	14700 (12300 - 18400)
Rb	34.4 E-3	3.3 E-3	13700 (11400 - 17100)

*NB: les pertes sont calculées par les quantités lixiviées sur le profil, le flux sortant est égal au drainage diminué des apports atmosphériques, le plus ou moins 20% dans le temps correspond à une variation de 20% dans l'estimation des flux.*

La similitude des résultats obtenus et la proximité de la valeur obtenue à l'âge estimé du sol (10 000 ans selon Gratier comm. perso.) suggère qu'une majeure partie des flux de ces éléments est due à l'altération.

Si l'on examine les valeurs de temps d'érosion chimique obtenus, on constate que le groupe d'élément Si et Na donne une moyenne de 6700 ans alors que K et Rb conduisent à des valeurs de 14200 ans, soit le double. Les concentrations obtenues dans les lysimètres céramique et membrane sont similaires pour Na, Si, alors qu'elles sont différentes pour K et

Rb (cf. chap.I.3). Le calcul à partir des valeurs de concentrations dans les lysimètres de type membrane donne des valeurs de temps de 4450 ans pour K et 1230 ans pour Rb (on obtient aussi une différence en ce qui concerne Ni). En ce qui concerne Al les concentrations obtenues par les lysimètres à membranes que nous avons pris en compte sont basées sur peu de campagnes et donc moins précises que celles des autres éléments, ceci pouvant être la justification de la surestimation du temps.

#### 4.2.2 Comportement des autres éléments:

Les éléments non pris en compte dans les calculs précédents sont les suivants: Mn, Cu, Ca, Mg, Sr, Fe, Cr et Ba. Les raisons en sont les suivantes, par élément:

- Mn et Cu n'ont pas fait l'objet de calculs pour des raisons analytiques. Les concentrations totales en Cu sont inférieures au seuil d'analyse de la fluorescence X, soit 4 ppm. Il est de plus possible que ces valeurs soient supérieures à 4 ppm puisque sur certains horizons, les extraits Tamm montrent des concentrations supérieures à cette valeur! Pour Mn, l'analyse des concentrations par la méthode de la fusion totale, mène à des concentrations très proches du seuil de détection du DCP-AES et les valeurs obtenues sont donc peu précises.

- Ca-Mg et Sr: lors de l'altération, ces éléments sont lixiviés les premiers, jusqu'à 1,5 m les concentrations totales en Ca sont de 0,5 % alors qu'elles sont de 3% à 2,5 m de profondeur. De même le pH eau du sol n'atteint 7 qu'à cette profondeur. Ainsi les eaux lysimétriques proviennent d'un sol acide dans lequel l'altération des carbonates n'a plus lieu. Nous avons essayé de déterminer les temps d'altération en considérant que la roche mère contenait les concentrations présentes à 2,5m et que les quantités perdues sont éliminées à l'exutoire (en prenant toujours 550 mm de drainage en ce point). Les estimations sont de 3900 ans pour Ca, 4900 ans pour Mg et 3900 ans pour Sr. Ces valeurs sont comparables à celle obtenues précédemment bien qu'un peu plus faible, ceci en raison de l'altération de la molasse déjà existante à la profondeur de 2,5 m.

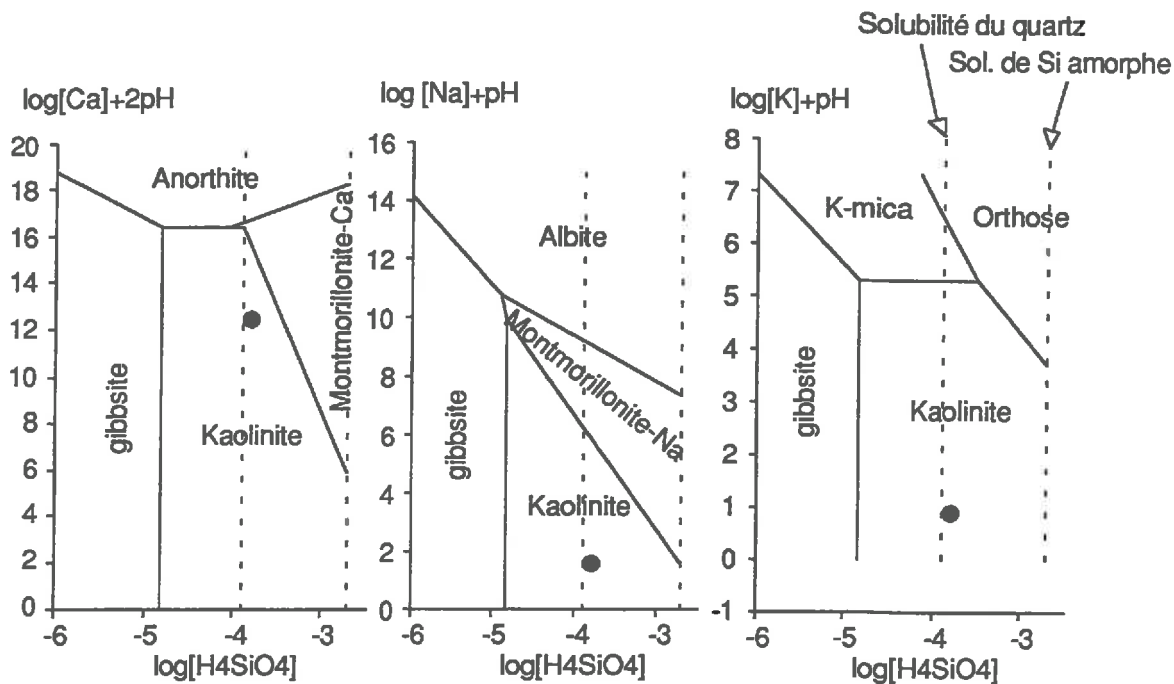
- Fe et Cr: le calcul des temps selon la méthode précédente donne des valeurs supérieures à 150 000 ans soit 20 fois plus que celles trouvées pour Si et Na. En ce qui concerne Fe, la considération des concentrations présentes dans les lysimètres à membrane réduit ce temps à 27 000 ans. Le fer est mis en solution dans le sol uniquement sous forme réduite, donc en l'absence d'air. Après sa libération celui-ci est soit adsorbé sur les argiles ou forme rapidement différents hydroxydes. Ainsi le déplacement du fer dans le sol le long d'un profil se fait souvent associé à des colloïdes (*Luxmoore et al.*1990). Ces colloïdes sont certainement stoppés en partie par les lysimètres (plus par les bougies céramiques que par les membranes) et aussi lors de la filtration. Aussi les concentrations réelles de fer transportées par les suspensions dans la solution du sol sont très difficile à mesurer et certainement toujours sous-estimées par rapport aux quantités réellement éliminées du profil.

Le même raisonnement peut être appliqué pour Cr, très peu soluble à ce pH (*Bartlett* 1976b)

- V: le profil vertical de concentrations totales en V montre une faible lixiviation de cet élément. L'incertitude sur les concentrations de V dans les apports atmosphériques non pollués est importante par rapport aux flux de drainage, ceci nous empêche de réaliser un calcul précis sur V.

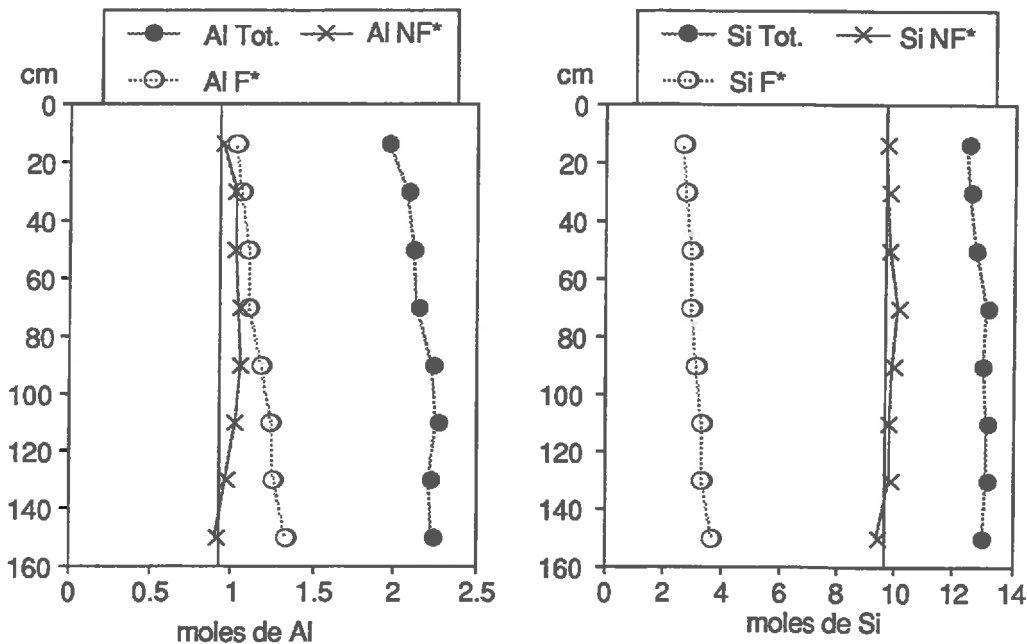
- Ba: Les concentrations totales dans le profil de sol montrent des variations importantes que l'on ne peut attribuer à aucun facteur précis. En prenant les valeurs brutes, le calcul effectué précédemment donne un temps d'altération de 1700 ans. De plus Ba existe dans

**Fig.40 : Composition de la solution du sol de LRY inscrite dans différents diagrammes d'équilibre.**



**Fig.41 : évolution des concentrations totales et des concentrations liées aux feldspaths.**

NB: Al et Si F\* sont les concentrations de Al et Si inclus dans les feldspaths, NF\* représente la différence entre tot - F\*.



les solutions de sols calcaires à des pH élevés, on ne peut donc invoquer, pour Ba une évolution récente liée au pH. Les concentrations dans les lysimètres à membranes sont peu différentes de celles présentes dans les bougies céramiques. De plus la solubilité de Ba dépend peu du pH et pas du Eh (cf. chap.II) et ne pose donc pas de problèmes au niveau du prélèvement des eaux. On ne trouve pas de raison simple à ces concentrations en Ba plus fortes actuellement que l'estimation selon la lixiviation historique.

### 4.3 - Interprétation minéralogique de l'érosion chimique:

Nous avons peu de moyens d'établir le devenir des minéraux dans le sol car nous ne disposons pas d'analyse minéralogique de ce sol. Sachant que les solutions de sol correspondent au profil de quantité totale d'éléments, nous avons essayé de tester la stabilité de différents minéraux vis à vis de la solution du sol.

Nous avons placé les valeurs des concentrations moyennes de nos solutions sur plusieurs graphes d'équilibre: albite - montmorillonite - kaolinite, anorthite - montmorillonite - kaolinite et K-mica - orthose,- kaolinite (cf. fig.40). Dans tous les cas, les solutions sont situées dans le domaine de la kaolinite. Ainsi, théoriquement la seule réaction possible entre tous ces minéraux est la dissolution de chacun d'eux au profit de la kaolinite. Cette approche est très globale car avant de former de la kaolinite, les minéraux du sol vont certainement évoluer vers des intergrades alumineux (*Robert 1980*).

Afin de situer l'ampleur de ces dissolutions et néoformations, nous nous sommes livrés à un calcul simple. Nous essayons d'estimer si la quantité d'Al libérée lors de l'altération des feldspaths est lixiviée ou si elle est réabsorbée dans une phase enrichie en aluminium (intergrades alumineux, kaolinite ou autres). Ca, Na et K sont considérés comme étant incorporés dans l'anorthite, l'albite et l'orthose respectivement. Pour Ca, ceci n'est valable que sur la partie décarbonatée du profil, l'échantillon carbonaté pris à 2,5 m de profondeur ne sera donc pas pris en compte. Le nombre de moles d'Al et de Si incluses dans les feldspaths sont calculées selon les compositions théoriques des trois feldspaths, soit: anorthite:  $1Ca- 2Al- 2Si$ , albite:  $1Na- 1Al- 3Si$  et orthose:  $1K- 1Al- 3Si$ . Ceci permet d'établir pour chaque horizon la quantité théorique d'Al et de Si inclus dans les feldspaths.

La quantité d'Al incluse dans les minéraux ferro-magnésiens tels que les pyroxènes est faible, et ne peut libérer sur le profil de LRY que des quantités de l'ordre de 0,1 moles/kg de sol, quantités qui seront négligées dans notre calcul.

Les profils présentés sur la fig.41 montrent que Si total, Si lié aux feldspaths (Si F\*), Al total et Al lié aux feldspaths (Al F\*) décroissent vers la surface, en raison de l'altération. Si l'altération des feldspaths se fait au profit d'une phase minérale néoformée, la quantité de Al non feldspath (soit Al tot. - Al F\* appelé Al NF\*) doit augmenter sur le profil. Par rapport au niveau de Al NF\* présent à 1,5 m, on note une légère augmentation le long du profil. Cette quantité de Al non lessivé sur le profil correspond à environ 25% de l'Al résultant de l'altération des feldspaths.

Cette valeur n'a aucune signification réelle car nous avons effectué trop d'approximations, néanmoins il semble qu'une partie de l'aluminium libéré lors de l'altération se soit accumulé dans une phase minérale en voie de néoformation. Les analyses



aux rayons X effectuées par *Keller* (1991) sur les sols du même type à St Cierges montrent une augmentation qualitative des concentrations en kaolinite le long du profil.

Au vu de la stabilité des profils de Si, le quartz semble invariant dans le sol de LRY.

#### 4.4 - Eléments libérés en milieu acide:

Le profil des concentrations totales en Zn indique une légère accumulation de cet élément en surface alors que les flux sortant du lysimètres situé à 80 cm sont importants. Sur la fig.34 on constate d'autre part une augmentation considérable des concentrations de Zn dans les extraits à l'eau lorsque le pH eau du sol descend en-dessous de 5. De plus, de nombreuses études signalent une forte rétention de Zn sur les argiles pour un pH plus élevé, alors qu'en dessous de pH 5, celles-ci libèrent des quantités croissantes de Zn avec la baisse de pH (*Sanders* 1983). Notons que Zn est bloqué à un pH neutre puisque les concentrations dans la source sont nulles. La libération de Zn serait due à l'acidification des profils. Le pH du sol ne semble être en dessous de 5 que depuis peu de temps puisque la libération de Zn n'est pas visible sur les concentrations totales. Le dépôt de Zn en surface (0 à 8 cm) correspond à l'équivalent de 16 années de dépôts de pluvio-lessivats, cette accumulation est donc temporaire et négligeable à long terme.

Les flux annuels de Zn lessivés en dessous de 80 cm équivalent au cinquième de la quantité stockée sur la CEC entre 8 et 80 cm. Ceci démontre la forte mobilité de Zn dans un sol dont le pH est inférieur à 5.

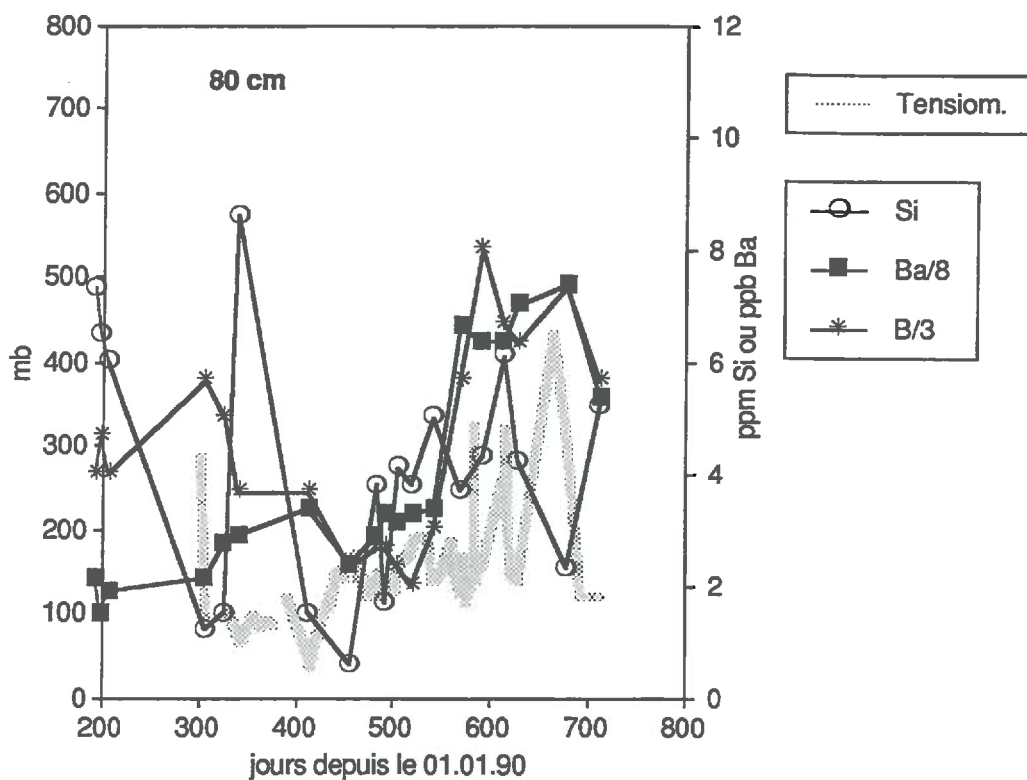
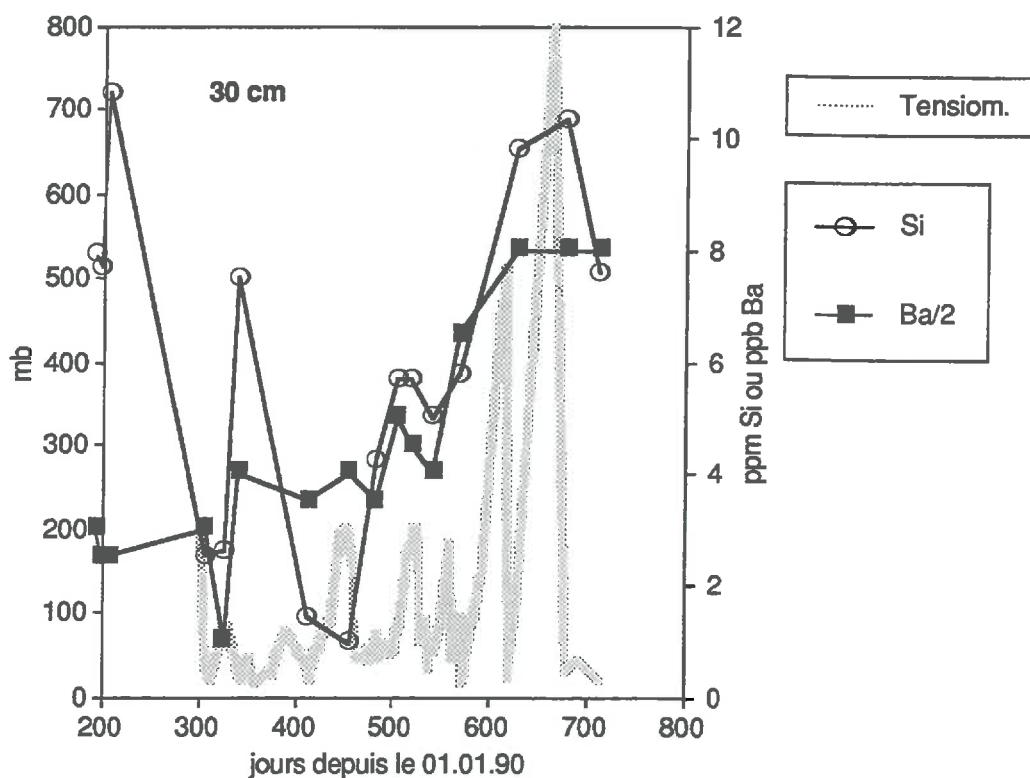
Dans les extraits à l'eau, les concentrations de Mn montrent le même schéma que celles de Zn, cet élément est aussi nettement libéré à 80 cm. Les variations de concentrations totales de Mn sur le profil, même difficilement interprétables, ne correspondent pas à de tels lessivages. Mn semble donc aussi être sujet à une lixiviation récente. Le potentiel rédox du sol doit jouer un rôle important dans la libération de Mn, mais nous n'avons pas constaté de relations entre concentrations de Mn et état hydrique du sol. Ces évolutions de potentiel rédox sont peut-être à l'origine de la variabilité importante des quantités de Mn amorphe dans le profil de sol (cf. fig. 36).

Dans les extraits à l'eau, les concentrations en Al et Fe augmentent notablement lorsque le pH du sol est inférieur à 4,4. Malgré une saturation de la capacité d'échange nettement plus importante en Al qu'en Ca, Al est minoritaire en solution. Ainsi la libération de Al et Fe en milieu acide n'est pas encore prononcée sur le sol de LRY, mais l'évolution du sol peut rapidement mener à ce stade, si le pH descend en dessous de 4,4.

#### 4.5 - Rôle du cycle biologique:

Nous avons vu que la concentration de K en solution dans le sol à 80 cm correspondait à l'altération du profil durant en moyenne 6 à 8000 ans. Ce calcul a été effectué en tenant compte des apports atmosphériques hors du couvert forestier. Or les apports dans les pluvio-lessivats sont 10 fois plus élevés que hors couvert et 5 fois plus élevés que les flux sortant à 80 cm. Si l'on considère que ce sol a été recouvert de forêt lors de la majorité de son développement, les quantités apportées dans les pluvio-lessivats auraient conduit à un enrichissement en K d'environ 150%, de la valeur de la roche-mère, dans le sol. Or on constate que le profil de concentration totale de K dans le sol évolue comme si cet apport n'existait pas.

**Fig.42 : Evolution des concentrations de Si en fonction des données tensiométriques sur le site de LRY.**



Pour justifier cela la seule solution est de considérer que les concentrations de K dans les pluvio-lessivats sont le fruit d'un cycle interne au système. De plus à 30 cm de profondeur, les flux de K sont 7 à 8 fois plus faibles que dans les pluvio-lessivats, ainsi le potassium est recyclé par la végétation dans les 30 premiers cm.

Le même raisonnement peut-être appliquée à Rb, qui est d'ailleurs fortement corrélé à K dans les pluvio-lessivats. Pour cet élément aussi, les flux biologiques sont supérieurs aux flux de type pédologiques provenant par exemple de l'altération. En ce qui concerne Mn, une partie importante des flux peut être attribuée au recyclage biologique (*Hofken* 1986), sinon on constaterait une accumulation nette de Mn en surface, par contre la quantification des flux biologiques est difficile en raison du peu de précision sur les concentrations totales en Mn sur le profil.

Le stock de Mg dans la roche-mère est important et la concentration de Mg varie sur une grande profondeur, le bilan est donc plus difficile à établir que pour les autres éléments. De plu, les flux dans les pluvio-lessivats sont faibles par rapport à ceux présents dans le solutions de sol, et l'on constate une nette augmentation des concentrations entre pluvio-lessivats et solution de sol à 30 cm, ce qui ne justifie pas un recyclage biologique rapide, contrairement à K.

Notons que l'augmentation de concentration totale d'un élément vers la surface est souvent considérée comme un signe de recyclage biologique de celui-ci. Nous avons vu, dans le cas de K et Rb qui sont fortement recyclés, que ceci ne se vérifiait pas car la végétation réabsorbe instantanément le K disponible. Dans cette étude, nous avons négligé les quantités d'éléments apportés par la minéralisation de la litière, or Ca est recyclé en majorité par cette voie (*Johnson* 1990). Le stock de Ca accumulé dans l'horizon de surface (cf. fig.36) est certainement dû au temps de minéralisation des aiguilles avant libération de Ca en solution.

#### **4.6 - Importance des conditions hydriques:**

En raison de l'évolution saisonnière des concentrations en Si et Ba et de leur faible implication dans les cycles biologiques, nous avons essayé de mettre en parallèle les concentrations de ces éléments et les termes du bilan hydrique.

Nous constatons une similitude entre les concentrations de Si et Ba et les données tensiométriques (cf. fig.42). Il est difficile de faire une réelle corrélation en raison de pas de temps différents et des évolutions rapides des données tensiométriques. Néanmoins cette comparaison nous paraît satisfaisante et le rôle de la tension de l'eau dans le sol sur les évolutions des concentrations existe. Soulignons que les données concernant la teneur en eau du sol sont reliées à ces éléments de façon beaucoup moins nette, ce phénomène n'est donc pas dû au simple effet de concentration en fonction de l'évaporation. Il semble que le degré de rétention de Si et Ba sur la matrice du sol soit fonction du degré de liaison entre sol et solution. Nous retrouvons ici les suppositions effectuées au chapitre sur l'utilisation des bougies, consignant la possibilité d'une relation entre potentiel hydrique et concentrations des éléments en solution en raison des attractions des ions par les surfaces chargées.

Les autres éléments ne montrent pas de relation avec les termes du bilan hydrique malgré une corrélation de Ca, Mg, K, Zn avec Cl. Notons que sur la période de fortes variations de concentrations de ces éléments nous ne disposons que de données simulées peu précises en

ce qui concerne les potentiels hydriques. L'origine de cette relation entre éléments reste donc inexpliquée.

## CONCLUSION.

---

*Le sol brun acide de Lutry est profond et drainant, le lent écoulement de la nappe peut entraîner occasionnellement une saturation du profil jusqu'à la surface. L'utilisation d'un modèle de bilan hydrique de type capacitif permet de bien rendre compte des évolutions des teneurs en eau. L'interception et l'évaporation représentent 56% des apports.*

*Cl et SO<sub>4</sub> sont invariants si l'on exclue leur concentration relative par évaporation; B et V montrent la même dynamique avec une certaine rétention entre sol et source.*

*Les concentrations en solution de K, Rb, Si, Na, Al et Ni, éléments généralement accumulés dans la phase cristalline du sol, correspondent à une altération lente du profil selon un rythme constant depuis la formation du sol. Les bases et Si issus de l'altération des feldspaths sont lixiviés alors qu'une partie de Al semble s'accumuler dans une phase amorphe.*

*V, Cr et Fe sont certainement à rapprocher de ce type de dynamique malgré les difficultés de mesure des concentrations en solution. Les niveaux de Ni élevés en solution sont induits par une lixiviation très prononcée de cet élément, la résistance à l'érosion chimique des éléments proches de Fe étant dans l'ordre: V-Cr > Co-Fe > Ni.*

*Le pH du sol est stable jusqu'à 1,4 m en raison de la capacité tampon d'Al dans ces conditions. Ce pH inférieur à 5 implique la libération de quantités importantes de Mn et Zn qui sont refixées plus bas, avant le front de décarbonatation.*

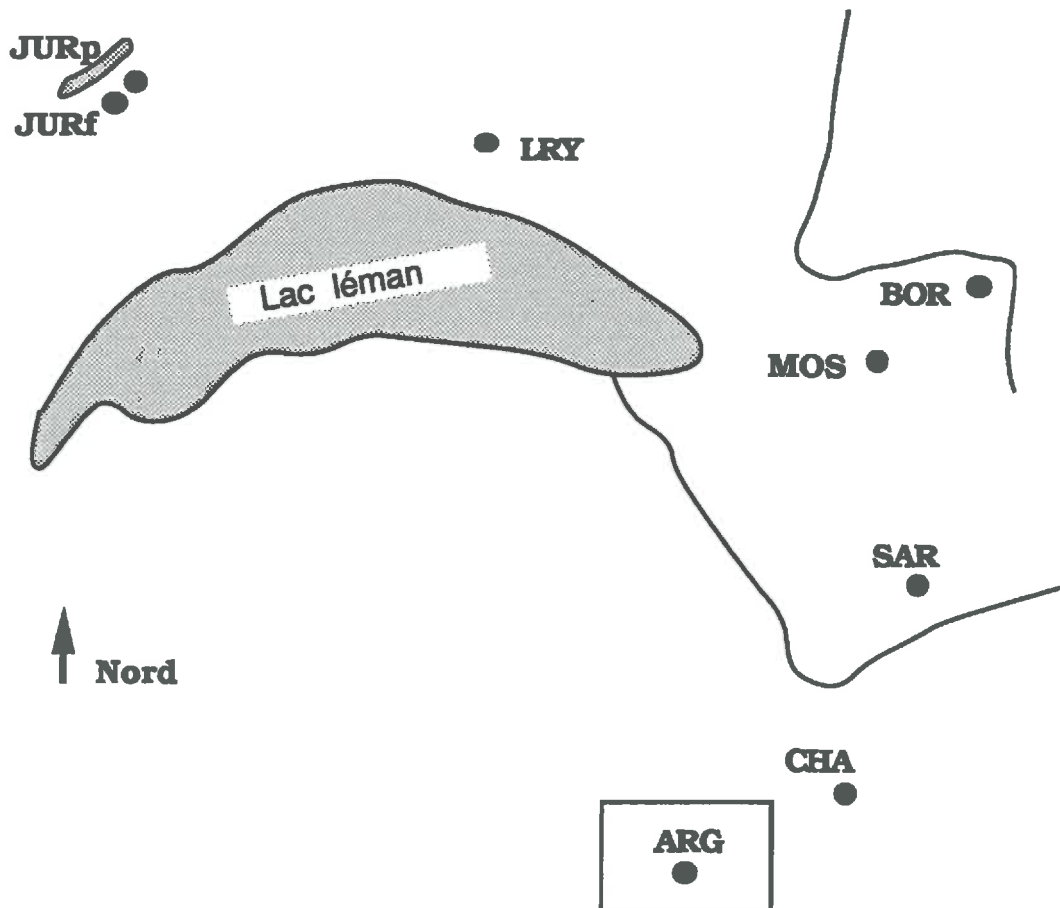
*Pb est fortement accumulé dans la matière organique; les limites des techniques analytiques ne nous permettent pas d'analyser correctement le devenir de Cu dans le sol.*

*La dynamique de Ba, fortement lixivié en surface, est complexe, n'est pas reliée au niveau de lixiviation historique, ni à des modifications de pH, ni aux apports atmosphériques.*

*K et Rb sont sujets à un puissant recyclage biologique dans les 30 premiers cm du sol, Mn suit certainement une dynamique semblable mais moins prononcée.*

## CHAPITRE II.

# DYNAMIQUE DES IONS SUR UN PODZOL: LE SITE D'ARGENTIERES



L'étude des transferts d'éléments dans le sol brun acide de LRY nous a permis de dégager l'importance de la pédogénèse et des apports atmosphériques sur la dynamique des ions. Le site d'Argentières est un site de montagne sur lequel nous allons pouvoir aborder l'influence d'un régime hydrique contrasté sur la dynamique des éléments. Ceci est fait dans la première partie dans laquelle nous dégagons les termes du bilan hydrique. Cette étape est une ouverture sur le problème fondamental en hydrogéologie de l'estimation des quantités d'eau ruisselant et des quantités pénétrant dans l'aquifère.

Le suivi d'un podzol est indispensable dans le travail que nous menons, car cette évolution pédogénétique est une des plus marquée et sa répartition géographique est importante. De plus, dans un podzol, les dynamiques de certains éléments (Al et Fe) sont originales et mettent en évidence des caractères spécifiques de ces éléments. Il est donc intéressant de situer les dynamiques des éléments traces que nous étudions dans le contexte spécifique de la podzolisation. La spécificité du fonctionnement des podzols ainsi que les caractéristiques fonctionnelles du sol étudié sont abordées après le chapitre sur les conditions hydriques

Le site d'Argentières est installé à 1900 m sur un flanc de moraine gneissique présente de pente moyenne (30%). Le sol est un podzol alpin peu profond répandu à l'étage subalpin dans la vallée de Chamonix (*Dambrine* 1985). La description et la répartition des sols dans le paysage est faite par *Dambrine* (1985). La porosité du sol, très forte en surface baisse rapidement en profondeur. Le profil est décrit en annexe 2.

## 1.) LE BILAN HYDRIQUE :

---

Les composantes du bilan hydrique des stations de haute montagne sont difficiles à établir pour les raisons suivantes:

1. La période enneigée et l'épaisseur du manteau neigeux sont importants, et l'estimation des volumes d'eau infiltrés lors de la fonte est difficile.
2. En raison des paramètres météorologiques et d'accès, nous disposons de peu de campagnes de mesure.
3. La pente souvent forte sur ces stations peut générer des transferts d'eau latéraux aussi bien dans le sol que dans le manteau neigeux.

Aussi, au lieu d'essayer d'examiner les valeurs moyennes des rapports Quantité d'eau entrant / Quantité d'eau sortant, nous essayerons de tirer le maximum d'information de chaque événement pluvieux et dans certains cas de la fonte de la neige.

### 1.1 Résultats:

Le site est équipé de deux séries de lysimètres, une dans le A2 (env. 10 cm) et une dans le Bs (env. 50 cm, cf ann.2). Nous avons comparé les quotients Quantité d'eau entrant / Quantité d'eau sortant en A2 et les valeurs des rapports de concentrations de l'ion chlorure. Les campagnes lors desquelles ces valeurs sont connues sont rassemblées dans le tableau suivant:

num	4	5	6	7	8	9	13	14
date	1.5 au 16.5	16.5 au 25.6	25.6 au 1.8	7.8 au 7.9	7.9 au 8.10	8.10 au 18.1	7.6 au 26.7	26.7 au 23.10
Qout/Qin	<4.71	4.02	.77	0	1.16	4.02	1.51	.94
Cl pluie	.4	.3	.3	.3	.2	.2	.2	.15
Cl sol	.3	.4	.7		.7	.4	.2	.35
rap Cl	1.25	.75	.43		.29		1	2.33

NB: Qout: volume d'eau dans lysimètre de surface, Qin quantité d'eau de pluie, Cl pluie et sol: concentrations en Cl en mg/l. Les années sont 90 et 91.

Les faibles teneurs en Cl et une erreur analytique de 0.1 mg/l impliquent une forte erreur sur les rapports de concentrations de chlorures. Néanmoins les rapports de concentration de chlorures suivent les mêmes variations que celles des rapports de volumes: on note une évaporation en été et des concentrations de Cl semblables lors des campagnes 4 et 5 sans évaporation (présence de neige). Les campagnes 5 et 9, sans évaporation, présentent toutes deux des rapports de volumes sortant sur volume entrant égaux à 4.02 l/l. Cette identité des rapports de volumes d'eau lors de périodes sans évaporation nous conduit à admettre cette valeur comme estimation de la surface d'interception réelle des lysimètres en A2. Pour cette station il n'y a pas de ruissellement en raison de la capacité de rétention en eau de l'horizon humifère ( Dambrine 1985) et du type de végétation.

La surface d'interception des lysimètres en A2 est estimée à 31% de la surface installée, chiffre plus élevé que dans le Jura (cf. chap 3.1). Ceci peut être justifié par le fait qu'à Argentières, les lysimètres ont été enfoncés très facilement dans un horizon sableux et donc avec un minimum de perturbation. Le contact sol - lysimètre doit donc être meilleur que dans le Jura. Néanmoins la surface d'interception reste une portion minoritaire de la surface installée.

### 1.2 L'évapotranspiration Réelle:

Lors de l'été 1990 la station a reçu 90 mm de pluie, soit 9.0 l/dm<sup>2</sup> alors que les lysimètres ont donné 4.8 l par dm<sup>2</sup> (en tenant compte de l'efficacité calculée précédemment). L'évapotranspiration représente dans ce cas 47% du volume d'eau reçu sous forme de pluie. En valeur absolue ceci représente 429 mm d'évapotranspiration sur la période du 25 Juin au 8 Octobre 1990. En 1991, sur 5.9 l/dm<sup>2</sup> de pluie reçus entre le 7 Juin et le 23 Octobre seuls 1.76 sont infiltrés ce qui nous conduit à une valeur de 414 mm d'évapotranspiration. La similitude de ces deux valeurs pour les deux années conforte la validité de notre raisonnement. Cette valeur peut paraître élevée, mais l'activité des plantes de montagne est forte en été.

Plusieurs auteurs (Bernath 1990, Sanders 1990, Wright 1990) ont établi que l'évapotranspiration réelle moyenne journalière à ces altitudes lors du mois le plus chaud est supérieure à 3 mm/j. Entre le 1 Août et le 7 Septembre 1990, il a plu 147 mm, soit 4,1 mm/j en moyenne alors que les lysimètres n'ont pas donné d'eau. Une évapotranspiration supérieure à 3 mm/j paraît donc tout à fait plausible. Si l'on considère que l'évapotranspiration est de 3 mm du 15 juin au 15 août et de 2 mm du 15 mai au 15 juin et du 15 août au 15 septembre, ceci entraîne une évapotranspiration totale de 300 mm sur l'été. Les valeurs que nous trouvons semblent surestimées. Le calcul de la surface des lysimètres en période hivernale dans un sol généralement saturé a certainement surestimé l'efficacité moyenne des lysimètres tout au long de l'année.

### 1.3 Fonte de la neige:

La fonte de la neige est toujours constituée de deux étapes: une fonte continue qui dure tout l'hiver et une fonte brutale lorsque l'ensemble du manteau neigeux passe à 0° C. Les valeurs de l'infiltration lentes sont les suivantes: 2,1 l soit 52 mm en 1990 et 2,7 l soit 68 mm en 1991. Ceci correspond à des valeurs de fonte de 0,4 à 0,45 mm/j, données qui sont compatibles avec la bibliographie ( *David et al.* trouvent 0,8 mm/j à l'étage montagnard, plus chaud). (2) La fonte rapide: elle est très nette lors de la campagne 4 par exemple: 1 m de neige correspondant à 315 mm d'eau ont fondus en 15 jours, la pluie n'a pu être qu'estimée à une valeur supérieure à 46 mm. Dans ce cas, les volumes obtenus dans les lysimètres de surface correspondent à 423 mm d'eau, aussi nous pouvons estimer que la quasi totalité de la neige a pénétré le sol. La même difficulté est survenue en 1991 puisque le pluviomètre a été renversé lors de la fonte. Mais dans ce cas encore, les valeurs obtenues par les lysimètres sont largement supérieurs au volume de neige fondue.

Ainsi nous pouvons considérer que sur cette station presque toute la neige est infiltrée en fin de fonte. Par contre du 9.5 au 26.5 1991, sur un minimum de 143 mm perdus par la couche de neige, seuls 96 sont retrouvés dans les lysimètres de surface. Au début de la fonte il existe certainement des pertes par ruissellement interne dans le manteau neigeux.

*Notons que les volumes infiltrés doivent être importants puisqu'il existe une nappe perchée à cette période malgré une porosité élevée.*

### 1.4 Les lysimètres profonds (Bs 50 cm):

Sur cette station nous n'avons installé que 4 lysimètres profonds et ceux-ci ont été raccourcis en raison de la difficulté de pose. La surface installée est de 9 dm<sup>2</sup>, néanmoins, le collecteur a été rempli (soit plus de 38 l) lors de plusieurs campagnes (cf ann.3). Ainsi lors de la campagne 6 les lysimètres de surface ont récolté 0,25 l/dm<sup>2</sup>, alors qu'en profondeur ce rapport dépasse 4. La seule justification possible de ces différences est la présence d'écoulements latéraux. Ces phénomènes sont connus et peuvent s'étendre sur de longues périodes, même en terrain pentu (*Wilson 1990*). De plus nous avons noté à certaine période la présence d'une nappe perchée montant jusqu'à 20 cm de la surface du sol.

Lors de la campagne 6, nous pouvons estimer la surface drainée par les lysimètres profonds: en surface l'infiltration est de 25 mm d'eau et en profondeur, chaque lysimètre récolte au minimum 9,5l. Si l'on suppose que les flux restent dans un plan vertical, ces 9,5 l proviennent d'une zone de 7,5 cm de large (largeur des lysimètres) et de n décimètres de long avec  $n \times 0,75 \times 0,25 = 9,5$  soit  $n=50,6$  dm ou 5,1 m. Cette estimation est minimale car les lysimètres saturés ont certainement débordé. Nous sommes réellement en présence de flux latéraux puisque 3 dm de lysimètres récoltent les flux provenant d'une longueur supérieure à 50 dm. Ce calcul est simplement indicatif car la présence d'une nappe perchée peut induire des flux importants à cause de la différence de pression entre l'eau de la nappe (pression positive) et le lysimètre (pression atmosphérique).

La présence d'écoulements latéraux provient de la plus faible conductivité hydraulique des horizons profonds par rapport à ceux de surface. Ceci pourrait indiquer l'absence de flux hydriques pénétrant profondément dans la moraine. Dans cette éventualité, tous les flux hypodermiques alimenteraient ainsi la rivière, ce qui n'est pas le cas vu la composition chimique de celle-ci totalement différente de celle des eaux lysimétriques.



De plus, sur les talus creusés lors de la mise en place des chemins, on observe des zones à forte porosité comportant des revêtement brunâtres semblables à ceux du Bh. En ces points, le fer, l'aluminium et la matière organique sont entraînés à une profondeur supérieure à 1 m alors qu'ils sont stoppés entre 30 et 40 cm normalement. Des infiltrations ponctuelles importantes semblent donc avoir lieu en ces points.

### **Conclusion:**

*Sur le cycle Mai 1990-Avril 1991, 1020 mm sont infiltrés sous l'horizon A2. Cette valeur n'est qu'une estimation puisque nous avons vu que l'efficacité moyenne des lysimètres était surestimée en été. Si l'on considère que la pluviométrie moyenne est de 1700 mm, l'évaporation supérieure à 300 mm et que la fonte hivernale superficielle n'est pas infiltrée, cette valeur d'infiltration annuelle paraît acceptable. Néanmoins, selon le type de manteau neigeux et les conditions lors de la fonte, la quantité d'eau infiltrée est très variable (en 1991 celle-ci a été plus faible). Aussi cette valeur sera considérée comme approximative en raison de fortes variations interannuelles.*

*Une analyse de la fonte de la neige en conditions réelles s'avère nécessaire.*

*Sans avoir pu les quantifier précisément, nous avons mis en évidence d'importants écoulements latéraux dans le sol.*

## **2) LE SOL DE LA STATION D'ARGENTIERES:**

---

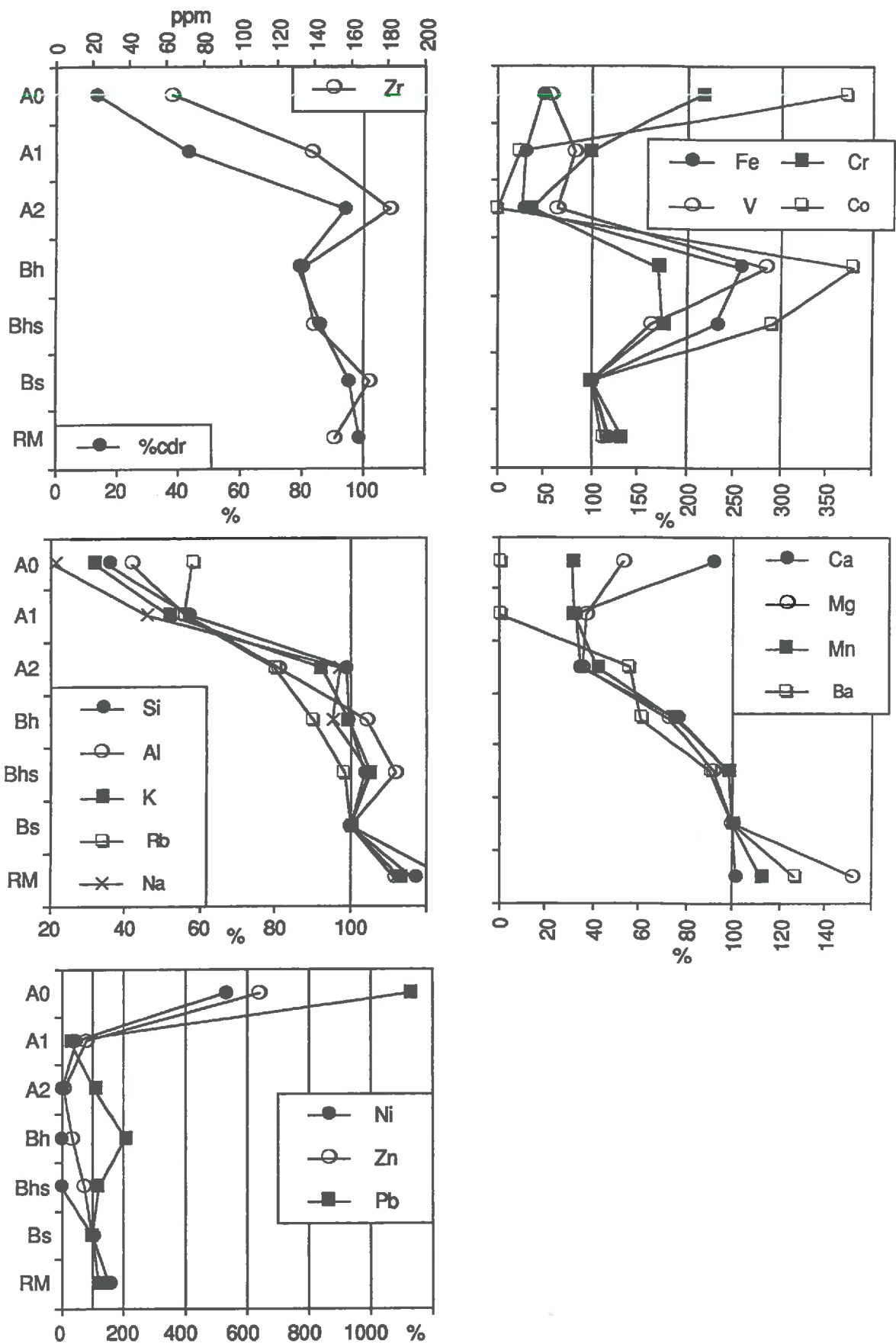
### **2.1 Généralités concernant la podzolisation:**

Si la morphologie d'un sol permettant de le nommer podzol est assez évidente, la mise en évidence des processus chimiques permettant la mise en place de ce type de sol l'est beaucoup moins et est encore sujet à controverse. *Dambrine* (1985) montre que l'étage subalpin de la vallée de Chamonix est principalement occupé par des podzols. L'étagement bioclimatique est donc le facteur principal de la différenciation de sols podzolisés. Néanmoins, cette observation est tempérée par la prise en compte du facteur de stabilité du milieu. L'influence de ce facteur est aussi montrée par *Souchier* (1971). En effet, les sols situés sur de fortes pentes reçoivent des apports latéraux de matière minérale et organique qui tendent à enrichir le sol et l'évolution de ceux-ci est alors plutôt orientée vers les sols bruns.

D'autres facteurs, dont l'importance est variable selon les sites, peuvent influencer la podzolisation, parmi ceux-ci: la pluviométrie (*Pédro* 1970), le type et le degré d'évolution de la matière organique (*Souchier* 1979) et la capacité de la végétation à recycler les éléments minéraux des horizons profonds (*Dambrine* 1985).

Dans le milieu alpin qui nous concerne, *Robert et al.* (1980), met en évidence l'existence de phénomènes de migration du fer dans les roches mêmes, sur une épaisseur de l'ordre du centimètre lors de la colonisation de celles-ci par la végétation. Ici, l'importance des acides organiques est évidente dans les mouvements du fer. Cet auteur, de même que *Dambrine* (1985) insiste aussi sur le rôle des transferts hydriques latéraux dans la translocation des éléments. La caractéristique principale des podzols étant la redistribution de la matière organique mais aussi l'accumulation d'oxydes de fer et d'aluminium amorphes dans l'horizon B, *Robert* (1980) souligne que la matière organique joue le rôle de ligand dans ces milieux en empêchant la cristallisation des oxydes.

**Fig.43: Éléments totaux corrigés en fonction des évolutions de Zr et du contenu des horizons profonds à ARG.**



Une des explication de la podzolisation peut être schématisée par le transfert de matière organique et plus particulièrement d'acides fulviques liés à Al et Fe depuis l'horizon éluvial E. Ces complexes sont stoppés dans l'horizon d'accumulation Bh et leur minéralisation progressive libère Al et Fe stabilisés dans leur forme amorphe par la matière organique restante.

*Farmer* (1982) suggère la formation d'imogolite chargée positivement dans les horizons de surface suivie d'une migration de celle-ci qui est arrêtée dans l'horizon Bs en raison du pH. Dans le deuxième stade d'évolution les acides fulviques migrent de A2 en Bs et sont précipités sur les surfaces de l'imogolite, transformant l'horizon Bs en BhBs.

Notre étude ne se propose pas de trancher pour l'une ou l'autre des théories mais de replacer nos analyses de sols et de solutions de sol dans le contexte de ce type de sol présentant des dynamiques d'éléments complexes.

## 2.2 Profils d'éléments totaux:

Pour étudier ce sol, nous avons analysé en premier lieu les profils de concentration en éléments totaux. Ces concentrations varient fortement avec la densité de l'horizon considéré. Afin de tenir compte des variations de densité, nous avons du trouver un élément non perturbé par les processus de lixiviation ou d'accumulation présents dans ce type de sol. Nous constatons sur la figure 43 que les concentrations totales de Zr suivent le pourcentage de matière minérale du profil avec une augmentation des concentrations par rapport à la matière minérale en surface. Ce profil est similaire à celui d'un invariant dont la concentration résulte d'une dilution par la matière organique et des pertes de matière minérale en surface. De plus, Zr est souvent considéré comme invariant sur les profils de sol (*Sverdrup* 1989). Néanmoins, nous ne pouvons affirmer que cet élément est totalement invariant sur ce sol, ainsi toutes les accumulations ou pertes d'éléments seront calculées en fonction de celles de Zr, cet élément étant le moins influencé par les processus pédogénétiques.

Les profils de concentrations totales corrigées par rapport aux variations de Zr (cf fig.43), nous apportent les informations suivantes, en considérant une évolution depuis la profondeur jusqu'à la surface du sol:

1. Dans les horizons Bh et BhBs, les pertes de Ca, Mg, Mn, Ba, Ni et Zn sont importantes. A l'inverse, ces horizons présentent de nettes accumulations de Fe, V, Pb, Cr et Co. Il existe une accumulation de Al et Cr en BhBs.

2. L'horizon A2 est un horizon éluvial dans lequel la quasi-totalité de Co, Zn et Ni ont disparu, 60% de Ca, Mg et Mn ont été éliminés par rapport aux quantités présentes en Bs ou dans la moraine.

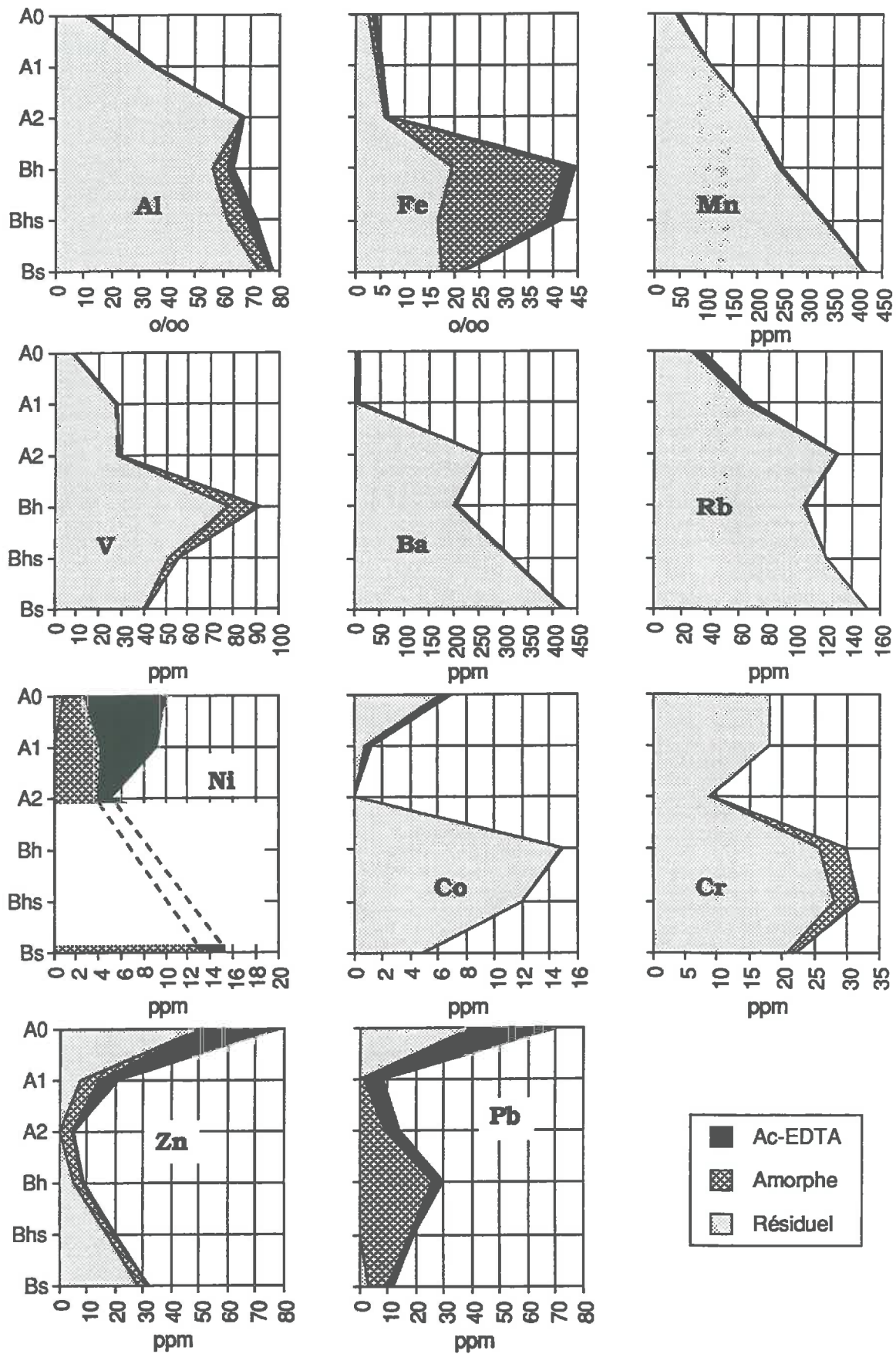
Contrairement aux horizons Bh et BhBs, Fe est lixivié de cet horizon: 70% du fer ont été éliminés, il en est de même pour Cr. La déplétion de V est de 40%, celle de Al et Rb de 20%. Seules les concentrations de Si, Na, K et Pb sont équivalentes à celles des horizons profonds.

3. En A1 puis en A0, les pourcentages de lixiviation de Si, K, Al, Na et Rb sont semblables, aussi, mis à part Zr, la roche-mère est altérée dans sa totalité. Les concentrations de Fe, V et Mn sont similaires à celles de l'horizon A2.

Par contre, la présence de matière organique entraîne l'accumulation en surface de Pb, Ni, Zn, Co, Cr et Cu. Par rapport à la roche-mère, les concentrations en Pb sont multipliées par 4,3, celles de Zn par 2,4 ce facteur étant de 2 pour Ni et de 1,4 pour Co. Les concentrations en Cu étant en dessous des limites de détection pour Cu, nous n'avons pu définir ce rapport, mais *Keller* (1991) trouve un rapport d'enrichissement de 7 sur le podzol de CHA. De même, les

**Fig.44 : Proportions d'éléments extractibles sur le profil de ARG.**

NB: Résiduel = total - Tamm, Amorphe = Tamm - Ac EDTA



concentrations en Ca et Mg augmentent légèrement par rapport à celles présentes en A2, ce qui est certainement dû au cycle biologique.

*Ainsi l'accumulation de fer en Bh, typique du phénomène de podzolisation est additionnée de celle de V, Cr, Co et Pb.*

*Dans l'ordre de lixiviation en A2, on retrouve la même séquence qu'à LRY: V < Cr-Fe < Co < Ni. Malgré sa morphologie d'horizon éluviaal marquée, seul 5 à 7 % de la matière totale sont éliminés de l'horizon A2, en considérant Zr invariant, chiffre confirmé par la stabilité des concentrations en Si depuis la moraine jusqu'en A2.*

*La quantité importante de matière organique en surface entraîne l'accumulation de plus d'éléments liés à celle-ci qu'à LRY. Par exemple, Ni qui est éliminée en A2 et sur l'horizon de surface de LRY, est retenu dans l'horizon A0 du podzol.*

*De nombreux éléments sont redistribués sur ce profil, selon des dynamiques différentes, il est donc primordial d'étudier les formes sous lesquelles sont présents ces éléments.*

### 2.3 Résultats des extractions effectuées:

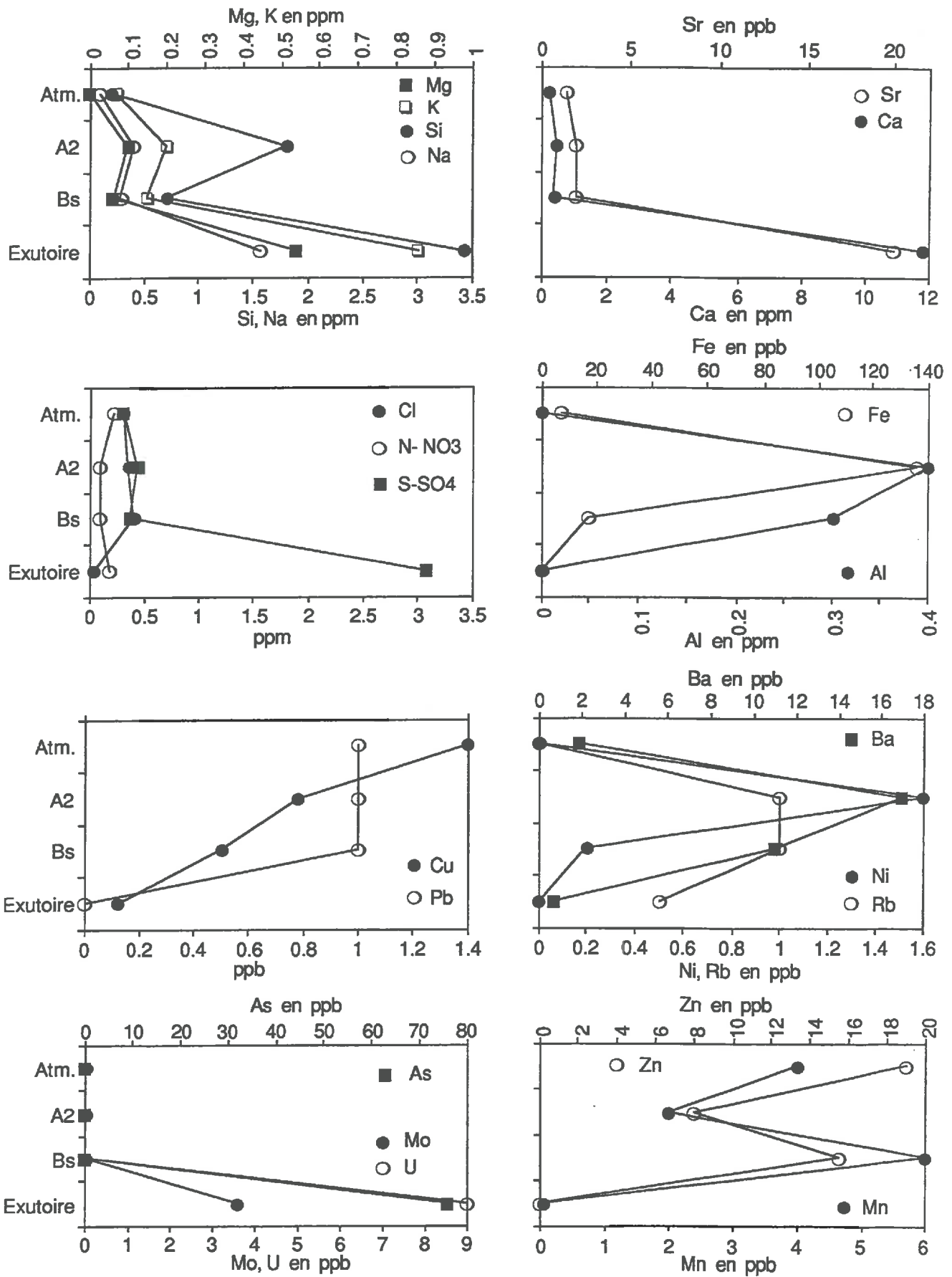
Sur la figure 44 nous présentons les résultats des extractions effectuées sur ce sol pour plusieurs éléments en différenciant trois compartiments: (i) les quantités "résiduelles": concentrations totales diminuées des extraits Tamm; (ii) les concentrations "oxydes amorphes": extraits Tamm diminuées des extraits AcEDTA et (iii) les concentrations "mobilisables": extraits AcEDTA (les résultats concernant Cu sont exposés en annexe 4 car Cu total étant mal mesuré en Fx, ce type de graphe ne peut être réalisé). La figure 44 montre clairement la répartition du fer: la quantité "résiduelle" est constante dans les horizons Bs, BhBs et Bh. Le fer accumulé l'est donc sous forme d'oxydes amorphes et les variations de concentrations ne peuvent provenir de variations de composition du matériau originel. Cette disposition caractéristique des podzols est à considérer comme une preuve d'une origine exogène du surplus de fer dans l'horizon Bh. L'Aluminium présente aussi une légère accumulation sous forme extractible.

Par contre, nous constatons que les accumulations de V, Cr et Co se font en grande partie sous forme "résiduelle" par exemple dans des oxydes de Fe et Mn. Ceci pourrait être justifié par les expériences de Zachara (1989) qui montre le passage de Cr de formes mobilisables dans des formes cristallisées au cours du temps. Néanmoins les résultats concernant les traces extraites par le réactif de Tamm doivent être considérés avec précaution car l'action de ce réactif a été explicitée uniquement sur le fer et l'aluminium (Jeanroy 1983).

Dans les horizons de surface, Pb, Zn, Ni et Cu sont extraits dans de fortes proportions par AcEDTA, ce qui peut être expliqué par leur présence sous forme complexée à la matière organique. Néanmoins, nous constatons que la moitié de Pb n'est pas extractible par AcEDTA ni par le réactif de Tamm dans l'horizon A0 alors que cette proportion est négligeable dans la moraine. La part du plomb d'origine minérale étant infime dans les horizons de surface, une part du plomb est liée à la matière organique sous des formes non extractibles par les deux réactifs utilisés. Ceci est dû à une migration due Pb depuis une phase mobile dans une phase fortement liée à la matière organique. Les accumulations de Zn sont soumises au même processus.

Cr et Co sont accumulés en surface, mais sous forme "résiduelle". Leur accumulation dans les horizons Bh et BhBs est aussi sous cette forme. Il semble donc que les liaisons entre Cr, Co et la matière organique ne soient pas détruites par les réactifs utilisés. Ainsi en présence de matière organique Cr et Co sont sous forme moins mobiles que Pb, Zn, Ni et Cu.

**Fig.45 : Evolution des concentrations en éléments sur le trajet atmosphère - sol - source à ARG.**



Les concentrations de Rb "mobilisable" augmentent vers la surface, ce qui pourrait être relié avec la lixiviation croissante de cet élément vers la superficie du profil.

Les analyses de concentrations en éléments totaux et d'éléments extraits par les deux réactifs employés mettent en évidence le rôle prépondérant de la matière organique dans la répartition des éléments sur ce profil et la forte lixiviation de certains éléments en surface. Ces deux caractères correspondent à la description du phénomène de podzolisation faite par *Duchaufour* (1983). Nous avons essayé de rapprocher la répartition de certains éléments traces de celles d'éléments majeurs dont le fonctionnement est mieux connu, nous allons maintenant affiner cette comparaison en étudiant la dynamique des éléments sur ce profil.

### **3) EVOLUTION DES CONCENTRATIONS SUR LE TRAJET ATMOSPHERE-SOL-SOURCE:**

---

Afin de comprendre le fonctionnement actuel de ce sol, nous allons examiner dans un premier temps les concentrations des éléments dans les solutions lysimétriques des deux horizons équipés.

#### **3.1 Composition moyenne des solutions en A2 et en Bs:**

Les concentrations des solutions en mouvement dans les horizons du podzol sont faibles (cf fig.45):

- Si est l'élément le plus important avec des concentrations situées entre 0,7 et 1,8 ppm.
- Ca, Al, Cl, Na et S-SO<sub>4</sub> présentent des concentrations de l'ordre de 0,5 ppm.
- les autres majeurs sont présents en de très faibles concentrations (env. 0,2 ppm).

En ce qui concerne les traces, leurs concentrations bien que faibles sont assez différenciées:

- Fe est l'élément trace le plus important puisque ses concentrations vont jusqu'à 140 ppb.
- Ba et Zn sont présents à une concentration de l'ordre de 20 ppb.
- Viennent ensuite Mn avec 5-6 ppb et B et Sr situés à 3 ou 4 ppb.
- Les éléments tels que Cu, Pb, Ni et Rb existent en solution à des concentrations de l'ordre du ppb.

Les autres éléments sont quasiment absents des solutions.

Les variations de concentration entre l'entrée dans le sol, le plancher de l'horizon A2 et l'horizon Bs sont les suivantes (cf fig.45):

- Les anions présentent des concentrations en solution équivalentes à celles existantes dans les pluies et les neiges.
- Ca et Sr sont enrichis en A2 par rapport à l'atmosphère et leurs concentrations en Bs sont équivalentes à celles en A2.
- Mg, K, Na, Si, Al, Fe, Ba et Ni sont nettement plus concentrés dans le A2 que dans les eaux météoriques et leurs concentrations diminuent notablement en Bs.
- Mn et Zn sont légèrement retenus dans les horizons superficiels et libérés en solution entre le A2 et le Bs.
- Les concentrations de Cu diminuent tout au long du profil alors que celles de Pb restent constantes.

Sur ce site, la neutralisation des apports acides dans les horizons de surface ne peut être calculée uniquement en tenant compte des ions minéraux car les transferts de matière organique non mesurés correspondent à des transferts d'acidité. Entre l'eau atmosphérique et la solution en Bs, le pH n'évolue pas (5,1 et 5 respectivement) et les concentrations de  $\text{NH}_4$  sont négligeables. Ainsi dans ce sol, il n'y a pas de neutralisation des solutions entre l'atmosphère et l'horizon Bs. Au contraire, le pH est plus faible dans les solutions de l'horizon A2 que dans les eaux atmosphériques. Cette libération de protons provient de la mise en solution d'acides organiques, une partie des anions organiques permettant le transport de cations.

Dans les solutions de l'horizon A2, l'aluminium libéré par le sol représente 330  $\text{éq/ha/an}$  alors que  $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}$  n'atteignent que 230  $\text{éq/ha/an}$ . Ainsi la majorité des cations libérés en solution dans l'horizon A2 correspond à un transfert d'acidité et non à une neutralisation. Dans les horizons Bh et BhBs, la fixation de la matière organique est concomitante à la diminution des concentrations de cations en solution. A l'échelle du sol total, la quantité de cations quittant l'horizon Bs est équilibrée par l'apport faible d'anions minéraux atmosphériques ( $\text{NO}_3 + \text{SO}_3 + \text{Cl} \approx 400 \text{ éq/ha/an}$  et  $\Sigma \text{ cations} \approx 440 \text{ éq/ha/an}$ ). La présence de matière organique acidifiante n'induit qu'un transfert de cations du A2 en Bh.

### 3.2 Relations entre les éléments dans les solutions de sol:

Sur ce site il n'est pas possible de déterminer des évolutions saisonnières en raison du peu de campagnes de mesures disponibles. Par contre, il existe certaines corrélations entre les éléments dans les solutions de sol.

Dans les solutions percolant de l'horizon A2, les concentrations en Ca, Fe, Mn et Ni sont corrélées assez nettement. Les pentes des droites de régression ne correspondent pas aux rapports entre éléments présents dans le sol en concentration totale ou sous forme extractible. De plus, ces éléments sont présents dans des minéraux assez différents, il est donc difficile de justifier ces corrélations par une origine commune des éléments. Le peu de données disponibles nous conduit à limiter le portée de ces corrélations.

Na et Cl sont aussi corrélés dans l'horizon A2, la pente de la droite de régression étant proche de celle présente dans les apports atmosphériques, le rôle du sol sur les concentrations de ces éléments est donc faible..

Sur les deux profondeurs de prélèvement on note une corrélation entre K et Rb.

### 3.3 Rôle de l'aquifère:

A Argentières le bassin d'alimentation de la source de référence, le Broccart, source suivie par le réseau d'hydrogéologie, présente des difficultés d'accès en hiver, aussi le site de Lognan, au dessus d'Argentières a été choisi en raison des possibilités d'accès et de la connaissance pédologique du site (Dambriane 1985). Il n'existe pas de source présentant un débit important aux environs du site sol ARG. Par contre Dubois (1991) a prélevé de nombreuses eaux dans la galerie Sud d'alimentation du barrage d'Emosson qui passe en dessous de notre station sol. La comparaison de ces deux exutoires est complexe car les eaux de tunnel ont une composition et des débits très variables selon leur localisation dans le tunnel. Nous avons donc effectué la moyenne des concentrations, pondérées par les débits, de tous les prélèvements de galerie effectués dans le gneiss. Les valeurs des concentrations en majeurs et en certaines traces étant comparables à celles de la source du Broccart, nous considérerons donc l'ensemble de ces données (Broccart + Galerie Emosson) comme représentatives des eaux de l'aquifère.

Entre la base du sol et l'exutoire, les concentrations de tous les éléments majeurs augmentent, mis à part celles de Cl et  $\text{NO}_3$ . Les eaux encore agressives (pH 5) issues du sol sont neutralisées et l'aquifère libère ainsi des éléments. A l'inverse, toutes les traces sont à un



niveau nul à l'exutoire, mis à part Sr, As, Mo et U. La fixation de nombreux éléments traces, certainement sous forme d'hydroxydes, peut être interprétée en relation avec la montée du pH.

Notons que As, Mo et U n'ont jamais été rencontrés dans les eaux atmosphériques ou de sol. *Dubois* (1991) montre bien que As et Mo sont typiques des aquifères gneissiques du Mont-Blanc. L'Uranium est répandu sur toutes les eaux du massif. L'augmentation des niveaux de  $SO_4$  dans l'aquifère est dû à la présence de roches contenant du soufre dans l'aquifère (pyrite par exemple). L'éventuel passage des solutions en milieu réducteur dans l'aquifère pourrait justifier la présence de Mo, As et U, éléments sensibles au potentiel rédox.

#### **4) ROLE DU SOL SUR LES CONCENTRATIONS DES ELEMENTS EN SOLUTION:**

---

Après avoir analysé les caractéristiques du sol et l'évolution de la composition des solutions le long du profil, nous allons essayer de voir dans quelle mesure les concentrations d'éléments peuvent être reliées à l'évolution du sol. Zr est toujours considéré comme invariant dans les calculs effectués ci-dessous.

##### **4.1 - Accumulation d'éléments:**

###### **4.1.1. Eléments accumulés en surface:**

Les principaux éléments accumulés en surface sont Pb, Zn, Ni, Cu, Cr et Co. Les concentrations en Co dans les pluies sont toujours inférieures à 1 ppb. Nous avons signalé dans le chapitre concernant LRY que les concentrations en Cr en solution semblaient être fortement liées aux particules en suspension et donc erronées après filtration. Cr et Co seront donc omis dans ce paragraphe.

Les profils d'accumulation sont plus complexes sur ce site qu'à LRY puisqu'il existe une accumulation de certains éléments en surface (A0) alors que les horizons A1 et A2 sont appauvris en ces éléments. Si l'on considère que les métaux en provenance de l'atmosphère ont été totalement stockés dans l'horizon A0, sans perte dans le A1, les temps nécessaires à l'accumulation constatée sont les suivants: 70 ans pour Zn, 410 pour Ni, 450 pour Cu et 1400 pour Pb. Ces temps sont inférieurs à l'âge présumé du sol et correspondent donc à des pollutions récentes.

La signification de ces temps est peu précise puisque les apports de métaux ont été variables dans l'histoire récente (mines, décolletage...). Néanmoins ceci montre que la proportion de chaque élément en provenance de l'atmosphère retenue par la matière organique décroît selon l'ordre suivant: Pb > Cu > Ni > Zn. Cette séquence correspond à une séquence d'affinités des éléments envers la matière organique décrite par *Kabata-Pendias* (1985).

###### **4.1.2 Eléments accumulés en Bh et BhBs:**

Sur les profils d'éléments totaux, nous avons constaté l'accumulation du fer en Bh et BhBs à relier au processus de podzolisation. Nous avons calculé les quantités de fer accumulées dans les horizons Bh et BhBs et celles éliminées des horizons de surfaces A0, A1 et A2 en tenant compte de la densité et de la profondeur des horizons. Les quantités accumulées dans les horizons profonds équivalent à 2,5 fois celles éliminées des horizons de surface. De plus, le temps nécessaire à l'accumulation des quantités de fer à partir de flux provenant de l'horizon superficiel est de 52 000 ans, soit plus de 5 fois que l'âge présumé du sol.

La justification la plus probable de cette forte accumulation de Fe en Bh et BhBs vient de la présence d'écoulement latéraux soulignés dans le chapitre sur le bilan hydrique : Le fer éliminé des horizons superficiels suit l'eau qui s'écoule latéralement dans le Bh et s'accumule peu à peu dans cet horizon le long de la pente. Ainsi le fer accumulé sur 1 m<sup>2</sup> d'horizon Bh et BhBs provient de plus d'1 m<sup>2</sup> à la surface du sol. *Dambrine* (1985) relie aussi, sur le même sol, les caractéristiques microscopiques des accumulations de Fer (Thin iron pan) aux phénomènes d'écoulements latéraux.

La différence entre quantité lessivée des horizons supérieurs et quantité accumulée dans les horizons profonds est du même ordre en ce qui concerne Cr (Q accumulée/Q lessivée=2.5) et V (rapport de 4). Ces éléments présentent donc un comportement similaire à celui du fer, malgré une accumulation sous des formes plus stables. L'accumulation d'aluminium est moins nette, 75% de l'Al traversant le A2 est lixivié sous l'horizon BhBs (ce rapport est de 15% pour Fe). Néanmoins, en tenant compte des flux entrants et sortants, le temps d'accumulation est de 13 500 ans. dans ce cas aussi, le stock est supérieur à un stock résultant de la différence de flux continue pendant l'histoire du sol, suggérant la présence de flux latéraux.

#### 4.1.3 Rôle de la matière organique:

Plusieurs études soulignent que le type de matière organique évolue notablement entre les horizons A0 et Bh (*Sanborn* 1989). Nous avons aussi constaté que le rapport d'acidité d'échange sur quantité de matière organique par exemple, évolue peu entre le A0 et le A1 (0,13 à 0,18) mais change notablement entre les horizons superficiels et Bh (0,82).

D'autre part, si l'on soustrait les quantités provenant de la roche-mère, les quantités de métaux reliées à la matière organique sont les suivantes, en ppm par pourcent de matière organique:

	Pb	Zn	S	Fe	V	Cr	Co
A0	0.59	0.89	9.3	0.04	0.07	0.2	0.08
Bh	0.38	0.43	11	1.09	2.44	0.38	0.52

Les concentrations de S, Pb, et Zn sont quasiment proportionnelles à la quantité de matière organique, ainsi quel que soit l'horizon, ces éléments semblent simplement déplacés avec la matière organique.

Par contre Fe, V, Co ne se comportent pas de la même manière: dans l'horizon Bh, la quantité de ceux-ci non originaires de la roche-mère augmente fortement. L'hypothèse d'une fixation de ces éléments sur des oxydes stabilisés par la présence de matière organique (*Robert* 1980) semble plus probable. V est fortement précipité sur les oxydes de fer frais (cf chap.II), aussi l'accumulation de V en Bh suggère que les oxydes forment la majorité du fer accumulé en Bh et BhBs.

*Remarque: la quantité de Pb et Zn fixée par poids de matière organique est la même sur le site de LRY. Cette similitude frappante pour deux types d'humus très différents suggère une fixation peu spécifique de ces éléments et une accumulation de ceux-ci principalement sur la phase organique du sol.*

## 4.2 - Lixiviation des ions ou érosion chimique:

Nous avons relié les quantités d'éléments éliminées du profil aux concentrations présentes en solution selon la même méthode que celle développée sur le site de LRY. Les différences entre les deux sites sont les suivantes:

La vitesse d'érosion chimique est calculée en prenant comme référence le bas de l'horizon A2 puisque les horizons Bh et Bs sont surtout des horizons d'accumulation. Les quantités lessivées proviennent du calcul des pertes cumulées sur les horizons A0, A1 et A2 et les solutions sont celles prélevées au bas de l'horizon A2 (soit ARGs). Les concentrations des apports atmosphériques sont corrigées, comme à LRY selon les facteurs d'enrichissement des éléments par rapport à la composition de l'eau de mer ou de la croûte terrestre.

Les temps nécessaires à l'ablation des éléments actuellement éliminés du profil, en considérant une solution du sol de composition constante dans le temps, sont les suivants:

	pertes	flux sortant	temps d'altération calculé
unités	tonnes/ha	kg/ha/an	années
<b>Al</b>	27.8	3.88	<b>7200</b>
<b>Si</b>	66.8	13.4	<b>5000</b>
<b>Na</b>	5.4	.76	<b>7100</b>
<b>K</b>	8.03	1.17	<b>6900</b>
<b>Ca(1)</b>	6.97	5.08	<b>1400</b>
<b>Ca(2)</b>	6.97	1.3	<b>5400</b>
<b>Mg</b>	3.73	.23	<b>4500</b>
<b>Rb</b>	51.1 E-3	7.7 E-3	<b>6600</b>

*NB: Le flux sortant est égal au flux annuel en A2 diminué des apports atmosphériques. Pour Ca, nous avons figuré les apports corrigés par le facteur d'enrichissement en (1) et l'apport actuel en (2).*

Le fait que l'estimation concernant Ca montre une telle différence selon les apports est dû à l'importance des apports vis à vis des flux sortants. Malgré un degré d'enrichissement important par rapport à la composition moyenne de la croûte terrestre, il semble que les apports actuels puissent être considérés comme valables depuis la formation du sol (option 2).

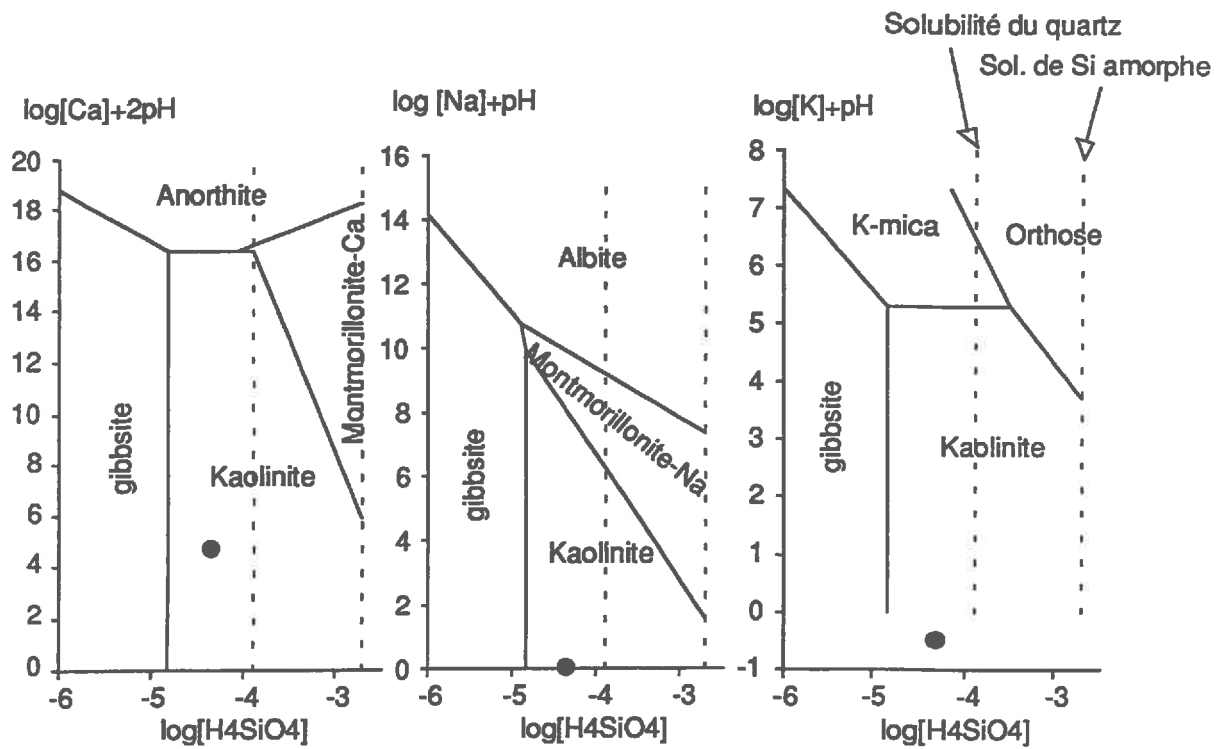
Hormis cet élément, les ages calculés sont similaires au temps écoulés depuis le départ des glaciers et la formation d'un sol sur cette moraine soit 6000 à 8000 ans (*Dambrine 1985*). De plus, le fait que le calcul effectué sur 6 éléments donne des résultats très proches prouve que les concentrations des éléments en solution sont en rapport avec le degré d'altération du profil.

Le fer n'est pas présenté dans le tableau précédent car les flux sortant de l'horizon A2 sont faibles par rapport à l'altération importante des horizons supérieurs. le calcul conduit en effet à un temps d'altération de 16200 ans nettement supérieur aux estimations précédentes. Nous pouvons invoquer deux raisons:

- Le Fer est lié aux formes colloïdales ou précipité sur le filtre, comme nous l'avons déjà signalé sur le site de LRY.

- Le Fer, déjà nettement lessivé (85%) dans les horizons superficiels, serait donc lessivé moins rapidement actuellement que dans le passé d'après la loi d'action de masse.

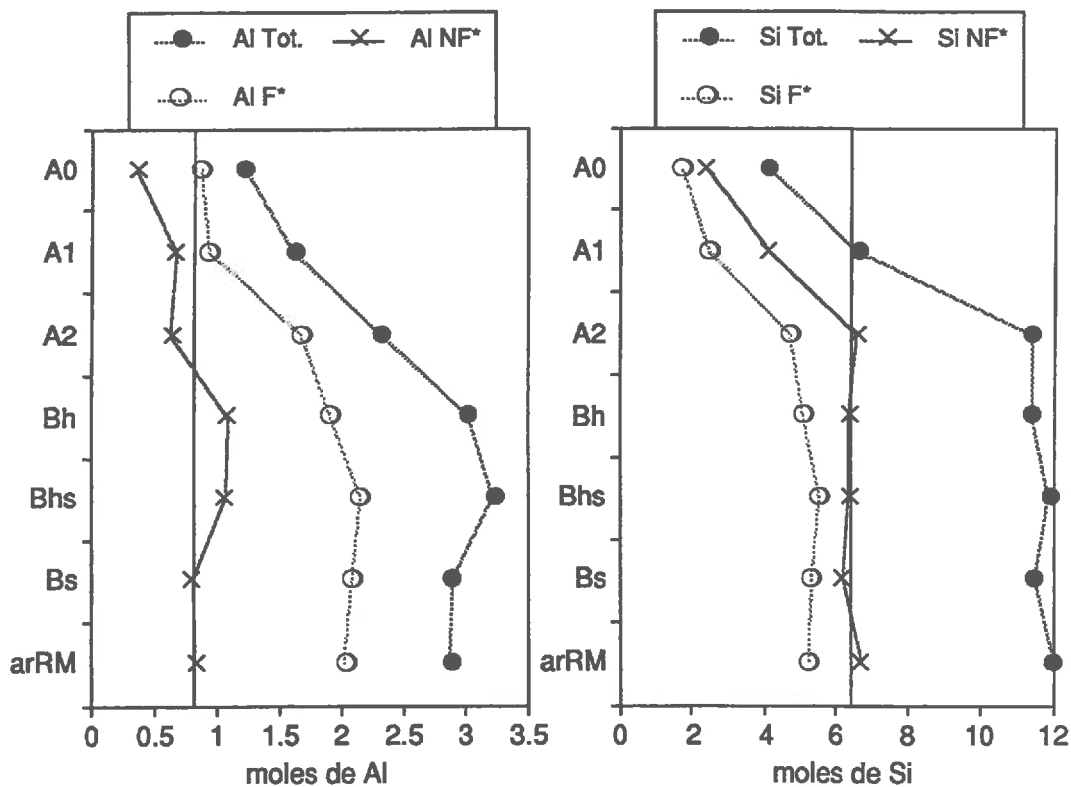
**fig.46a : Composition de la solution du sol de ARG inscrite dans différents diagrammes d'équilibre.**



NB: Si mesuré au DCP est considéré comme totalement sous forme  $H_4SiO_4$

**Fig.46b : Evolutions des concentrations totales et des concentrations liées aux feldspaths.**

NB: Al et Si  $F^*$  sont les concentrations de Al et Si inclus dans les feldspaths, NF\* représente la différence entre total et  $F^*$ .



Nous avons mesuré sur un échantillon peu concentré (pour que la mesure reste possible) non filtré, 1,4 fois plus de Fer que dans le même échantillon filtré. Nous ne pouvons conclure sur un seul échantillon, mais nous pouvons néanmoins signaler que ce facteur joue un rôle.

Cr présente aussi de très faibles concentrations en solution par rapport aux quantités perdues sur le profil. Or nous avons constaté sur le même échantillon que les quantités de Cr avant filtration étaient 7 fois plus importantes qu'après filtration. Ce chiffre est obtenu pour de très faibles concentrations (< 1 ppb), mais correspond à une adsorption rapide de Cr décrite par Bartlett (1976b).

*Les concentrations de Al, Si, K, Ca, Mg et Rb en solution en bas du A2 sont compatibles avec une lixiviation de ces horizons au même rythme qu'actuellement depuis la formation du sol. Ces éléments sont donc caractéristiques d'une altération lente et continue des minéraux.*

### 4.3 - Interprétation minéralogique de l'érosion chimique:

Nous avons procédé sur ce site comme pour celui de LRY: nous avons d'abord situé les points représentant la composition de la solution du sol sur les diagrammes d'équilibres des feldspaths (cf fig.46a). Les solutions sortant de l'horizon A2 et Bs du podzol sont toutes dans le domaine de stabilité de la kaolinite. La réaction théorique pouvant se produire dans ce sol est donc la transformation d'albite, anorthite et orthose et même de gibbsite en kaolinite. Pour la silice, les points sont légèrement en dessous de la ligne de saturation du quartz.

Comme sur le site de LRY, nous avons calculé la quantité d'Al et de Si incorporés aux feldspaths (Al F\* et Si F\*) et déduit de cette quantité et du total la fraction non incorporée aux feldspaths (Al NF\* et Si NF\*). Les évolutions des différentes fractions sur le profil sont représentées sur la fig.46b.

En ce qui concerne Al, les concentrations totales augmentent en Bh et BhBs en relation avec le phénomène de podzolisation. En A2, l'altération des feldspaths conduit à une baisse nette des concentrations d'Al F\* et d'Al total. La différence entre les deux, Al non lié aux feldspaths baisse aussi, ce qui peut être dû à l'altération des minéraux ferro-magnésiens inclus dans cette fraction. Le schéma est le même dans les horizons A1 et A0: on assiste à l'élimination d'Al sous toutes ses formes.

En A2 les quantités de Si NF\* sont équivalentes à celles présentes en Bs ou Bh et celles de SiF\* baissent légèrement (5%) par rapport à Bs. Ainsi le peu de silice lixiviée provient de l'altération des feldspaths.

En A1, la silice libérée par l'altération prononcée des feldspaths est encore lessivée, la quantité de Si NF\* diminue. Ce schéma est encore accentué dans l'horizon A0. Cette disparition de plus de la moitié de Si NF\* suggère l'altération du quartz. Soulignons que les solutions en A2 sont sous-saturées par rapport au quartz et les concentrations de silice dans la pluie étant très faibles, les solutions de l'horizon A0 et A1 le seront de manière encore plus marquée, ce qui rend l'altération du quartz possible. Robert (1980) a constaté l'altération de grains de quartz dans les horizons superficiels de podzols alpins.

*L'analyse des concentrations de Al et Si dans le sol total par rapport à celles des autres éléments majeurs suggère que Al et Si libérés lors de l'altération des feldspaths sont en majorité éliminés du profil. Il semble qu'il existe une altération actuelle du quartz.*

#### 4.4 - Éléments typique de l'évolution du sol:

Le fer est l'élément typique de la podzolisation puisque c'est l'élément majeur le plus accumulé dans l'horizon Bh et le plus appauvri dans l'horizon A2, c'est aussi celui qui entraîne la forte différenciation de couleurs dans un podzol. Notons tout de suite que l'évolution du profil ne semble pas uniquement dépendante de la quantité de Fer, puisque les roche-mère de LRY et d'ARG contiennent le même pourcentage de Fer (env. 2,5%).

*Tonkogonov* (1987) souligne aussi cette forte diminution de  $Fe_2O_3$  dans le A2 des podzols, et signale que la fraction argileuse des podzols est fortement remaniée. Nous constatons aussi que les degrés de lixiviation de Fe, Ca, Mg et Mn sont semblables dans le A2. Le Fer fait donc partie d'un groupe d'élément généralement facilement lixiviés, ceci étant encore plus évident en ambiance acide et complexante.

Par contre, l'accumulation dans l'horizon Bh ne concerne que les métaux de transition, Ca et Mg n'étant pas retenus. Ainsi V, Cr, Co suivent le même profil que Fe, avec une lixiviation en A2 et une accumulation en Bh (cf fig.43). L'ordre de lixiviation (en pourcentage des quantités en Bs) est Ni - Co > Fe - Cr > V, alors que l'accumulation se réalise selon l'ordre suivant: Co > Fe - V > Cr (Ni étant difficile à interpréter à cause des interférences avec la matière organique de l'horizon Bh à l'ICP-MS).

Soulignons que la présence d'une nappe temporaire doit certainement influencer les mouvements du fer généralement mobile à l'état réduit. Néanmoins nous disposons de trop peu d'informations sur cette nappe pour pouvoir relier les mouvements du fer aux fluctuations de celle-ci.

Comme sur le site de LRY, les profils de concentration en solution de Mn et Zn sont similaires avec cependant des concentrations nettement plus basses qu'à LRY. Ces éléments sont libérés par le sol dans un domaine de pH inférieur à 5. La faiblesse de ces concentrations ne peut pas être expliquée par une complexation à de la matière organique de taille supérieure à  $0,45 \mu m$ , car les concentrations sont les mêmes dans les échantillons filtrés et non-filtrés. Deux raisons peuvent être invoquées à ces concentrations relativement faibles en solution: (i) le temps de contact sol-solution est trop court pour permettre un échange important ou (ii) Mn et Zn présentent un appauvrissement important dans l'horizon A2 et les quantités restantes sont sur des sites résistant à l'attaque des solutions.

#### 4.5 - Rôle de l'état hydrique du sol:

Nous avons découvert que les concentrations en Si et Ba sont nettement reliées à un "facteur de sécheresse", qui est estimé ici comme l'inverse de la quantité de pluie mensuelle. La signification de ce facteur sera discuté dans le chapitre sur les sols calcaires sur lesquels nous disposons de plus de données. Aucun autre élément ne suit ce type de variation.

### CONCLUSION.

---

*Les données hydrologiques concernant le site d'Argentières sont difficiles à obtenir à cause de la présence d'une épaisse couverture neigeuse. Néanmoins les lysimètres permettent d'estimer les valeurs de l'évaporation, de la fonte hivernale et de mettre en évidence la variabilité des conditions d'infiltration lors de la fonte brutale. La présence d'écoulements latéraux importants dans les horizons spodiques est aussi démontrée.*

*La caractéristique principale de ce sol est la redistribution de la matière organique et des éléments proches de Fe (Co, Cr, V) qui est accentuée par les écoulements latéraux et peut être influencé par la présence d'une nappe temporaire. Pb semble rester complexé à la matière organique tout au long du trajet de celle-ci, en ce qui concerne les autres métaux d'autres phénomènes tels que la complexation avec la matière organique au sein de l'horizon Bh et l'accumulation sous forme d'hydroxydes semblent intervenir.*

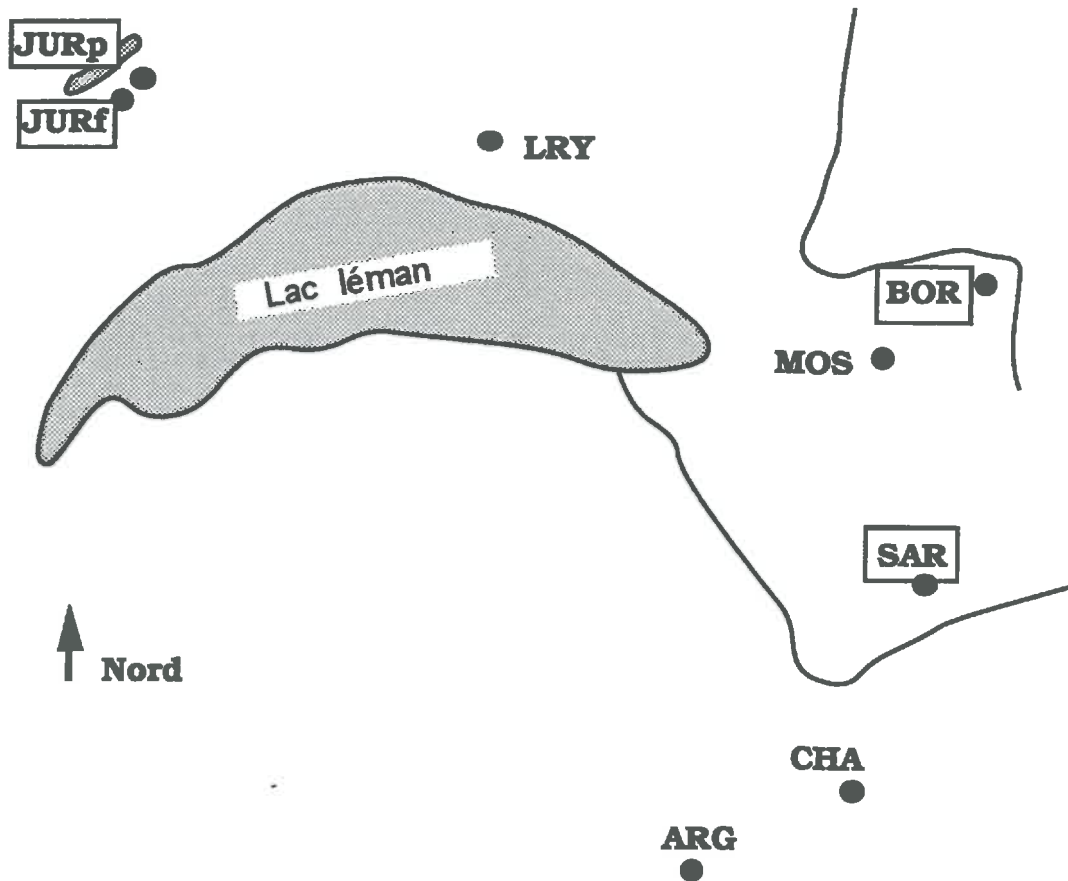
*Les faibles concentrations d'éléments en solution dans l'horizon A2 correspondent néanmoins à une altération non négligeable de cet horizon. Ceci est dû à la minceur de l'horizon A2 sur lequel la lixiviation a lieu. Malgré cela la capacité d'échange en A2 n'est pas totalement désaturée en bases, l'altération pouvant fournir assez d'éléments à ces solutions peu chargées. Le quartz semble être attaqué en A0 et A1.*

*La vitesse de passage des solutions dans cet horizon très perméable est sans doute une des causes de cette faible charge des solutions et aussi de la persistance d'une certaine saturation de la capacité d'échange.*

*De plus, la faible quantité d'anions ( $SO_4$  et  $NO_3$ ) entrant dans le système ne permet pas le transport de cations. Seule la matière organique induit un mouvement de cations, mais celle-ci est arrêtée en Bh et BhBs, bloquant ainsi les cations. Ceci justifie les faibles concentrations de nombreux ions constatées dans les solutions drainant le Bs.*

# CHAPITRE III.

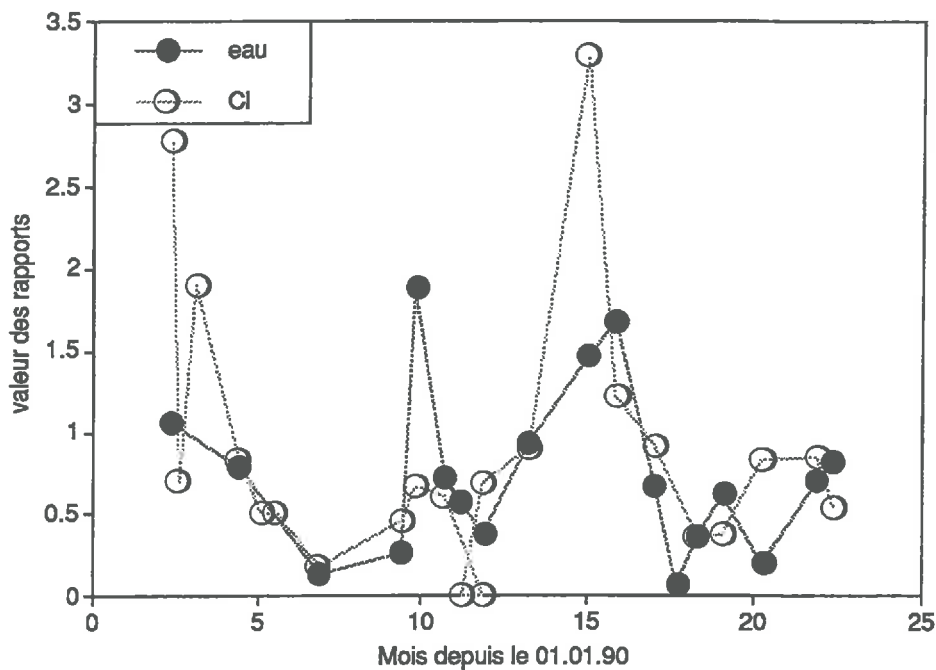
## LES STATIONS SUR SUBSTRAT CARBONATE



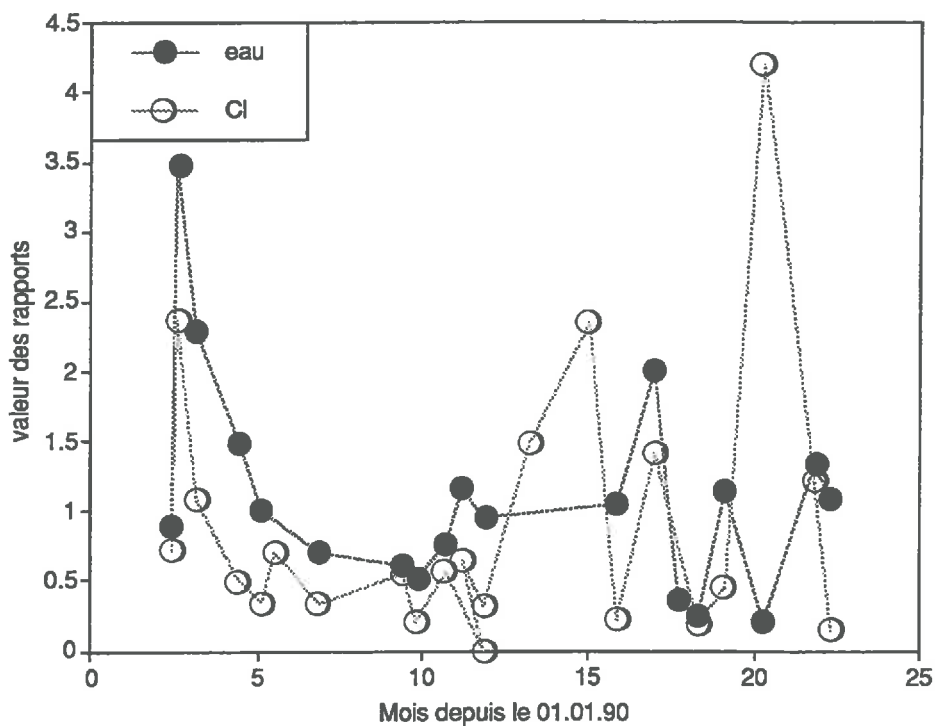


**Fig.47: Evolution des rapports de volumes d'eau et des concentrations en Cl sur le site JURA.**

Prairie



Forêt



NB: le rapport Cl est le rapport entre concentration dans les eaux lysimétriques et les eaux de pluies, les rapports "eau" sont faits sur les volumes récoltés

Ce chapitre concerne principalement les sites Jura (JUR), les Bornells (BOR), la Sarve (SAR) et les Mosses (MOS). Ces sols sont situés sur des calcaires assez différents pour les trois premiers et sur du flysch pour le dernier. Les profils de sols sont exposés en annexe 2.

## **1.) ESTIMATION DU BILAN HYDRIQUE :**

---

Nous essayons dans ce chapitre d'estimer les termes des bilans hydriques et surtout de définir la précision obtenue dans cette estimation par les techniques simples utilisées. L'intérêt de ce chapitre est avant tout méthodologique puisque nous avons pu estimer l'efficacité d'interception des lysimètres, qui n'est jamais de 100%. D'autre part, l'approche des bilans hydriques des stations de montagnes nous permet de définir les principales difficultés d'estimation et de proposer des solutions réalisables dans ce contexte.

### **1.1 - Les deux stations du Jura:**

Les deux stations du Jura sont bien suivies puisque nous disposons de 22 campagnes de mesures sur 2 années. Afin de calculer les bilans hydriques grâce aux données lysimétriques il est indispensable de définir la surface réelle d'interception des lysimètres. En effet de nombreuses études montrent que toute la surface des lysimètres implantés n'intercepte pas l'eau (*Radulovitch 1987*). Il n'est pas possible de calculer cette surface en utilisant simplement le rapport de la quantité d'eau donnée par les lysimètres divisée par valeur de la pluviométrie, à cause de l'évaporation.

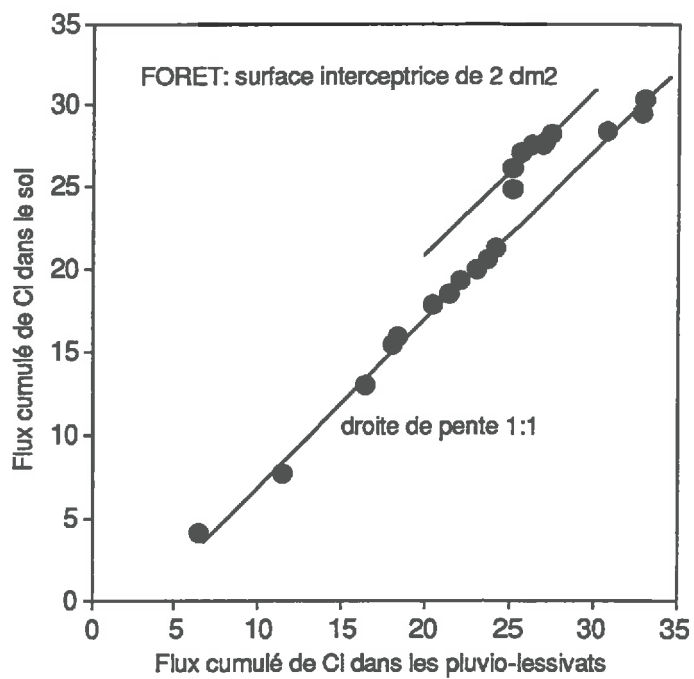
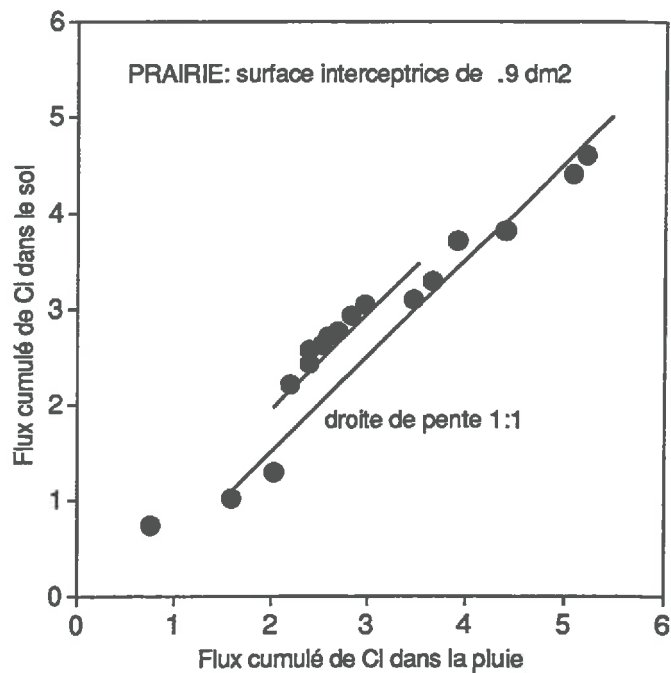
Aussi nous avons cherché un ion dont les concentrations ne soient pas ou peu influencées par son passage dans le sol. Le chlorure étant un invariant classique (*Meybeck 1986*) nous avons comparé les rapports de quantité d'eau de pluie / quantité d'eau lysimétrique et les rapports de concentration en chlorure pour les mêmes campagnes. Si l'élément est totalement inerte l'évaporation de l'eau entraîne une concentration proportionnelle de celui-ci et les rapports de concentration de celui-ci suivent les rapports de volume. La fig.47 montre des évolutions semblables des rapports concernant l'eau et les concentrations de Cl, mais nous n'avons pas une identité des deux rapports sur toute la période de mesure. Ceci peut être dû aux différents facteurs suivants:

1. L'erreur de mesure sur les volumes et les concentrations est d'environ 10 %.
2. La neige n'a pas été prise en compte dans ces graphiques car on ne connaît pas la proportion de celle-ci qui est infiltrée lors de la fonte.
3. Lors d'une phase d'évaporation sur sol humide, Cl s'accumule dans le sol et n'est lessivé que plus tard créant un décalage entre Cl dans la pluie et dans a solution du sol.

Afin de pallier à ces incertitudes, nous avons construit la courbe des flux cumulés de Cl dans le sol en fonction des flux cumulés de l'ion dans la pluie. En effet le cumul des flux au cours du temps permet de tenir compte d'une éventuelle accumulation passagère de Cl dans le sol. Les volumes d'eau entrants non pris en compte (tels que la fonte de la neige) créent un palier dans la courbe et la pente reste constante. Si la surface d'interception réelle des lysimètres est bien estimée, la courbe représentant flux de Cl cumulés dans le sol vs. flux de Cl cumulés dans la pluie doit être formée de portions de droite de pente 1.

Nous obtenons très clairement ce résultat sur la fig.48, pour des surfaces d'interception de 0.9 dm<sup>2</sup> pour les lysimètres sous prairie et 2 dm<sup>2</sup> pour ceux installés sous forêt. Comme nous l'avions supposé, il existe, lors de certaines périodes, une portion de droite

**Fig. 48 : Flux de Chlorures cumulés dans la pluie et la solution du sol sur les deux sites JURA.**



de même pente mais un peu décalée par rapport à la précédente. Ceci peut s'expliquer par le fait d'avoir négligé la fonte de la neige, par l'accumulation temporaire de Cl ou par des erreurs analytiques. Il est très difficile de différencier les trois sources d'erreur.

Néanmoins, ce raisonnement nous permet d'affirmer que les surfaces moyennes actives sont de  $0,9 \text{ dm}^2$  sous prairie et  $2 \text{ dm}^2$  sous forêt. Ces valeurs peuvent paraître étonnamment faibles puisque la surface des lysimètres installés est dans les deux cas de  $12,6 \text{ dm}^2$ . Ainsi sous prairie l'efficacité est de 7% et ce chiffre monte à 16% sous forêt. Notons que certains auteurs trouvent des valeurs de 10% (Russel 1985).

La faiblesse de ces valeurs pourrait être justifiée par la présence de ruissellement. Par exemple, si 50% de l'eau reçue ruisselle, la surface d'interception estimée en est réduite d'autant. Or il est admis que l'eau ruisselle quand l'intensité pluviométrique dépasse la capacité d'infiltration du sol. Pour estimer l'importance de ce phénomène, nous avons représenté sur la fig.49 la relation entre l'efficacité des lysimètres (rapport Cl sortant / Cl entrant) et l'intensité pluviométrique moyenne. Si le ruissellement existe, l'augmentation de l'intensité pluviométrique doit induire une baisse d'efficacité des lysimètres puisqu'une certaine quantité d'eau ne s'infiltré pas. Dans notre cas les coefficients de corrélation sont faibles et la relation est plutôt l'inverse de celle supposée. Ainsi le ruissellement est négligeable sur nos deux sites. Ceci est dû à l'importance de l'horizon organique sous prairie et au rôle filtrant de la végétation sous forêt.

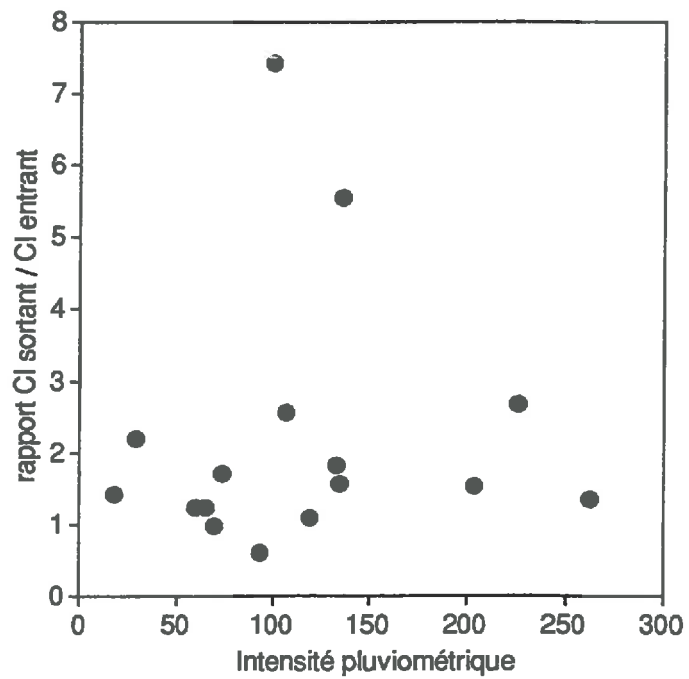
L'explication de la faible efficacité des lysimètres peut être trouvée sur la fig.50. En effet, lors de l'installation des lysimètres, malgré toutes les précautions prises, nous avons certainement rompu une grande quantité de macro et de mésopores du sol. Dans ce cas, l'eau s'écoule le long des agrégats du sol même en surplomb. Ainsi les lysimètres sont actifs uniquement lorsque le sol est totalement saturé. Ce phénomène justifierait la meilleure efficacité des lysimètres sous forêt qui ont été installés plus facilement et donc avec moins de perturbations du sol que sous prairie.

*La fig.47 nous a permis de constater que la valeur de l'efficacité des lysimètres est loin d'être constante et montre même d'importantes variations, même si l'efficacité moyenne est constante. Ainsi les valeurs de flux dans les lysimètres nous permettent d'effectuer des bilans hydriques moyens mais pas de faire un bilan sur chaque campagne.*

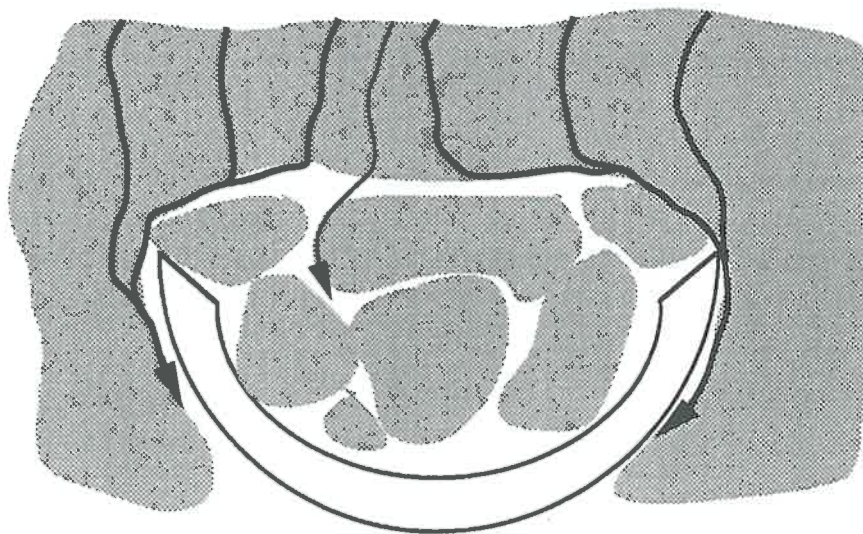
### *Rôle de la neige:*

Comme nous l'avons signalé au chap.I.1, la mesure des quantités de neige sur ce site est sous-estimée car celle-ci peut fondre entre deux campagnes de prélèvement. Nous avons rassemblé ci-dessous différentes campagnes hivernales pour lesquelles les valeurs de flux d'eau dans le sol étaient largement supérieures au flux entrant sous forme de pluie. Dans ces cas, l'eau infiltrée provient de la fonte de la neige.

**Fig. 49 : Relation entre l'intensité pluviométrique et l'efficacité du lysimètre à JUR prairie.**



**Fig.50: Types d'écoulement de l'eau en période non saturée pouvant justifier la faible efficacité des lysimètres.**



campagnes		Pluie Prairie	eau de sol	P.L. forêt	eau de sol
1990	1	189	222		
	2			95	165
1991	13	92	94	47	290
	14	30	49	5	100
	15	120	222		

NB: les quantité d'eau sont en mm. P.L. Pluvio-lessivats

Ainsi sous prairie, la neige a contribué pour 30 mm à l'infiltration globale en 1990, sous forêt cette valeur est de 70 mm; en 1991 ces valeurs sont de 100 et 340 mm respectivement. Notons que ces valeurs sont sujettes à erreurs puisque nous avons signalé que l'efficacité des lysimètres présente des variations au cours du temps. Néanmoins la différence de quantité neige fondue infiltrée sous forêt et sous prairie est surprenante, ce dernier site montrant 3 à 4 fois plus d'infiltration. Ceci souligne l'importance du type de manteau neigeux même. En effet nous avons souvent constaté la présence d'une couche de glace à la surface de la prairie phénomène inexistant sous forêt. Ceci est dû à des profils de déperdition de chaleur depuis le sol différents, la forêt jouant le rôle de tampon thermique. A l'opposé, la présence de cette couche de glace empêche l'infiltration de l'eau d'origine atmosphérique ne s'infiltrer pas sous prairie lors des campagnes 2 et 3 (cf. Ann.3).

#### *Bilan hydrique global:*

Nous avons réalisé le bilan hydrique pour chaque année de mesure à partir des données pluviométriques et des valeurs obtenues par les lysimètres corrigées par l'efficacité de ceux-ci. Les valeurs sont, en mm:

site	1990	1990	1991	1991
	Prairie	Forêt	Prairie	Forêt
Pluie totale Hors couvert P	1130	1130	922	922
interception Hiver IH	0	-159	0	-117
Interception été IE	0	-268	0	-312
Evapotranspiration ET	-266	-215	-274	-190
Ruissellement (glace) Rg	-172	0	0	0
Infiltration fonte de neige	+30	+70	+100	+340
erreur	-52	-83	+23	-43
Infiltration totale IT	<u>670</u>	<u>475</u>	<u>771</u>	<u>606</u>

NB: l'interception est la différence entre volume de pluie et de pluvio-lessivats, les limites entre l'hiver et l'été sont le 15 avril et le 15 octobre. Le ruissellement glace correspond à la quantité d'eau d'origine atmosphérique ne pénétrant pas dans le sol lors de gel superficiel. ET = précipitation estivale moins exportation par les lysimètres. l'erreur = P -IE -ET -IT est due aux variations d'efficacité des lysimètres au cours de l'année.

Les valeurs d'évapotranspiration, facteur déterminant du bilan hydrique sont similaires d'une année sur l'autre pour des conditions différentes, ceci suggère une certaine

validité du raisonnement appliqué. Les valeurs d'évaporation obtenues sont faibles puisqu'elles représentent environ 1.5 mm/j sous prairie et 2.8 mm/j sous forêt (en additionnant évaporation du sol et interception estivale), ceci pour la période du 15 avril au 15 octobre.

Ces faibles valeurs sont dues au sol peu épais qui stocke très peu d'eau. Notons que cette faible évaporation est corroborée par la très faible croissance de la végétation dans cette région. L'infiltration est plus faible dans le sol forestier en raison d'une évaporation plus forte et de l'interception présente toute l'année. L'interception représente environ 40 % du total de pluie annuel.

L'épaisseur de la couche de neige et son comportement lors de la fonte jouent un rôle primordial sur les bilans hydrique. La neige a contribué pour 50% dans l'infiltration sous forêt en 1991, alors qu'en 1990 le manteau neigeux a entraîné la baisse de 25% de l'apport atmosphérique au sol de prairie. Ainsi la variabilité interannuelle du bilan hydrique est principalement due à la période hivernale, l'infiltration en été étant peu variable (300 à 400 mm sous prairie et 100 à 200 mm sous forêt).

### **Conclusion:**

*Grâce aux mesures de concentrations en ion chlorure, conservatif sous réserve de piégeage temporaire, nous avons pu établir l'efficacité des lysimètres qui est faible sur ce site. Cette efficacité moyenne d'environ 10 % reste semblable au cours deux années de mesures, par contre elle présente une variabilité inter-campagne que nous n'avons pu attribuer à un facteur précis. Malgré cela, nous avons pu établir les composantes du bilan hydrique dont la principale caractéristique est une évapotranspiration faible. Les valeurs de l'interception par la forêt entraînent une infiltration plus faible sur ce type de végétation. Les variations d'épaisseur et de type de fonte du manteau neigeux constituent la principale source de variabilité de la quantité d'eau infiltrée sur les deux sites.*

### **Le bilan hydrique en montagne:**

Les composantes du bilan hydrique des stations de haute montagne sont difficiles à établir pour les raisons suivantes:

1. La période enneigée et le manteau neigeux sont beaucoup plus importants, or nous avons vu la difficulté d'estimation des volumes d'eau infiltrés lors de la fonte.
2. En raison des paramètres météorologiques et d'accès, nous disposons de beaucoup moins de campagnes de mesure.
3. La pente souvent forte sur ces stations peut générer des transferts d'eau latéraux aussi bien dans le sol que dans le manteau neigeux.

### **1.2 - La station de la Sarve:**

Malgré le peu de campagnes de données disponibles nous avons procédé selon le même principe que pour la station de ARG. Les données estivales sont rassemblées dans le tableau suivant:

camp date	5	6	7	11
	23.5 au 1.8	1.8 au 8.10	8.10 au 18.1	7.6 au 2.8
Qout / Qin	0.39	0.14	3.2	0.15
Cl pluie	0.4	0.6	0.32	0.42
Cl sol	0.6	2.9	0.33	
RappCl	0.67	0.21	1	

*Qin et Qout sont les quantités d'eau entrant et sortant du sol, Cl est donné en ppm.*

Pour cette station, l'interprétation est difficile, chaque campagne impliquant un calcul différent de surface efficace. Aussi la seule estimation que nous avons pu faire est basée sur le flux de chlorure cumulé pour ces trois périodes. Ce calcul donne une surface de 1,47 dm<sup>2</sup>. Nous avons donc pris comme surface d'interception 1,5 dm<sup>2</sup>, mais l'erreur d'estimation doit être importante.

### *L'évapotranspiration:*

Pour l'été 1990, nous obtenons une valeur de 510 mm pour l'évapotranspiration. Nous pouvons constater que cette valeur est plus élevée que les données bibliographique (cf. chap. 4.2) mais qu'elle se rapproche de la valeur obtenue pour les deux années à ARG. Ceci nous indique que notre surface interceptrice calculée n'est pas totalement erronée. Néanmoins, cette surface doit être sous-estimée (ce qui entraîne une surestimation de l'évaporation) en été en raison du peu de périodes saturées.

### *La fonte de la neige:*

Lors des hivers 89-90 et 90-91, aucune fonte d'hiver n'a été enregistrée par les lysimètres. Ceci est appuyé par la présence d'une couche de glace à la surface de ce sol empêchant tout écoulement à ce niveau. En 1990, la fonte brutale du manteau neigeux contenant 310 mm d'eau, est accompagnée de 34 mm de précipitations qui devraient produire 5,16 l dans les lysimètres (en prenant une surface de 1,5 dm<sup>2</sup>). Or le volume obtenu est de 6,3l, cette différence peut être due à une sous estimation de la pluie ou à une efficacité des lysimètres accrue, mais suggère que la totalité de la neige pénètre dans le sol.

Par contre du 26.4 au 7.5, avant la fonte brutale, les données lysimétriques tendraient à montrer que 140 mm d'eau sont partis en écoulement latéral dans le manteau neigeux. Ces phénomènes d'écoulements latéraux intrinsèques à la couverture neigeuse sont mis en évidence par la présence de relief orientés dans le sens de la pente à la surface de la neige. En 1991, la fonte n'a pu être estimée du 25.2 au 25.5 car l'hiver très irrégulier a été composé de fontes partielles suivies de nouvelles chutes au cours de cette période. Au 25 Mai, il restait peu de neige (82 mm), et entre le 25.5 et le 7.6 il a plu 55 mm. Les lysimètres donnant 70 mm d'eau infiltrée, seulement 15 mm d'eau sous forme de neige se seraient infiltrés.

*Le bilan total fait état, pour la période Mai 90 à Avril 91 de 700 mm d'eau infiltrée en considérant une surface moyenne des lysimètres de 1,5 dm<sup>2</sup>. Cette valeur est acceptable, mais peut paraître faible par rapport à ARG, or nous avons mis en évidence la présence d'un couche de glace en superficie du sol induisant la perte de forts volumes provenant de la fonte des neiges.*

*sur ce site aussi, les modalités de la fonte de la neige impliquent des différences considérables dans les termes du bilan hydrique.*



### 1.3 - Les Bornells:

Aux Bornells, les difficultés liées à l'établissement du bilan hydrique sont les mêmes que sur la station de la Sarve en raison des problèmes d'accès limitant le nombre de campagnes disponibles. Les données sont rassemblées dans le tableau suivant:

	3	4	5	6	7
date	21.5 au 25.9	25.9 au 10.1	10.1 au 8.6	8.6 au 18.7	18.7 au 25.10
vol. Pluie	760	149	46+70 (neige)	720	140
vol. Sol	5	4,6	27,6	7,8	3,75
Cl Pluie	0,6	0,36	0,42 et 0,17	0,91	0,82
Cl sol	1,55	1,36	0,12	0,25	3,89

*NB: Les dates correspondent aux années 1990 et 1991, les volumes de pluie sont en mm, ceux de solution de sol sont en litres, les concentrations de chlorure sont en mg/l.*

Etant donné les grandes différences entre les rapports de flux entrants et sortants sur toutes les campagnes, nous ne pouvons tirer de conclusions réellement tangibles de ces données. On constate simplement que lors des campagnes 4 et 7, le calcul sur les flux de Cl nous donne une surface d'interception réelle égale à la surface installée. Si l'on considère cette efficacité de 100% comme valable, les résultats de la campagne 3 sont difficilement interprétables. Les autres campagnes ne peuvent être utilisées dans ces calculs puisqu'elles comportent des périodes de fonte de neige. Lors de la fonte de la neige, il est clair que le pourcentage d'infiltration est élevé puisque nous avons obtenu 27,6 l. lors de la campagne 5, ce qui correspond, avec une surface d'infiltration maximale à plus de 200 mm d'eau infiltrés. Néanmoins on ne peut réaliser de bilan réel à partir de ces chiffres. Cette variabilité des données est peut être à mettre au compte d'une efficacité des lysimètres variable au cours du temps.

### 1.4 - les autres stations:

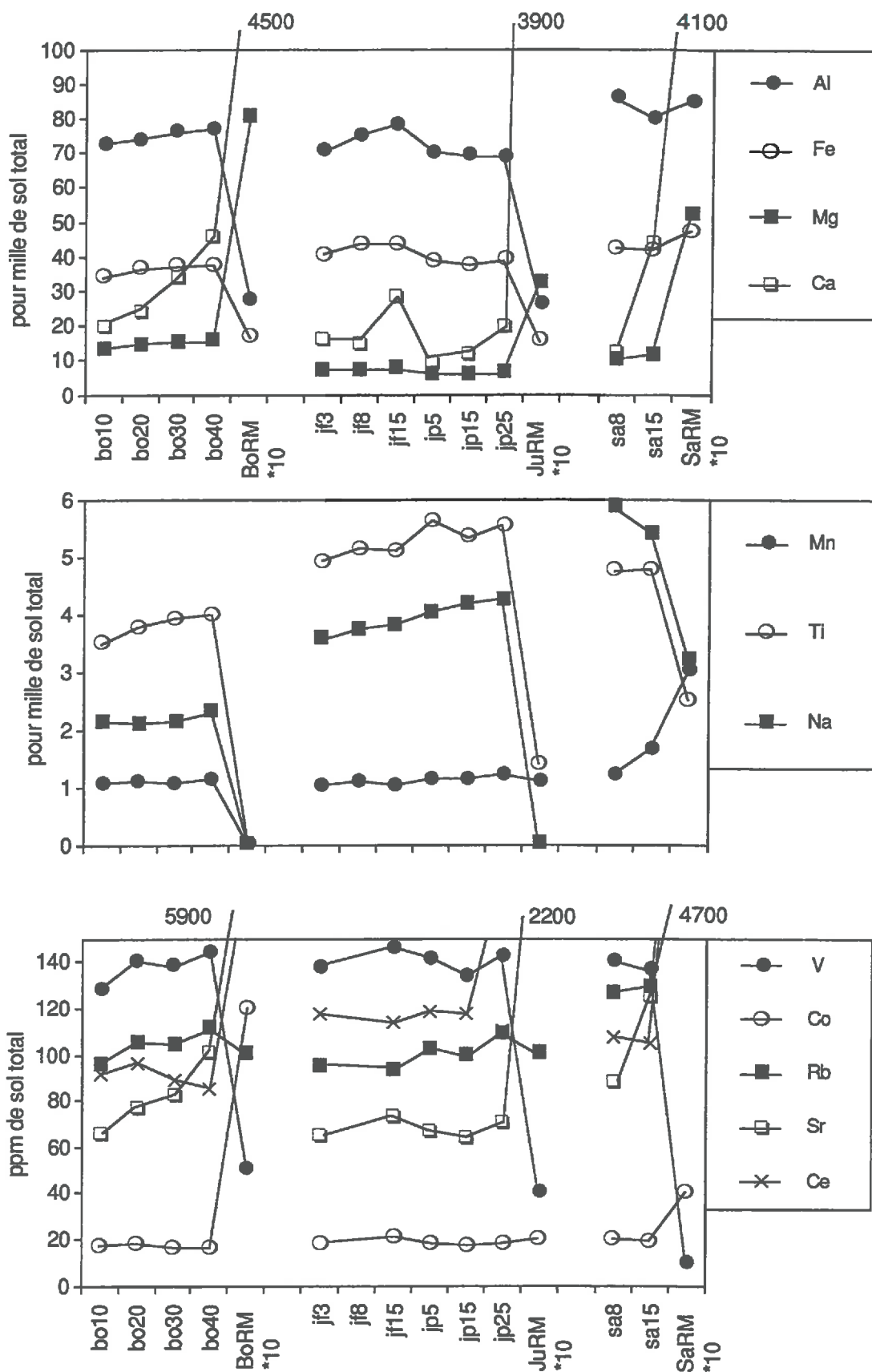
#### *Noche (NOC):*

A Noche, les lysimètres installés lors de la deuxième année de mesure dans un sol de structure lâche n'ont jamais fonctionné. Après plusieurs vérifications des raccords et des tuyaux, nous sommes obligés d'admettre que lors de fortes pluies, les écoulements sont de type capillaire. Ceci est possible si l'on considère que les sols sur gypse sont très argileux et permettent souvent le développement d'argiles gonflantes (*Duchaufour 1983*). Le phénomène de gonflement des argiles est certainement la source de ce blocage de l'eau dans les sites de type capillaire.

#### *Les Mosses (MOS):*

Au Lac Lioson, près des Mosses, nous avons pris la précaution d'installer les lysimètres dans l'arène profonde car le sol sus-jacent est argileux. Lors de la première fonte de neige, malgré de gros volumes de fonte nous n'avons pas récolté d'eau de sol. 2 hypothèses sont envisageables: soit le tuyau était gelé, soit l'horizon considéré est le siège de transferts de type capillaires. En été il n'existe aucun transfert d'eau sous forme gravitaire. Pour ce qui est de la composition de l'eau nous avons quelques échantillons provenant de bougies poreuses, mais nous ne pouvons faire aucune estimation du bilan hydrique sur ce site.

**Fig. 51: Concentrations de certains éléments dans les sols calcaires et les roches-mères (RM) associées.**



## 2.) CARACTERISTIQUES DES SOLS:

---

Nous allons examiner les caractéristiques des différents sols sur calcaire dans le même paragraphe car ceux-ci présentent des similitudes, les profils sont décrits en annexe 2. Les trois sols pris en compte sont ceux de Sarve, Jura et Bornells. A Sarve et Jura, la roche encaissante est un calcaire dur qui a donné naissance à un sol peu épais ( 20 à 25 cm) Aux Bornells, le calcaire est moins résistant, la pente assez forte, le sol est plus profond (40cm).

Les sols JuraF (Forêt) et Bornells contiennent 80 % en poids d'éléments supérieurs à 2mm dans l'horizon de contact sol-roche, cette proportion est de 50% à Sarve et JuraP (Prairie).

Les quantités de cailloux faisant entre 2 et 12,5 mm sont nulles sur les 15 premiers cm des sols JuraP et de Sarve, cette proportion constitue 2 à 3 % du total sur Bornells et JuraF. En superficie, les sols de JuraF, JuraP et Sarve présentent un très faible pourcentage d'éléments plus gros que 12,5 mm, alors qu'à Bornells ce pourcentage, s'élève à 30%.

Ainsi l'ordre croissant de dissolution des éléments de calcaire grossiers sur le profil est: Bornells < JuraF < Sarve < JuraP.

### 2.1 Eléments totaux:

Sur les sols du Jura, les analyses granulométriques et la minéralogie des argiles réalisées par Pochon (1978), montrent clairement qu'une partie du matériau formant le sol a été apporté sous forme de dépôt éolien.

Les vitesses de dissolution des calcaires estimées sur nos sites ainsi que plusieurs références bibliographiques, présentées en fin de ce chapitre convergent vers des valeurs d'ablation inférieures à 30 cm pour 10 000 ans (âge maximal du sol selon Pochon op. cit.). Selon les teneurs en silice de la roche-mère, 30 cm de roche de densité 2,7 contiennent 54 g de silice par  $dm^2$ . Or 2 centimètre de sol de densité 1 contiennent 54 g de silice par  $dm^2$ . L'épaisseur des sols étant de l'ordre de 20 cm la différence de quantités présentes et de quantités dues à l'altération est d'un ordre de grandeur. Une telle erreur étant impossible sur les mesures des vitesses de décarbonatation, nous devons admettre sur ces sites la présence de dépôts éoliens.

Ainsi, ces sols ne peuvent être considérés comme le simple résidu de décarbonatation des roches sous-jacentes. Ceci est confirmé par les rapports de Ti et Zr entre sols et roche-mères très variables selon les sites alors que ces éléments sont généralement invariants.

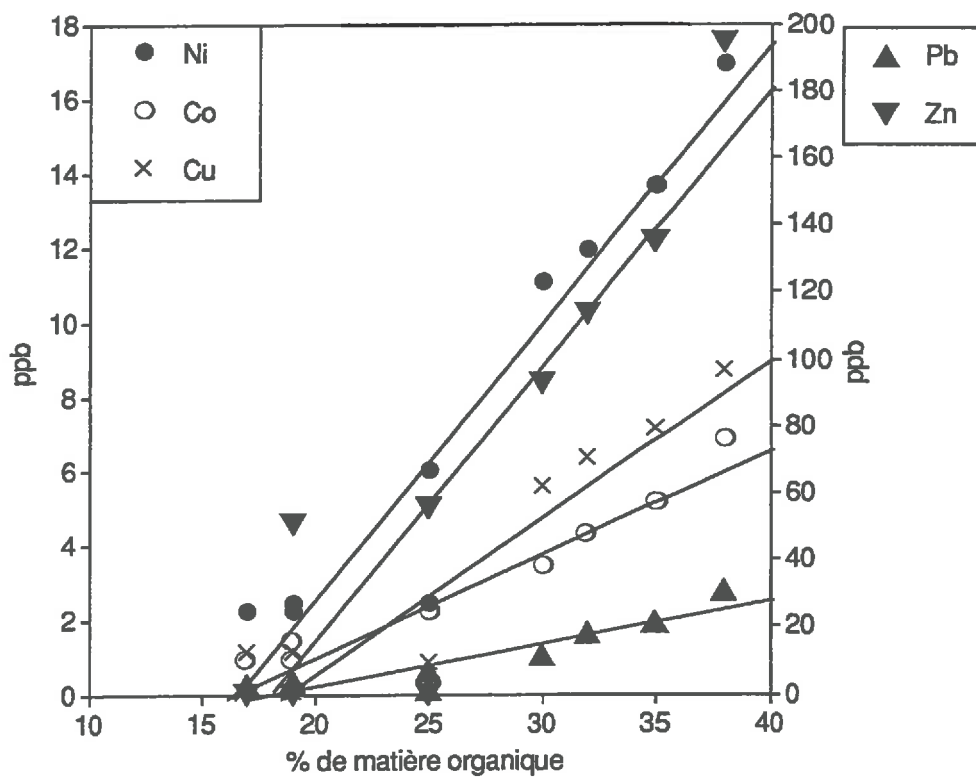
En contrepartie, les concentrations en éléments totaux le long des profils sont totalement constantes. Seul Ca est enrichi à proximité de l'horizon de contact sol-roche. Les autres éléments présentent des concentrations égales sur tout le profil, la différence ne dépassant jamais 5%.

De plus, la fig.51 montre clairement qu'une grande partie des éléments, soit Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Ti, Na, V, Co, Rb, Sr et Ce sont en concentrations égales sur trois sites très différents de part leur position géographique, leur lithologie et le type de sol. De plus, les rapports de concentrations sol / roche mère sont différents entre éléments et sont différents entre les sites pour un élément. Cette similitude de concentration ne peut être justifiée par la seule décarbonatation.

Nous pensons que deux processus peuvent être à même de créer de telles similitudes entre sols si éloignés:

- Le dépôt éolien a eu une composition constante dans l'espace et dans le temps et s'est accumulé en quantité importante.

**Fig. 52 : Relation entre taux de matière organique et quantité de différents éléments extraits par Acétate-EDTA.**



les concentrations en ppb concernent celles des éléments dans les solutions après extraction.

- Des structures telles que les argiles sont extrêmement stables en présence de calcaire (Duchaufour 1983). Les compositions totales peuvent être le reflet d'une évolution menant à certains ratios entre éléments très stables sur sols calcaires.

En fait, ces deux facteurs ont du jouer simultanément: un dépôt de composition similaire sur différents sites qui se fixe dans le même type de structure argileuse quels que soient les sols.

Les éléments montrant des différences de concentration importantes selon les sols sont principalement Zn, Pb et Cu dont les concentrations sont nettement plus importantes sur le sol le plus riche en matière organique (Bornells). Ceux-ci ne sont donc pas retenus par les sols par le même mécanisme que les éléments précédents, mais par les substances organiques.

## 2.2 *Eléments extractibles:*

Si l'on calcule le pourcentage d'éléments totaux extractibles avec Ac-EDTA, on peut classer les éléments en trois groupes:

1. Les éléments dont moins de 1% du total est situé sur la capacité d'échange: Si, V, Cr, Rb.

2. Les éléments dont plus de 1% est sur la capacité d'échange et dont la quantité extractible ne dépend pas directement du pourcentage de matière organique: Al, Fe, Sr et Ba

3. Les éléments dont plus de 1% est extrait par le réactif Ac-EDTA et dont la quantité extraite est directement liée au pourcentage de matière organique, quel que soit le sol en question: Mn, Ni, Co, Cu, Pb, Zn. ceci est illustré sur la fig.52. Ainsi ces métaux sont fixés par la matière organique et leur proportion sur les sites atteints par le réactif est la même quel que soit le sol et l'horizon. Le nombre de moles sur la capacité d'échange par kg de matière organique augmente selon l'ordre suivant:  $Co < Cu < Ni < Pb < Zn$ .

## 3.) **LES ELEMENTS SUR LE TRAJET ATMOSPHERE-SOL-SOURCE:**

---

L'évolution des concentrations des éléments sur le trajet atmosphère - sol -source est représenté sur les fig.53 et 54. Nous accorderons peu d'importance aux données provenant de la station Mosses car celles-ci sont issues de très peu de campagnes de mesure.

L'analyse de ces nombreuses courbes permet de dégager 4 groupes principaux d'éléments:

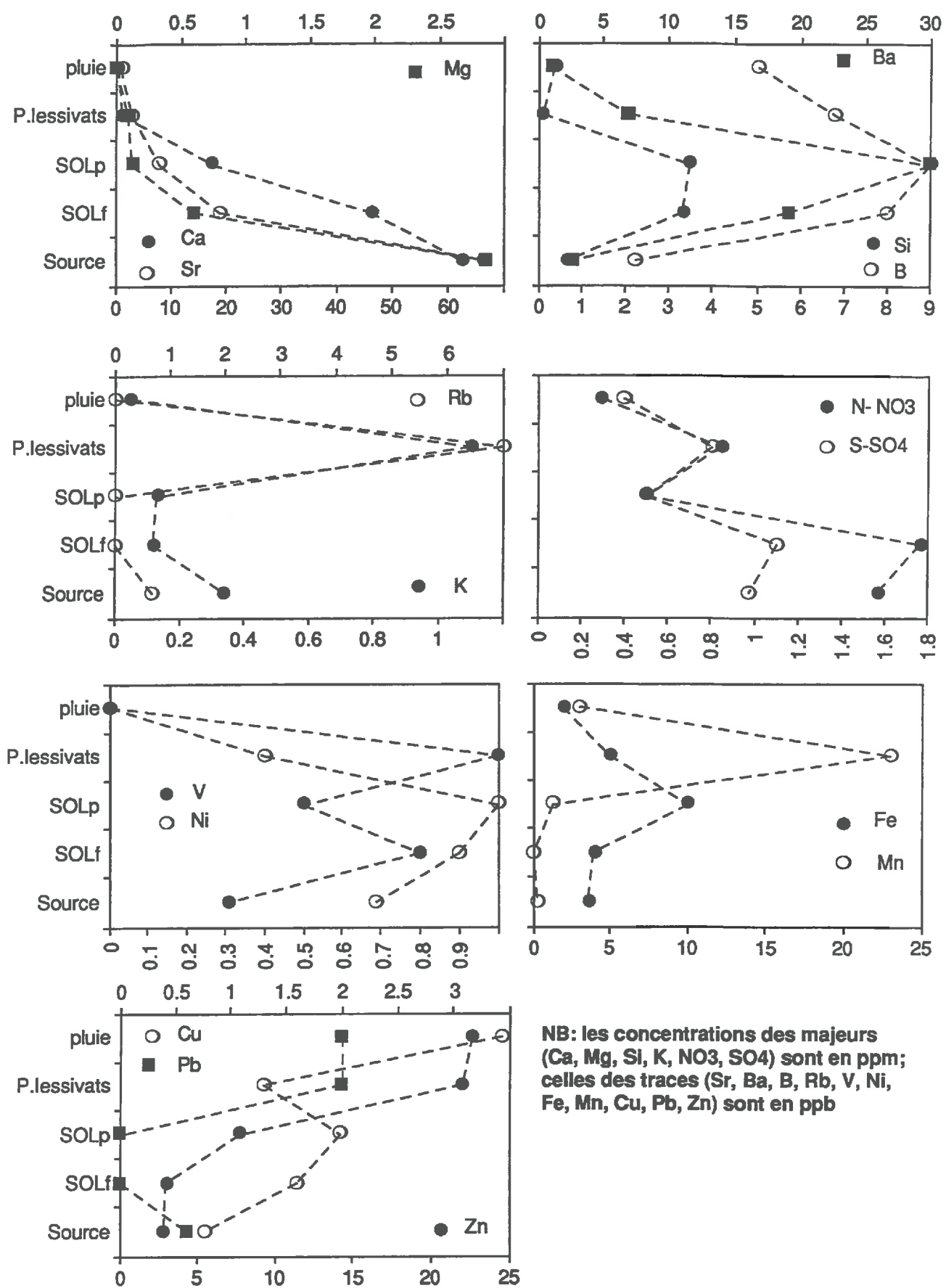
### 3.1 *Eléments relativement invariants:*

Cl augmente légèrement dans les sols avec l'évapotranspiration. A Jura, cette valeur sol est encore légèrement amplifiée à l'exutoire certainement à cause de la situation de notre point sur la partie haute du bassin d'alimentation. A l'inverse, sur les exutoires d'aquifères d'altitude, les concentrations en Cl sont nettement plus basses que celles des eaux lysimétriques. En effet la majeure partie de l'alimentation de ces exutoires provient de l'eau atmosphérique de plus les concentrations de Cl baissent avec l'altitude (Meybeck 1986)

Na présente un profil invariant à Bornells et Jura (équivalent à Cl), par contre les concentrations augmentent nettement à la source de la Sarve par rapport à Cl.

Cr, Ni et V présentent des concentrations très faibles (de l'ordre du ppb) dans toutes les étapes du transfert atmosphère - exutoire. Néanmoins les concentrations en Ni et Cr augmentent à la source de la Sarve.

**Fig. 53 : Evolution des concentrations des éléments sur le trajet Atmosphère - sol - source à JUR.**



**NB: les concentrations des majeurs (Ca, Mg, Si, K, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) sont en ppm; celles des traces (Sr, Ba, B, Rb, V, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn) sont en ppb**

### 3.2 *Eléments typiquement libérés tout au long du trajet:*

Ce sont principalement Ca, Mg et Sr. La dynamique de Ca est tout à fait semblable sur les trois sites, le sol fournissant plus de la moitié des concentrations existantes à l'aquifère. A Bornells et Jura, les concentrations de Mg et Sr dans les solutions de sol représentent 10 à 20 % de celles présentes à l'exutoire. Pour Sarve ce chiffre est plus bas, entre 6 et 7 %, ce qui dénote le rôle de la couche d'évaporites présente dans cet aquifère.

SO<sub>4</sub> présente une dynamique proche du groupe précédent puisque dans le sol, les concentrations sont équivalentes à celles de l'atmosphère, néanmoins cet élément est libéré en fortes proportions par les aquifères Sarve et Bornells. Ici aussi cette augmentation de concentration est due à la présence d'évaporites.

### 3.3 *Eléments d'origine atmosphérique retenus au cours de leur trajet:*

K, Rb, Mn et Zn sont retenus dès la surface. K et Rb restent à des niveaux semblables jusqu'à l'aquifère alors que Mn et Zn sont encore retenus entre le sol et la source.

Cu présente des niveaux semblables aux apports atmosphériques en bas de sol, mais il est fortement retenu dans tous les aquifères.

Pb est arrêté à des niveaux différents: par le sol à Jura et par l'aquifère à Sarve.

### 3.4 *Eléments libérés par le sol et retenus dans l'aquifère:*

Si et B présentent des concentrations nettement plus élevées dans les sols alors que les niveaux dans les aquifères sont équivalents aux niveaux atmosphériques. Les Bornells constituent une exception car les concentrations de Si et B sont stables tout au long du transfert des solutions.

Les concentrations en NO<sub>3</sub> augmentent nettement à Jura, ce qui est dû principalement à une forte augmentation des concentrations sous forêt. Cette nette supériorité des concentrations en nitrates sous forêt est constante au cours du temps et présente des pics dont l'origine est difficile à déceler dans les paramètres suivis. Cette libération de nitrates par les sols est peut-être induite par un humus sous forêt beaucoup plus actif que sous prairie. Notons que *Simmler* (1988) constate des concentrations en nitrates plus élevées dans les exutoires de bassins strictement forestiers, par rapport aux bassins non forestiers.

De même Ba et Fe sont produits uniquement sur les sols du Jura et leurs niveaux aux exutoires sont semblables à ceux des pluies. Néanmoins la source de Sarve libère du Fer.

La station des Mosses, malgré le manque de fiabilité des données, présente un schéma assez logique puisque les concentrations en Mn, Zn, V et K dans les solutions de sol sont supérieures à celles des autres stations alors que les niveaux de Ca sont nettement plus bas. Ceci correspond au fait que ce sol est décarbonaté sur une grande profondeur (cf. Ann.2) et présente donc des caractères de sol légèrement acide. Les niveaux de Ba à l'exutoire sont particulièrement élevés.

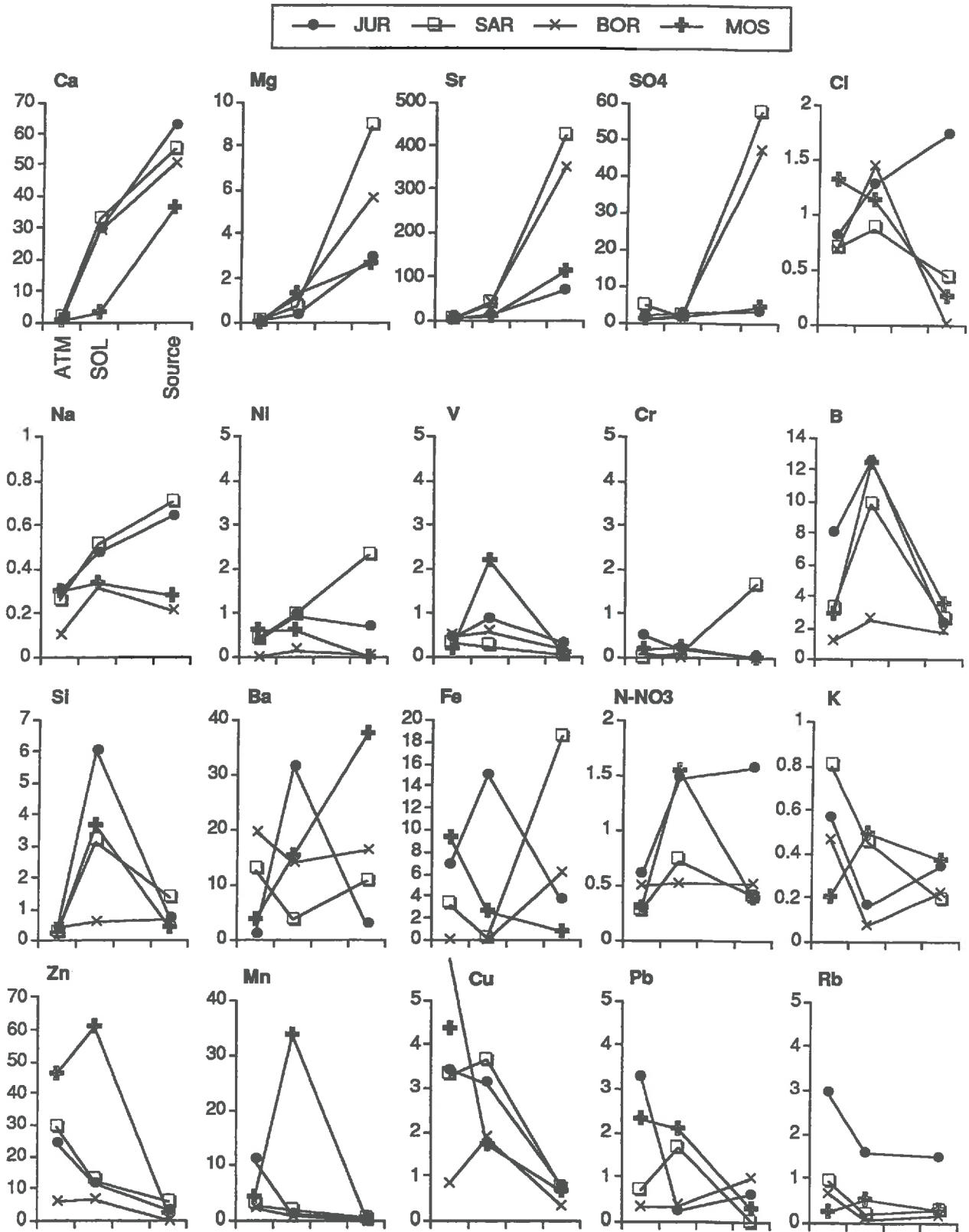
## 4.) LA DECARBONATATION:

---

Le phénomène de la décarbonatation des sols en milieu calcaire est souvent peu abordé en raison des équilibres un peu complexes qui le régissent. En fait cette décarbonatation est basée sur deux équilibres simples: la dissolution de la calcite et l'équilibre entre H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**Fig. 54: Evolution des concentrations en éléments au cours du trajet Atmosphère - sol - source.**

NB: les concentrations sont en ppm pour les majeurs et en ppb pour les traces.





et  $\text{CO}_3^{2-}$ . La seule complexité réside dans le fait que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en solution est en équilibre avec la  $\text{PCO}_2$  du milieu et que cette  $\text{PCO}_2$  est variable dans les sols. Nous allons voir cependant que les équilibres théoriques existent dans les sols du Jura et que nous pouvons estimer avec assez de justesse la  $\text{PCO}_2$  des sols.

#### 4.1 pH et concentrations en Calcium:

Afin de comprendre les relations existantes entre les concentrations en Ca et les valeurs de pH dans nos solutions nous nous sommes livrés au calcul suivant: Prenons une solution en contact avec l'atmosphère légèrement acidifiée par un acide fort tel que HCl dans laquelle sont additionnées des doses croissantes de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). La solution reste sous-saturée par rapport à la calcite et est supposée être en équilibre thermodynamique. Les ions en solutions sont:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sous forme gazeuse dans l'eau désigné par  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ . L'équilibre de dissociation des espèces carbonatées implique les relations suivantes pour une température de 20 °C:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6.38} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.56} \quad (2)$$

La loi de Henry indique que les concentrations de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sont reliées à la  $\text{PCO}_2$  de l'air environnant par la relation:  $\text{H}_2\text{CO}_3^*/\text{PCO}_2 = 10^{-1.4}$  si l'on considère que la  $\text{PCO}_2$  moyenne est de  $10^{-3.5}$  atm., on obtient une concentration constante de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  de  $10^{-4.9}$ .

En reportant dans l'équation (1), on obtient:

$$\text{HCO}_3^- = 10^{-11.3}/\text{H}^+$$

La neutralité électrique de la solution implique:

$$2\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- \quad (3)$$

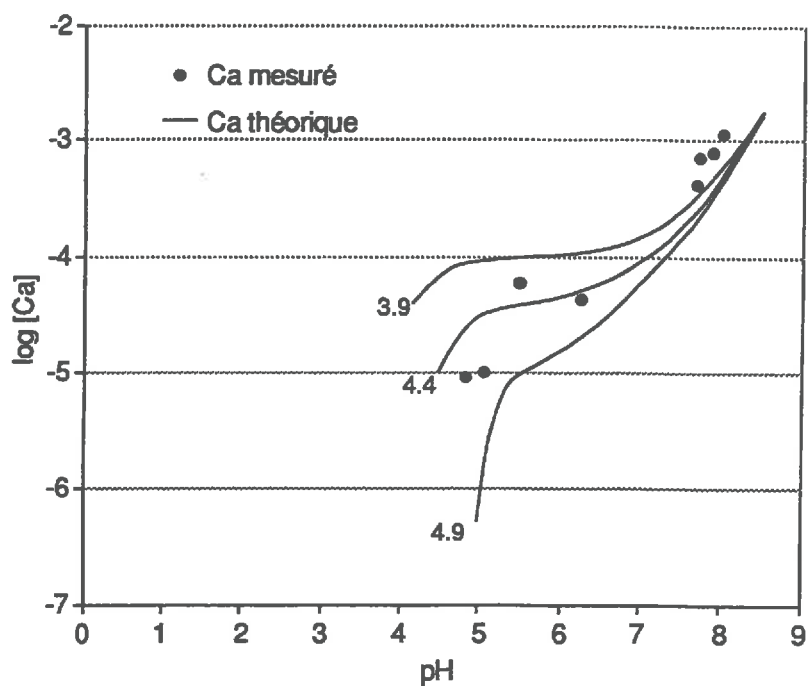
(les signes [ ] ont été supprimés pour une meilleure lisibilité, mais cette équation concerne des concentrations)

Le pH des solutions étant toujours inférieur à 8,5, l'équation (2) nous indique que les concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$  seront toujours inférieures au centième de celles de  $\text{HCO}_3^-$ . Ainsi les concentrations de  $\text{CO}_3^{2-}$  seront négligées dans l'équation (3). Les concentrations en  $\text{Cl}^-$  sont égales à celles de  $\text{H}^+$  dans la solution de départ car l'acide est un acide fort donc totalement dissocié.

Les courbes de la figure 56a représentent l'évolution des concentrations en Ca en fonction du pH calculées selon la méthode précédente, ceci pour différents pH de la solution de départ. Les points situent les moyennes des données de chaque site, y compris les sites sur sols acides. Nous constatons que pour un pH de la solution de départ situé aux environs de 4,4 les données expérimentales sont proches des données calculées précédemment. Ainsi les concentrations en Ca des solutions lysimétriques sont fortement semblables à celles d'une solution acide mise au contact d'une quantité donnée de calcite.

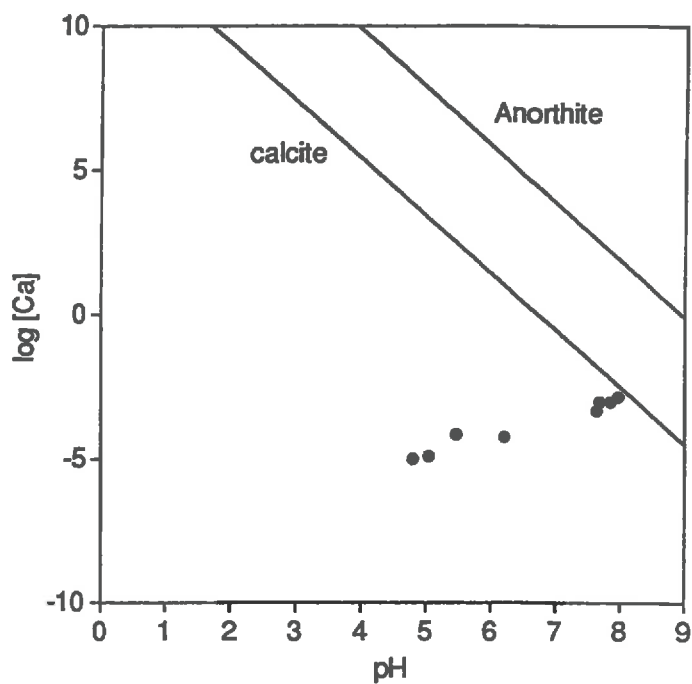
Notons toutefois qu'en milieu acide, cet équilibre n'est pas obligatoirement dû à la dissolution de calcite car l'attaque de feldspath par une solution acide donne le même rapport de concentration entre Ca et  $\text{HCO}_3^-$  (Stumm 1970).

**Fig 56a : Relations entre les concentrations moyennes en Ca et le pH.**



NB: les chiffres indiqués sur les courbes correspondent au pH de la solution de départ

**Fig. 56 b : Comparaison des valeurs de Ca mesurées et des diagrammes de saturation**



Les courbes obtenues pour les différentes solutions de départ montrent des écarts importants jusqu'à pH 6, par contre à pH 8, celles-ci sont semblables. Ainsi en milieu acide, c'est la concentration des acides présents en solution qui détermine le pH. En milieu calcaire, le pH de départ de la solution n'a que peu d'importance, seule la quantité de calcite dissoute règle le pH final et les concentrations en Ca. Dans les sols, la quantité de calcite passant en solution est déterminée par le temps et la surface de contact entre la solution et les débris de calcaire.

La figure 56b montre que les solutions les plus concentrées en Ca sont proches de la saturation en calcite. Ceci est le cas pour le site Jura forêt, ainsi sur 25 cm de sol la surface d'échange est assez grande pour que l'on soit proche de la saturation en calcite. Dans es milieux acides les solutions sont fortement diluées par rapport à la calcite et par rapport aux feldspaths.

Jusqu'à ce point nous avons considéré une température des solutions de 20°C et une PCO<sub>2</sub> égale à celle présente dans l'air ambiant. En effet ces conditions sont celles du laboratoire, et elles déterminent les équilibres au moment de la mesure. Ces équilibres sont bien présents dans nos solutions mais ce ne sont pas ceux qui préexistent dans le sol. Dans les solutions on ne constate pas de précipité, ce qui indique que la concentration de Ca en solution dans le sol est la même que celle présente dans les solutions au laboratoire. Par contre la PCO<sub>2</sub> dans le sol est égale à plusieurs centaines de fois celle de l'atmosphère (Stumm 1970).

En prenant les valeurs de concentrations en Ca mesurées au laboratoire, une PCO<sub>2</sub> égale à 100 fois la PCO<sub>2</sub> atmosphérique, nous obtenons par calcul pour la campagne 16 sur Jura, sous forêt un pH de 6.6 et 140 ppm de HCO<sub>3</sub> et sous prairie un pH de 6.03 et 40 ppm de HCO<sub>3</sub>. Lors de cette campagne, nous avons installé un système permettant de recueillir les solutions sans contact avec l'atmosphère (sac gonflable). Les pH sont très difficiles à mesurer car le dégazage est rapide, par contre les concentrations de HCO<sub>3</sub> obtenues par titration sont de 161 ppm sous forêt et 52 ppm sous prairie. Les valeurs de concentrations mesurées correspondent tout à fait aux calculs précédents. De ces faits, nous pouvons tirer plusieurs constatations:

- l'équilibre  $\text{H}_2\text{CO}_3^* - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  existe bien dans les solutions de sol et au vu des fortes concentrations en HCO<sub>3</sub> et des constatations précédentes, c'est cet équilibre qui détermine le pH et les concentrations de Calcium.

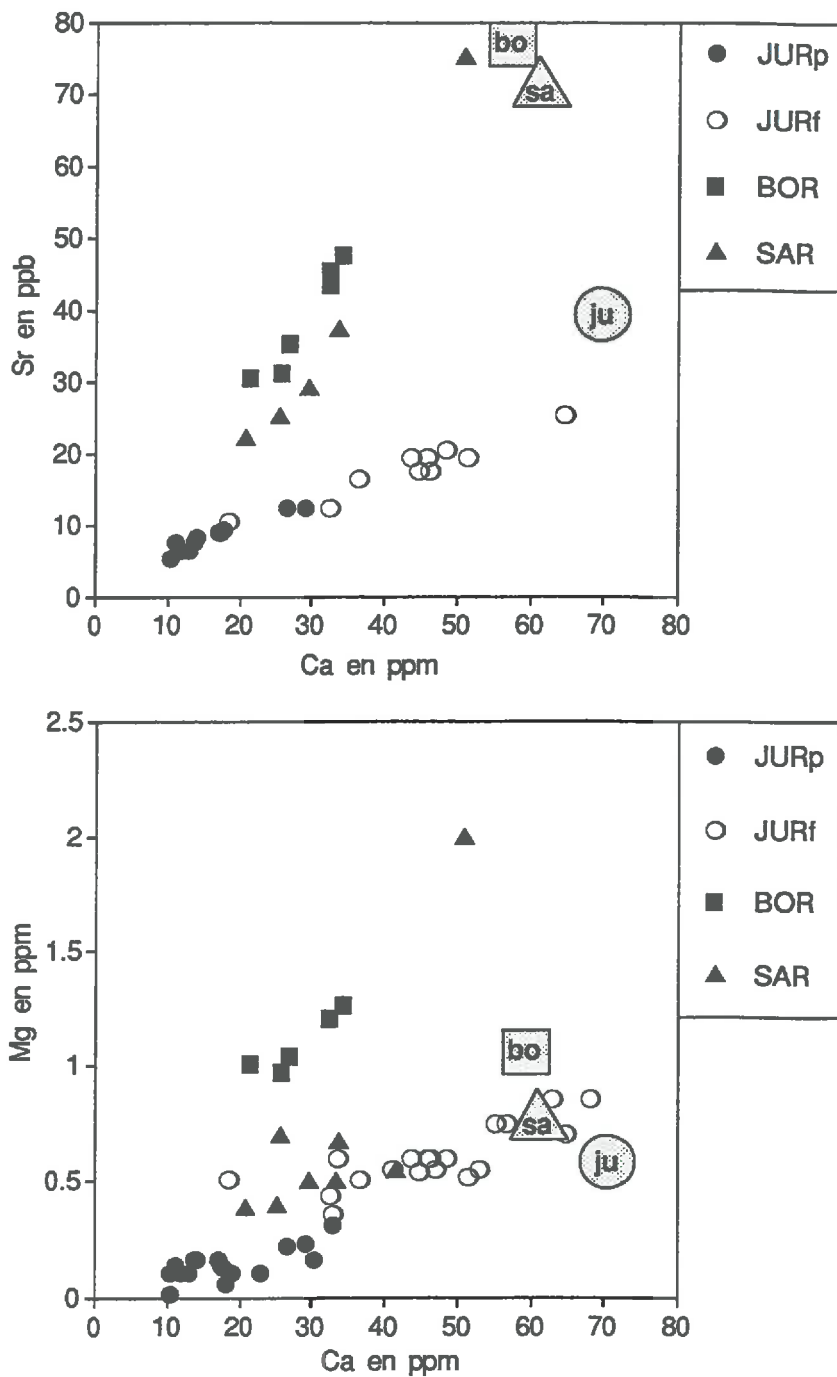
- Une PCO<sub>2</sub> égale à 100 fois celle de l'atmosphère moyenne, dans les sols du Jura, à 1300 m avec peu d'activité biologique, est tout à fait plausible.

- Pour la campagne analysée, la différence entre les sites forêt et prairie n'est pas due à une différence de PCO<sub>2</sub> mais à la quantités de calcite rapidement accessible par les solutions traversant les sols. Cette constatation est justifiée par les profils de sol présentant de nombreux petits graviers calcaires sous forêt alors que sous prairie il n'y a que quelques gros cailloux.

- en l'absence de calcite, une solution d'eau pure soumise à la PCO<sub>2</sub> régnant dans le sol, pour cet exemple, atteint un pH de 4,7. ainsi dans le sol, le CO<sub>2</sub> lui-même joue le rôle de l'acide que nous avons inclus dans les calculs précédents. Cet acide carbonique, en attaquant la calcite, libère de nombreux ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui entraînent une remontée du pH. La grande quantité et la forte solubilité de la calcite présente dans les sols calcaires induit donc des pH de solution élevés et de fortes concentrations en Calcium.

La valeur élevée de la PCO<sub>2</sub> du sol entraîne une plus forte acidité des solutions et moins d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans les solutions de sol que dans les calculs de saturation effectuées dans les conditions du laboratoire. Ceci conduit à des solutions moins saturées vis à vis de la calcite dans le sol. Si la PCO<sub>2</sub> est conservée en bas du profil, les solutions peuvent donc encore s'enrichir en Ca et atteindre une concentration élevée conduisant à une précipitation de la

**Fig. 57: Relations Ca - Sr et Ca - Mg dans les solutions de sol, comparées aux rapports présents dans les roches-mères.**



NB: Les symboles grossis et remplis de grisé correspondent aux rapports des éléments totaux présents dans la roche-mère.

calcite lorsque la PCO<sub>2</sub> reviendra à la valeur atmosphérique le pH variant très peu dans ce type de réaction lorsqu'il est déjà proche de 7. Ce phénomène est la cause de l'existence de concrétions calcaires dans les massifs karstiques.

#### 4.2 *Évolution temporelle des concentrations en Ca:*

Sur Jura, Ca montre peu d'évolution temporelle sur prairie et sur forêt. En raison du rôle prépondérant de la PCO<sub>2</sub> sur le pH des solutions et la dissolution de la calcite une évolution saisonnière plus nette était prévisible. Or la PCO<sub>2</sub> ne montre pas forcément une dynamique saisonnière nette car l'activité des micro-organismes est liée à la température, mais aussi à l'humidité. La faible épaisseur des sols en été entraîne des sécheresses passagère conduisant à une baisse d'activité des micro-organismes. La calcite présente une cinétique de dissolution lente, aussi le temps de contact entre solution acide et cailloux calcaires est important lors de la dissolution de celle-ci. Les données dont nous disposons correspondent à un cumul d'événements hydrologiques différents et nous n'avons pas d'information sur la durée des pluies ou sur le temps d'humectation du sol. Plus d'information sur l'état hydrique du sol et sa température seraient nécessaire afin de préciser le rôle de ces facteurs sur les concentrations en Ca dans les solutions de sol.

#### 4.3 *Relations Ca - Mg - Sr et vitesse de décarbonatation:*

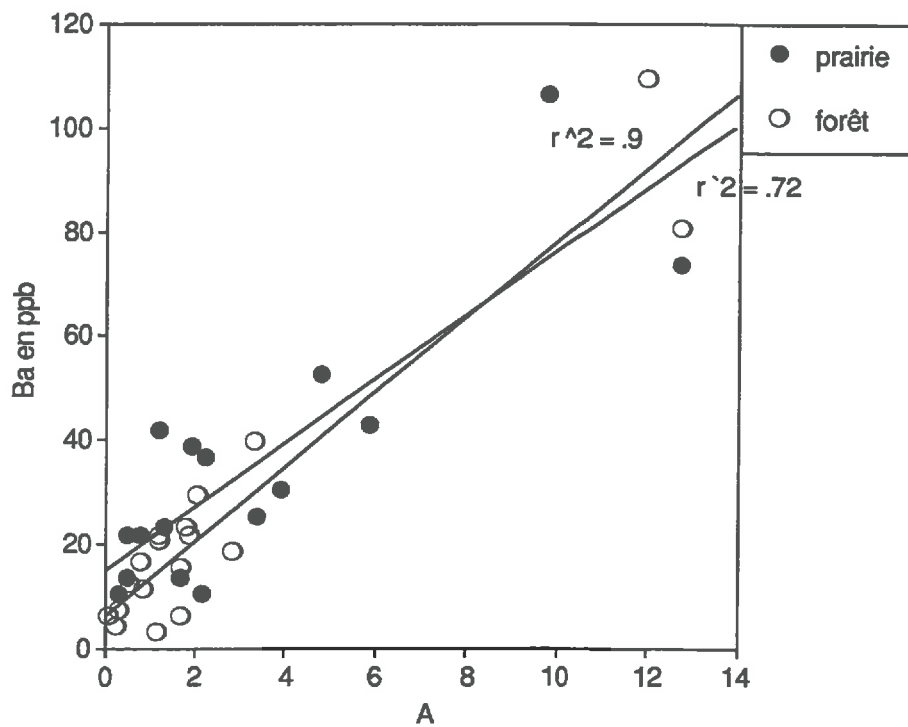
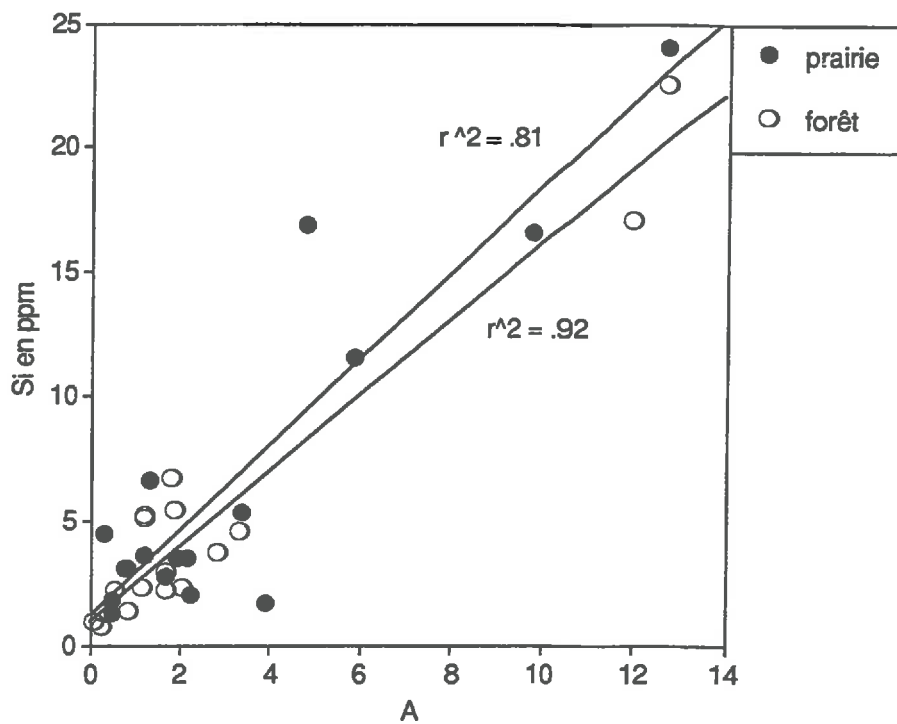
Ca, Mg et Sr sont fortement corrélés en solution (cf. fig.57) sur les trois sites calcaires. De plus, si l'on figure sur le graphique de corrélation le rapport entre ces éléments existant dans les roches mères respectives on constate que les rapports en solutions sont égaux à ceux-ci. Ainsi les concentrations de Ca, Mg et Sr en solution dans le sol sont le résultat d'une simple dissolution des carbonates comme les équilibres entre pH, Ca et HCO<sub>3</sub> nous le laissent présager. Soulignons que les quantités d'autres éléments libérés par cette dissolution des carbonates sont très faibles et ne compteront pas dans les solutions.

Vu les fortes concentrations en Ca existant dans les solutions de sol par rapport aux exutoires, une majeure partie de la dissolution du calcaire est effectuée dans les sols.

La vitesse actuelle d'abrasion du calcaire peut être calculée à partir des données des sols et des sources: si l'on considère que 62 ppm en moyenne de Ca sortent de l'aquifère de Jura, pour un flux drainant moyen (forêt + prairie) de 700 mm ou 7 l/dm<sup>2</sup>, la perte est de 0,434 g/dm<sup>2</sup>/an. Si l'on prend une densité du calcaire de 2,7 kg/dm<sup>3</sup> ceci donne 0,016 mm/an. Ce résultat est légèrement inférieur à ceux de *Aubert* (1967, 0,09 mm/an), *Miserez*(1973, 0,06 à 0,09 mm/an) qui sont sur des calcaires plus solubles et semblables aux expériences de *Pochon* (1978, 0 à 0,031 mm/an) qui est sur le même bassin.

Sur ce site, on peut estimer à 60% la part de l'altération superficielle (entre la surface et nos lysimètres), en utilisant les concentrations en Ca. Sur les autres sites, en raison des difficultés d'estimation des surfaces de bassins il n'est pas possible de définir l'altération des calcaires. Néanmoins les concentrations en Ca sont inférieures de 15 à 20% à celles de Jura, alors que la différence de flux d'eau est supérieure et à l'avantage des bassins de montagne. Aussi il semble que la dissolution globale des calcaires soit supérieure sur les bassins d'altitude. Cette constatation est aussi faite par *Lepiller*(1979) qui indique que malgré une plus grande PCO<sub>2</sub> sur les bassins à faible altitude, les volumes importants en montagne induisent une ablation totale plus importante.

**Fig.55 : Relation entre les concentrations de Si et Ba et les flux d'eau sur JUR.**



A : inverse du nombre de litres/mois traversant le sol

## **5.) ELEMENTS D'ORIGINE STRICTEMENT PEDOLOGIQUE :**

Comme nous l'avons signalé, une forte proportion des éléments est immobile dans ce milieu en raison des pH élevés dont nous venons de décrire l'origine. Ainsi ce chapitre ne concerne que Si, B, NO<sub>3</sub>, Ba et Fe, les autres éléments en solution provenant des apports atmosphériques. L'évolution des concentrations de ces éléments est étudiée afin de pouvoir les relier à différents facteurs et de pouvoir comparer leurs dynamiques. Malheureusement ceci ne peut être réalisé que sur le site Jura, les autres sites ne présentant pas assez de données.

### ***5.1 Evolution temporelle des concentrations:***

Sur les deux sites Jura nous avons constaté une évolution saisonnière des concentrations en Si, B et Ba avec un pic en Août-Septembre. Ces éléments ne montraient pas d'évolution temporelle dans les pluies ni les pluvio-lessivats et ne sont guère connus pour leur rôle métabolique important chez les végétaux.

Aucun autre élément ne présente d'évolution saisonnière nette des concentrations.

### ***5.2 Corrélations entre éléments:***

Il existe une corrélation nette entre Si et B qui présente la même pente pour les trois sites calcaires (Jura, Sarve, Bornells). De même Si et Ba présentent une corrélation sur les trois sites qui est cependant moins nette que celle entre Si et B.

Par contre la relation entre Na et Cl existante dans les pluies et les pluvio-lessivats a disparu dans les sols.

la faible concentration de nombreux éléments en solution ne permet pas de les relier aux autres.

### ***5.3 Rôle des conditions hydriques:***

Nous avons peu de paramètres nous permettant de définir précisément l'état hydrique du sol. Nous avons vu que Si présente une évolution saisonnière alors que cet élément n'existe pas ou en très faible quantité dans les pluies et les pluvio-lessivats.

Nous avons trouvé que les concentrations de Si, ainsi que celles de Ba, en solution sont liées à un facteur du bilan hydrique, qui est l'inverse de la quantité de pluie mensuelle (cf. fig.55). Ce facteur: nombre de mois entre deux campagnes divisé par la pluviométrie entre ces deux campagnes, peut paraître un peu extravagant, mais c'est une bonne méthode pour différencier les périodes sèches des périodes humides. Les coefficients de corrélation rencontrés pour les 2 sites du Jura sont excellents ( $r^2 = .92$  sous forêt et  $.81$  sous prairie) en ce qui concerne Si. Pour Ba ces coefficients sont un peu plus faibles mais restent bons ( $r^2 = .9$  sous forêt et  $.72$  sous prairie). Le facteur destiné à décrire le bilan hydrique est très approximatif et malgré cela, nous arrivons à montrer clairement le rôle du bilan hydrique sur les concentrations de Si.

Ainsi, la silice libérée dans la solution du sol est plus concentrée en période sèche qu'en période humide. Notons que le fait de prendre en compte non pas les concentrations en fonction du facteur précédent, mais les flux en fonction du temps entre deux campagnes ne donne pas de corrélation. Ceci est dû au fait que les concentrations n'augmentent pas linéairement avec le degré de concentration de l'eau dans le sol.

## CONCLUSION:

---

*Les sols calcaires sont plus difficiles à étudier que les sols acides car on ne peut discerner l'évolution du sol par rapport à la roche-mère en utilisant simplement les concentrations en éléments. Nous avons néanmoins dégagé un fait intéressant dans la stabilité des concentrations de la majorité des éléments quels que soient les sols.*

*Les dynamiques de éléments en solution sont assez réductrices puisque les principaux éléments en solution dans les sols et les aquifères sont Ca, Mg et Sr, issus de la dissolution des particules de calcaires présentes dans le profil. Cette dissolution répond bien aux équilibres théoriques et les concentrations en solutions semblent dépendre du temps et de la surface de contact entre liquide et solide.*

*Tous les métaux sont retenus en raison du pH régnant dans les sols et les aquifères. Seuls Si, Ba et B sont présents en quantité notables en solution, leurs concentrations étant reliées à l'état hydrique du sol. La libération des nitrates sous forêt demanderait une étude approfondie de la dynamique de cet élément dans ces conditions.*



**Cinquième PARTIE.**

**SYNTHESE DES  
DYNAMIQUES DE  
SOLUTES**

L'étude des apports atmosphériques conclue à de faibles flux sur les sites étudiés, la différence entre les stations étant faible. Néanmoins les valeurs des flux de polluants correspondent à des niveaux de pollution en zone rurale constatés dans d'autres pays d'Europe. Ainsi, malgré l'altitude des sites, les apports de polluants atmosphériques sont supérieurs aux retombées existantes sur les zones éloignées de toute activité humaine.

L'analyse de la composition de la solution du sol dans des situations pédogénétiques variées nous a permis de préciser d'une part le devenir des substances atmosphériques et d'autre part le rôle des sols eux-mêmes dans la détermination de la composition des solutions. Les flux d'éléments dans les solutions de sol peuvent être fortement influencés par l'évolution pédogénétique du sol.

Afin de rassembler ces données et de mieux comprendre la dynamique de chaque élément dans des milieux variés nous avons dégagé un premier niveau d'organisation. Cette structuration se base sur l'origine prépondérante de chacun des éléments. Pour réaliser cette différenciation nous définissons l'influence d'un milieu à partir des flux d'éléments pris avant et après celui-ci. Les trois groupes sont donc définis en fonction des milieux traversés que sont l'atmosphère, le sol et l'aquifère.

Un deuxième niveau d'organisation est dégagé uniquement dans le groupe concernant l'influence des sols sur les éléments le traversant. Nous distinguons deux types d'éléments: ceux dont la dynamique est semblable sur tous les sols étudiés et ceux pour lesquels l'évolution pédogénétique détermine des dynamiques variables.

Le troisième niveau d'organisation consiste à définir des sous groupes d'éléments présentant des dynamiques proches. Par exemple les éléments d'origine atmosphérique peuvent être invariant ou retenus dans le système sol-aquifères, ce qui correspond à deux sous-groupes.

Ce niveau d'organisation permet de comparer des éléments ayant des dynamiques proches. Nous avons déjà développé en introduction l'importance de la comparaison des dynamiques de différents éléments afin de dégager les propriétés chimiques déterminantes des différents éléments.

Cette structuration est envisagée dans un but principalement démonstratif, aussi certains éléments pourront être cités deux fois au long de cette classification si ils présentent des propriétés différentes selon les sites.

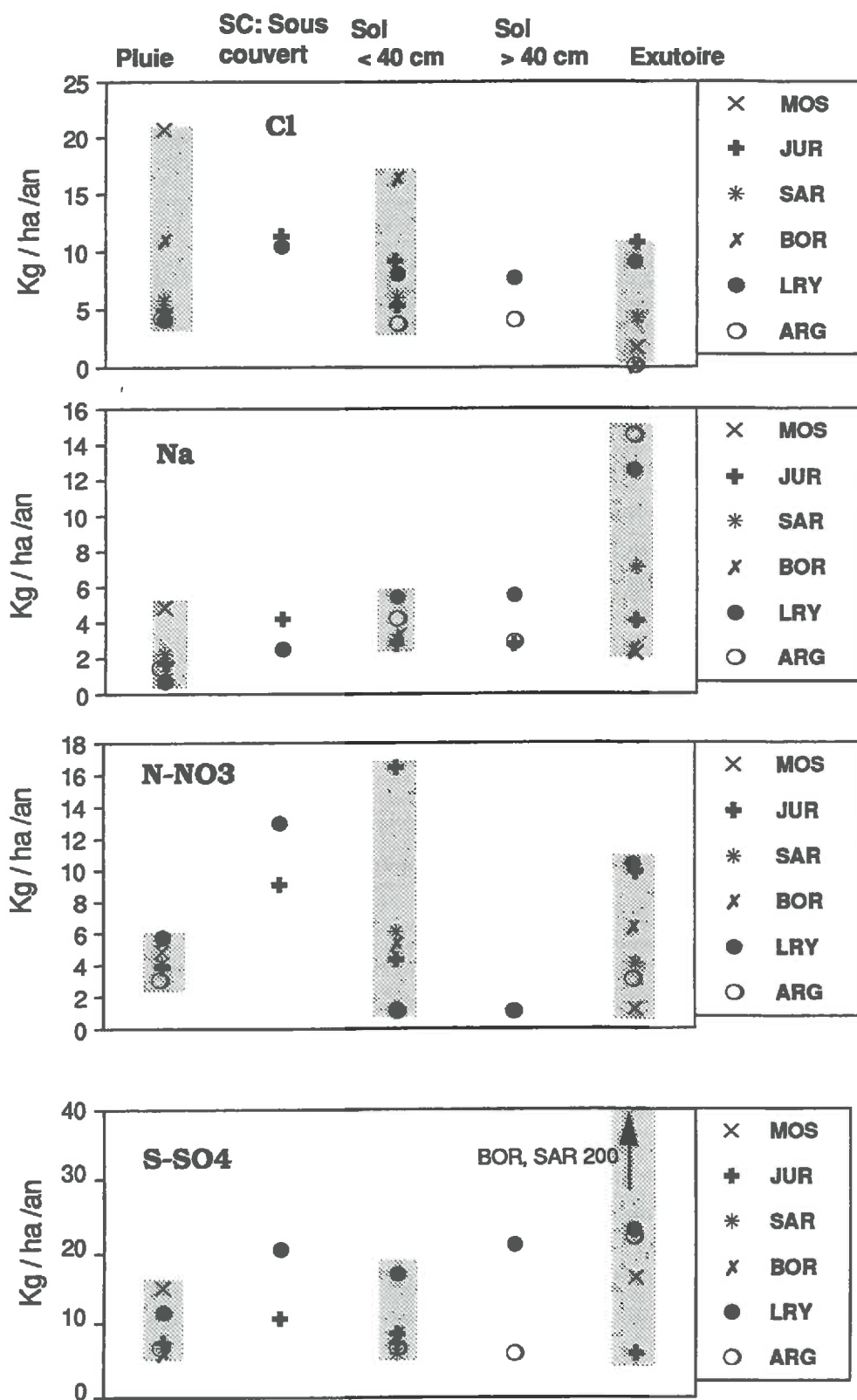
Avant de continuer plus loin l'exposé, le lecteur est en droit de se poser une question fondamentale: *Pourquoi de nombreux éléments n'ont pas été trouvés dans les solutions, ou plutôt pourquoi leurs concentrations sont inférieures au ppb?*

En effet sur 91 éléments chimiques stables, seuls 24 éléments (en incluant C, O et H) sont présents dans les solutions.

Ceci peut être justifié par le fait que l'altération des sols suivis est relativement lente sous nos climats aussi, les éléments présents à de faibles concentrations dans ceux-ci seront très peu concentrés dans les solutions s'ils suivent le schéma de lixiviation général. C'est le cas de Ga, Hf, Y, Ag, Au, Th, U ... De fait, même en géologie nombreux sont les éléments traces qui ne sont présents que dans des concrétions spécifiques et localisées.

Certains éléments tels que Zr et Ti sont présents en concentration élevée dans les sols mais sont extrêmement stables car lors de l'altération ils forment, dès leur mise en solution,

**Fig.58 : Flux annuels de Cl, Na, NO3 et SO4 sur le trajet atmosphère - exutoire:**



des minéraux secondaires stables. Cette propriété est à l'origine de leur utilisation comme invariant dans le sols.

D'autres éléments ne sont solubles que dans certaines conditions, en effet les variations du pH et du Eh dans les sols étudiés sont relativement restreintes. Nous avons vu le cas de Cr qui est présent en solution pour certains potentiels rédox, certains pH ou lors de la présence de matière organique. ceci est aussi le cas de Se et Mo qui n'existent en solution que dans les ambiances réductrices. Ce type d'élément peut être présent en solution et être adsorbé sur la phase solide au moindre changement d'un paramètre chimique. Ceci est le cas du fer dans de nombreux sols, mais concerne aussi la plupart des terres rares qui malgré des concentrations importantes dans les sols (de l'ordre de 100 ppm soit 20 à 50 fois plus que Cu) et une lixiviation importante ne sont pas trouvées en solution.

Afin de mesurer les concentrations de ces éléments l'analyse d'échantillon non filtrés est indispensable mais certainement pas suffisante car ces éléments peuvent être adsorbés sur toutes les phases solides allant du lysimètre aux parois en verre du matériel de filtration.

Après ces quelques précisions nous pouvons présenter les dynamiques des éléments présents dans nos solutions. Celles-ci seront décrites à partir des flux d'éléments.

Les flux des éléments ont été estimés en multipliant la concentration moyenne, pondérée par les volumes (ou la médiane si les volumes ne sont pas connus), par les flux d'eau moyens. Ces flux d'eau moyens sont interpolés entre les valeurs de notre expérimentation et les flux d'eau moyens mesurés dans des stations météorologiques. Afin de pouvoir comparer sol et source, nous avons estimé que toute l'eau à l'exutoire provenait des sols du bassin d'alimentation. En fait ceci revient à comparer les concentrations, et non les flux, dans les sols et les sources. Nous verrons plus loin les limites de cette hypothèse.

## **1.) LES ELEMENTS A DOMINANTE ATMOSPHERIQUE :**

Le comportement géochimique de ces éléments peut s'exprimer par le fait que leurs concentrations maximales sont généralement mesurées dans les pluies et les neiges sur tous les sites. Ceci peut néanmoins traduire deux dynamiques très différentes: (i) l'élément n'est pas influencé par son passage dans l'ensemble sol-roche et le traverse sans modifications ou (ii) l'élément est retenu par ces milieux.

Il nous a paru indispensable de séparer ces deux possibilités car si les éléments invariants semblent devoir le rester dans tous les cas, les degrés de rétention de certains éléments peuvent changer lors des évolutions des caractéristiques des milieux traversés. Ce dernier phénomène peut jouer un rôle considérable dans l'aptitude d'un sol à la rétention de polluants par exemple.

### **1.1. Cl - Na - NO<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> :**

#### ***Estimation des flux:***

Les apports de Cl et Na sont presque totalement d'origine marine alors que ceux de NO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub> sont en quasi totalité d'origine anthropique. Les flux moyens sur nos sites sont dans l'ordre décroissant: Cl > S-SO<sub>4</sub> > N-NO<sub>3</sub> > Na (cf. fig.58). Cl et S-SO<sub>4</sub> présentent des flux atmosphériques de l'ordre de ceux de Ca et constituent les deuxième et troisième éléments en poids dans les apports. Les flux de ces éléments présentent peu de variation inter-site.

Lors de leur passage sous couvert forestier, les flux de ces éléments sont légèrement enrichis (Cl et Na d'un facteur 1,5 à 2,5, S-SO<sub>4</sub> 1,2 à 2, N-NO<sub>3</sub> de 1,8 à 3,5). Dans les pluviollessivats, Na et Cl sont uniquement enrichis par les dépôts secs alors que les concentrations de SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> sont influencées par les équilibres chimiques présents à la surface des aiguilles.

Dans les solutions de sol, les flux de Cl et S-SO<sub>4</sub> sont équivalents aux apports, Na est peu enrichi par rapport aux pluies sur site carbonaté et plus nettement (facteur 2 à 3) sur les sites acides. Les flux de N-NO<sub>3</sub> dans le sol sont équivalents à ceux présents dans la pluie en milieu carbonaté, sauf à JuraF, où ceux-ci augmentent nettement. La nitrification en milieu carbonaté est un phénomène à étudier de plus près.

Dans les horizons profonds des sols acides, les flux d'éléments sont équivalents à ceux des horizons de surface.

A l'exutoire, les concentrations de Cl sont équivalentes à celles traversant les sols à Lutry et Jura. Sur les autres sites, les bassins d'altitude, on observe une baisse très nette de ceux-ci. L'explication de cette différence provient de l'effet de l'altitude: le niveau de Cl peut être 4 fois plus bas à 3000 ou 4000 m qu'à 2000 m (Parriaux 1990), concentration similaire à celle existant dans les exutoires. Ceci met en évidence que la prise en compte de solutions lysimétriques en tant qu'entrées de l'aquifère sur les sites Argentières et Bornells surestime les apports d'éléments à l'aquifère. Ainsi sur ces deux sites 80% des apports environ proviennent directement de la pluie et non des eaux de sol.

En milieu carbonaté les flux de Na sont relativement constants entre sol et exutoire. Sur sols acides ceux-ci constituent seulement un tiers de ceux présent à l'exutoire. Si l'on considère que 80% des flux proviennent de la pluie, le pourcentage de Na produit par l'aquifère à Argentières est supérieur aux deux tiers des flux présents à l'exutoire.

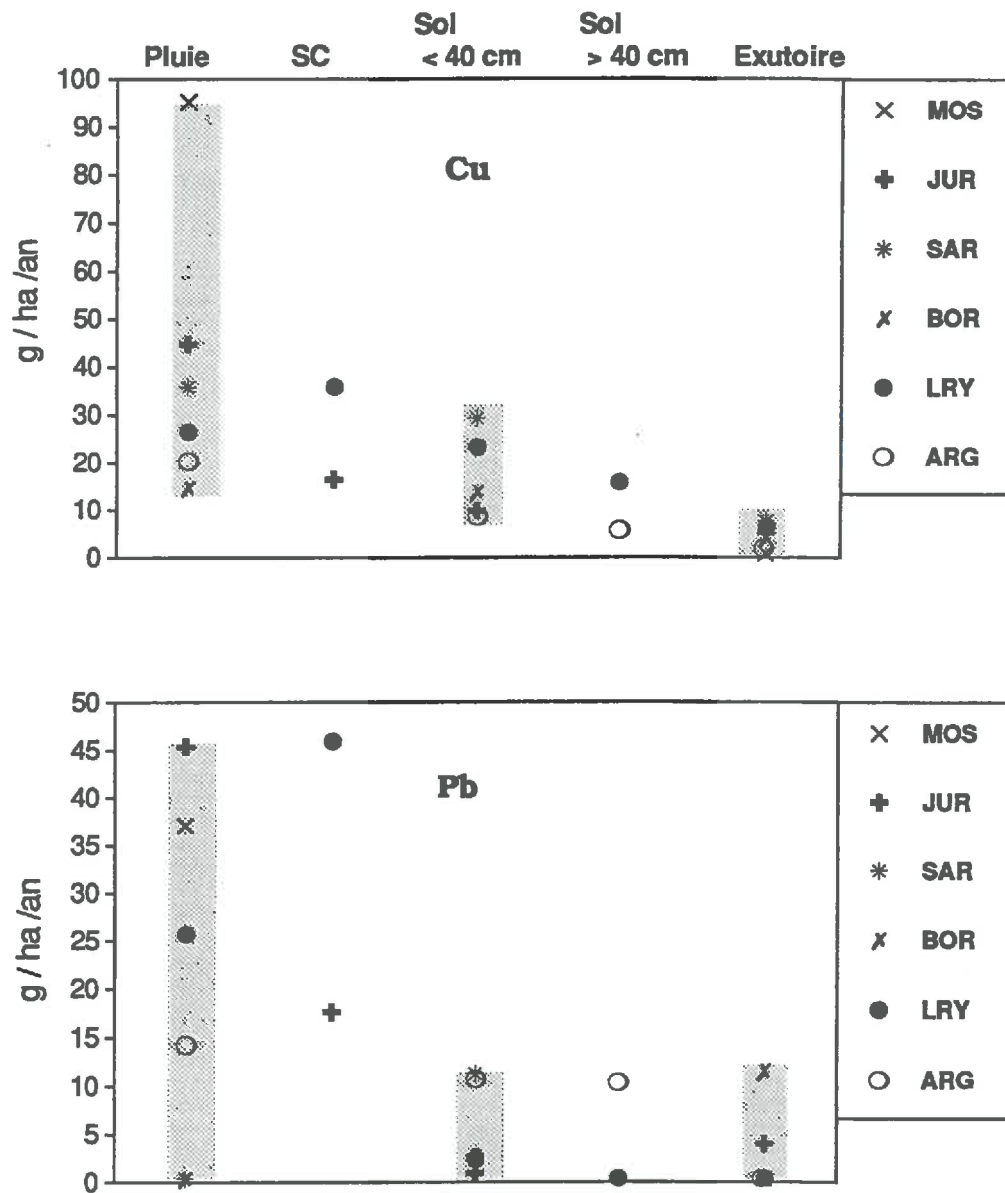
Les valeurs de flux de N-NO<sub>3</sub> sont semblables dans les solutions de sol et aux exutoires.

S-SO<sub>4</sub> montre une augmentation de concentration sur Argentières et surtout sur Sarve et Bornells pour lesquels les flux sortant équivalent à 100 fois les flux de sol en raison de la présence de niveaux évaporitiques.

*Cl est le seul invariant strict de ce groupe et par conséquent de tous les éléments analysés. SO<sub>4</sub> est invariant dans ces sols, ses concentrations à l'exutoire étant déterminées par la quantité d'évaporites ou par la présence de soufre dans les roches constituant l'aquifère. Na est presque invariant sur sol calcaire, il est libéré par les sols et surtout par les aquifères en milieu acide. ces quatre éléments permettent d'approcher le fonctionnement hydrologique global des bassins-versants (puisque les valeurs de l'évapotranspiration peuvent être estimées à partir des concentrations en Cl sur Jura et Lutry) et de tester la continuité des flux hydriques.*

*Ainsi l'hypothèse de transfert selon le trajet atmosphère - sol - exutoire est vérifiée à Jura et Lutry mais la part des flux atmosphériques passant directement dans l'aquifère est forte sur les stations d'altitude (de l'ordre de 80%).*

fig.59 : Flux annuels de Cu et Pb sur le trajet atmosphère -exutoire.



## 1.2. Cu et Pb :

### 1.2.1 Estimation des flux (fig.59):

Les flux annuels de Cu et Pb apportés par les précipitations sont situés entre 0 et 45 g/ha/an, concentrations intermédiaires dans la série des éléments traces étudiés. Ces éléments sont d'origine anthropique, leurs flux sont indépendants.

Lors de leur passage sous forêt, ces éléments sont relativement conservatifs abstraction faite d'une période de pollution à Jura.

Les flux dans les solutions de sol sont plus faibles que dans les apports atmosphériques, la réduction étant plus nette pour Pb que pour Cu. On ne note pas de différence significative de concentrations en solution dans les sols acides et les sols calcaires.

Sur les sols acides, les horizons profonds sont traversés par les mêmes flux de Pb que les horizons de surface, ceux de Cu sont légèrement diminués.

A l'exutoire, les quantités de ces deux éléments sont encore affaiblies pour donner des flux négligeables. Néanmoins la source des Bornells présente des concentrations en Pb de l'ordre du ppb.

La direction des flux est donc relativement simple pour ces deux éléments, puisque mis à part un léger enrichissement dans les pluvio-lessivats à Lutry, ces deux éléments sont toujours stockés lors de leur parcours.

### 1.2.2 Localisation dans les sols:

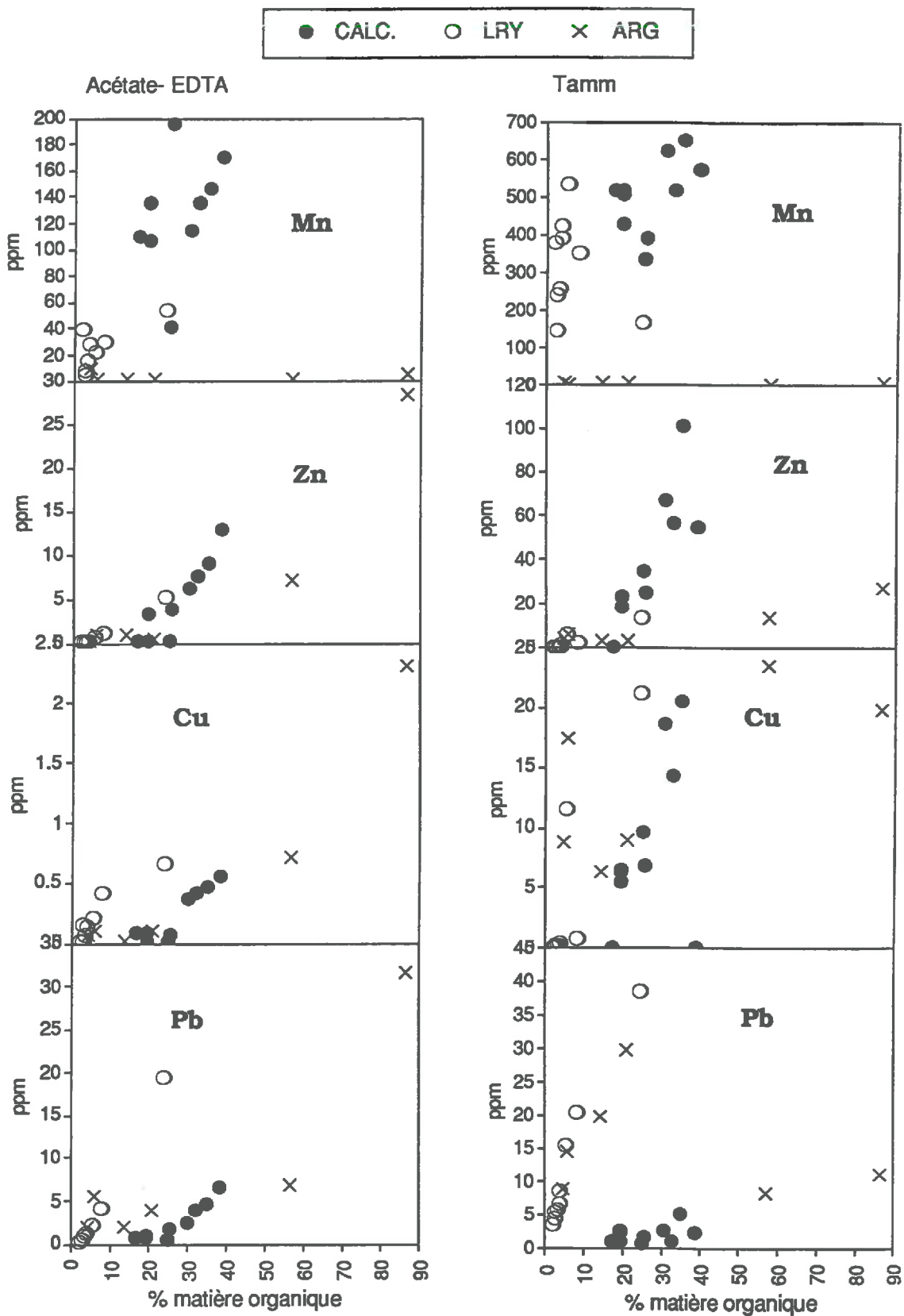
A Lutry, les stocks de Cu totaux sont inférieurs au seuil de détection de la FX (4 ppm) sur tout le profil, à Argentières seules les quantités en surface sont mesurables. Sur les sols calcaires, moins de 3% du Cu total sont échangeables, ce chiffre est de 7% en surface à Argentières et baisse en profondeur. Le réactif Tamm extrait jusqu'à 80% de Cu sur sol calcaire et en surface à Argentières. Les différences entre extractions sur sols acides et calcaires sont faibles.

En ce qui concerne Pb les pourcentages extraits avec AcEDTA varient entre 2 et 6% sur calcaire, 7 et 50% à Lutry et 15 à 80% à Argentières. Le réactif Tamm extrait quant à lui, 2 à 12% en sol calcaire et 20 à 100% du total en sol acide. L'extraction est plus efficace sur sol acide, mais en solution les concentrations de Pb ne semblent pas reliées aux quantités extractibles car il n'y a pas de différences entre sols acides et calcaires.

Nous voyons donc que ces métaux sont sous forme assez facilement extractibles. Comme nous l'avions signalé dans le chapitre introductif ces éléments ne sont pas inclus dans les silicates mais sont présents sous des formes associées aux sulfures et à la matière organique.

Les quantités extraites par AcEDTA et le réactif de Tamm augmentent avec le pourcentage de matière organique, sur tous les sols (cf. fig.60). En assimilant formes mobiles et formes extractibles AcEDTA on pourrait en déduire que les concentrations en solution dépendent de la quantité de matière organique du sol. Or ceci n'est pas le cas, sinon les concentrations en Pb et Cu en solution seraient plus élevées à Bornells qu'à Sarve ou à Argentières qu'à Lutry. Cette relation souligne le rôle de la matière organique dans le devenir

**Fig. 60 : Résultats des extractions de Mn, Zn, Cu et Pb en fonction du taux de matière organique.**





de Pb et Cu, mais les concentrations en solutions doivent être reliées à celles de la matière organique en solution et non de la matière organique totale du sol.

Le coefficient moyen d'échange entre solution et complexe d'échange est de 0,42 ppb/ppm pour Pb et de 26 pour Cu. Pb est donc nettement plus retenu sur le complexe d'échange, soit la matière organique, que Cu. Cette relation avec la matière organique est confirmée par l'accumulation forte de Pb en surface sur les deux sites, alors que celle de Cu n'est existante qu'à Argentières pour un pourcentage de matière organique très élevé.

Soulignons à ce propos que la spécificité d'un réactif est mise en doute pour tous les éléments dont les quantités extraites par le réactif Tamm varient proportionnellement au pourcentage de matière organique: il paraît en effet évident que dans ce cas, les métaux extraits proviennent plus de la matière organique que d'oxydes de Fe ou de Mn précipités sous forme amorphe.

### 1.2.3 Solutions de sol:

En solution, les concentrations de ces éléments ne sont corrélées à aucun autre élément, ni à divers facteurs tels que saisons ou bilan hydrique. En solution, Keller (1991) montre que Cu est lié en majorité à de la matière organique de faible poids moléculaire en suspension. Ceci est encore plus net en ce qui concerne Pb (Turner 1985). Ainsi afin de comprendre les évolutions temporelles des concentrations de Cu et Pb en solution, il faudrait analyser la dynamique du carbone organique dans ces sols, ce qui n'était pas du tout le but de notre étude.

*Cu et Pb sont retenus par la matière organique superficielle des sols, ceci de manière plus ou moins nette selon les sites. Leur devenir en solution dans les sols est lié à celui de la matière organique, ce qui rend les niveaux de concentrations assez indépendants de facteurs tels que le pH ou le bilan hydrique.*

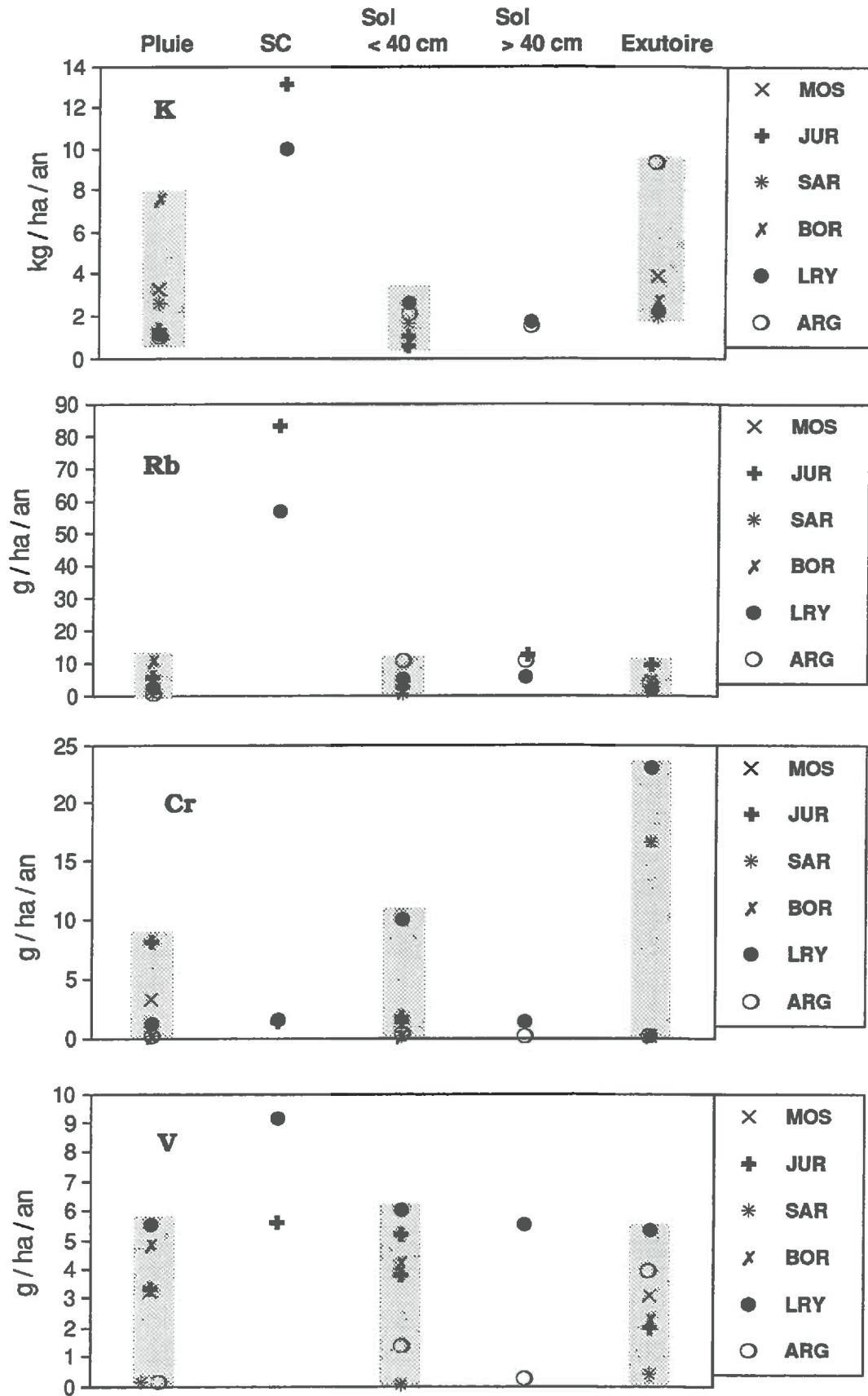
*Dans les aquifères, la remontée du pH entraîne la fixation de la matière organique et de ces deux éléments. Ainsi tant que le trajet de l'eau dans l'aquifère est long et que le pH est neutre ces éléments sont stoppés lors de leur parcours. Inversement, si la matière organique peut arriver jusqu'à l'exutoire, les concentrations de ces polluants peuvent devenir importantes dans l'eau.*

En conclusion, les éléments d'origine atmosphérique prépondérante sont donc les anions qui ne sont pas stoppés lors de leur trajet, Na élément extrêmement soluble et des éléments complexés à la matière organique et par conséquent toujours retenus dans les sols et les aquifères étudiés.

## **2.) ELEMENTS LIBERES PAR TOUS LES TYPES DE SOLS:**

Les flux de ces éléments ont plutôt tendance à augmenter entre l'atmosphère et la base du sol. Les valeurs des flux libérés par le sol peuvent être très différentes aussi nous avons séparé ce groupe en deux: K, V, Rb et Cr dont les flux dans les solutions de sol sont semblables à ceux des apports atmosphériques et Si, B et Ba dont les flux lysimétriques peuvent être supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux des apports atmosphériques. Ce deuxième sous-groupe a été établi pour rendre compte des facteurs induisant la variabilité temporelle de

**Fig. 61: flux annuels de K, Rb, Cr et V entre l'atmosphère et l'exutoire.**



concentration de ces éléments en solution. Néanmoins, malgré la disparité du regroupement effectué dans ce chapitre, les flux d'éléments dans les solutions de sol sont peu influencés par la pédogénèse.

## 2.1. K - Rb - V - Cr :

### 2.1.1. Estimation des flux:

Les apports de Cr, V et Rb sont les plus faibles parmi les éléments traces (1,8 à 3,5 g/ha/an, cf. fig.61). Ces éléments, tous trois d'origine terrestre, présentent des facteurs d'enrichissement par rapport à la composition de la croûte terrestre proche de l'unité. Tous les sites présentent des apports atmosphériques comparables. Les apports de K sont relativement faibles (2,7 kg/ha/an), dans les pluies. Par contre une partie de cet apport est d'origine anthropique puisque le facteur d'enrichissement est de l'ordre de 10.

Lors de leur passage dans le couvert forestier, les pluies sont fortement enrichies en K et Rb mais pas en Cr et très peu en V (flux multiplié par 1,6). K et Rb subissent un fort recyclage biologique, K étant un élément essentiel et constitutif des végétaux (Tukey 1957).

Dans les solutions de sol, les flux moyens de ces éléments sont équivalents ou inférieurs aux apports atmosphériques. Aussi tous les flux provenant du recyclage biologique dans les pluvio-lessivats sont stoppés dans les horizons superficiels du sol. Les solutions de sol en milieu acide sont légèrement plus riches en ces éléments que celles des sols carbonatés. Le site de Lutry montre des concentrations en V et Cr plus élevées que sur les autres sites.

Aux exutoires, les concentrations en V et Rb sont très basses, équivalentes à celles présentes dans les solutions de sol. Les niveaux de K restent bas sur tous les sites mis à part Argentières où l'altération des gneiss libère du potassium (Dubois 1991), l'aquifère produit une importante partie (80%) des flux sortants. Le cas de Cr à Lutry a été examiné dans le chapitre concernant cette station.

### 2.1.2 Localisation des éléments dans les sols:

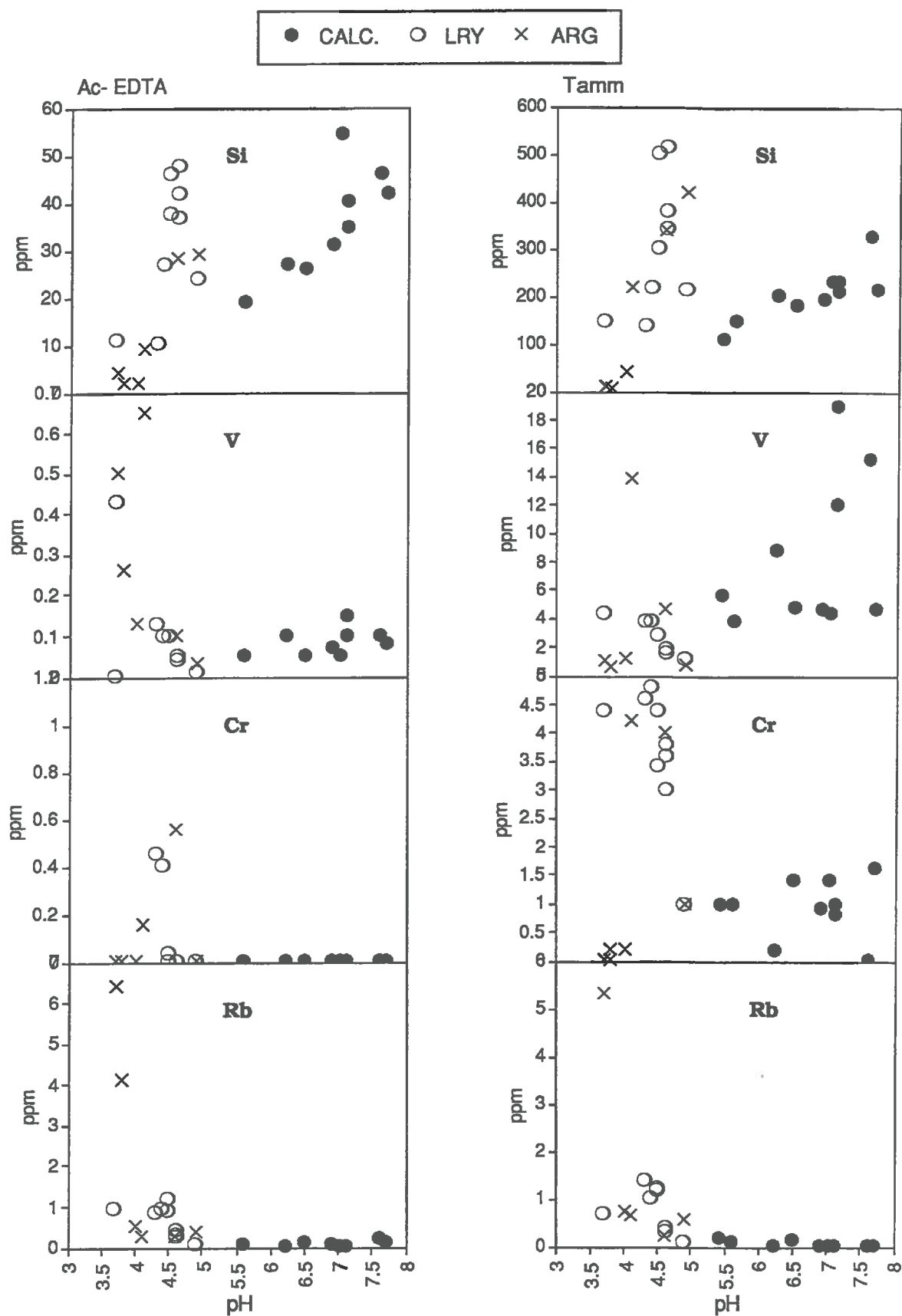
Les quatre éléments sont en quantité très faible sur le complexe d'échange, moins de 1% du total, de même le réactif de Tamm n'extrait que 10% au maximum des quantités totales. Ces éléments sont donc en majeure partie dans la partie cristallisée du sol.

Les concentrations échangeables sont plus élevées en milieu acide qu'en milieu carbonaté. De plus, en sol acide, on constate une nette augmentation des quantités échangeables lorsque le pH du sol baisse (cf. fig.62). En milieu acide, V est le plus résistant à la lixiviation, K et Rb sont intermédiaires et Cr est le plus lixivié sur les deux sols en question. A Lutry et Argentières, les faibles flux de K et Rb en solution correspondent au degré d'appauvrissement du sol en ces éléments. Ceci ne peut être mis en évidence pour Cr car nous avons signalé que les concentrations de cet élément étaient certainement plus importantes sur les colloïdes qu'en solution.

### 2.1.3 Relation entre les éléments en solution:

K et Rb présentent des corrélations en solution. Cette relation est extrêmement nette dans les pluvio-lessivats, la pente de la droite étant la même sur les deux sites en forêt. Ceci prouve une similitude de comportement dans le végétal. Dans les solutions de sols, cette

**Fig.62 : Résultats des extractions concernant Si, V, Cr, et Rb, en fonction du pH.**



corrélation n'est observée que lorsque les niveaux moyens de Rb dépassent 1 ppb en solution, ce qui est le cas à Argentières et Lutry profond, les erreurs analytiques devant masquer ce phénomène lorsque les éléments sont plus dilués.

La pente de la droite de corrélation dans les pluvio-lessivats est de 5,9 ppb de Rb pour 1 ppm de K à Lutry et JuraF. Dans le sol, les quantités totales sont présentes dans les rapports Rb / K suivants: 5,5 ppb/ppm à Lutry et 9,7 à JuraF. Ainsi on ne peut relier directement contenu en K et Rb des pluvio-lessivats au contenu du sol. Même si ces éléments suivent les mêmes voies, le mécanisme d'absorption est actif puisque les rapports de ces éléments dans les sols sont différents.

Dans les solutions de sol, le rapport Rb/K est de 3,1 à 4 à Lutry dans les extraits des lysimètres et de 5,5 dans le sol total. A Argentières le rapport Rb/K dans le sol varie entre 4,6 et 5,7 ppb/ppm alors qu'il est de 6,4 dans les solutions de sol. Le rapport à Rb/K est donc plus élevé dans les solutions que dans les sols à Argentières et ceci est l'inverse à Lutry. Ceci peut être relié au rapport d'appauvrissement du sol en Rb/K plus important à Argentières qu' à Lutry. Néanmoins, la différence entre les deux sites est faible.

### **Conclusion:**

*K, Rb, V et Cr sont des éléments reliés au cortège cristallin du sol. Ils sont peu présents en solution en raison d'un faible degré de lixiviation, mais aussi en raison d'une certaine rétention sur le complexe d'échange. Cette dynamique les rapproche de celle de Si qui sera étudiée dans le paragraphe suivant. Ce sont les témoins de l'altération lente des minéraux du sol, le degré de lixiviation étant, sur les deux sols acides: Cr > K- Rb > V.*

*K et Rb suivent les mêmes voies biologiques; dans les solutions de sol, les concentrations de ces éléments présentent les mêmes variations temporelles. Les différences de rapport entre K et Rb sur les deux sites acides sont dues à des degrés de lixiviation différents selon les minéraux présents dans les sols. Cette propriété pourrait être utilisée pour l'étude de l'altération de différents types de feldspaths. il existe aussi une éventuelle fixation de K et Rb dans différents minéraux argileux.*

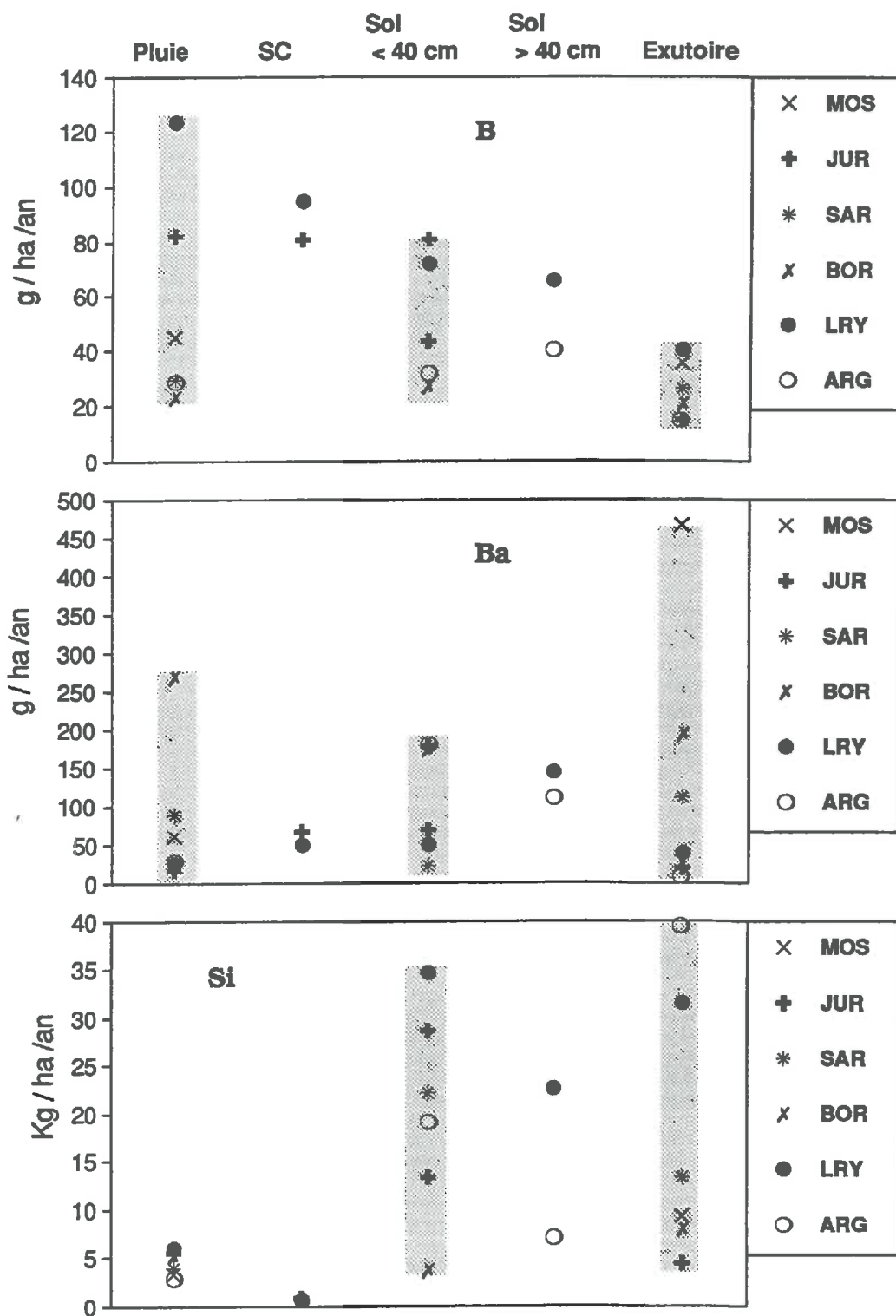
## **2.2. Si - B -Ba:**

Ce groupe est plus hétérogène que les autres, le but d'un tel regroupement est plutôt de montrer le comportement d'éléments dont la dynamique est a priori difficile à expliquer. Les concentrations de Si dans les différents compartiments du sol est plutôt associée à celle du groupe K, Rb, V, Cr mais les quantités importantes présentes dans le sol entraînent des concentrations en solutions plus importantes, dont les variations peuvent être reliées à différents facteurs. Nous allons voir quels sont les facteurs qui induisent le rapprochement de ces éléments en solution.

### **2.2.1 Estimation des flux (fig.63):**

Si est généralement peu produit par les activités humaines (Wiersma 1986) et a été utilisé pour cela comme référence dans le calcul des facteurs d'enrichissement. B est le quatrième élément trace, avec un apport de 20 à 120 g /ha /an. Cet élément est d'origine anthropique. Les flux de Ba atmosphériques sont plus importants que ceux de B: 15 à 270 g / ha /an ce qui en fait le deuxième élément trace dans les apports atmosphériques, le facteur d'enrichissement par rapport à la croûte continentale est de 10 à 30, il existe donc des sources anthropiques.

**Fig. 63 : Flux annuels de B, Ba et Si sur le trajet atmosphère - sol -source.**



Lors du passage sous couvert forestier, les flux de Si sont nettement diminués, ceux de B le sont légèrement, par contre les flux de Ba sont nettement augmentés (facteur 2 à 4).

Dans les sols, B est légèrement retenu en surface, il en est de même pour Ba, sauf à Argentières et JuraP où celui-ci est nettement libéré dans le sol. Mis à part à Bornells, Si est produit dans tous les sols et souvent de manière importante. Dans les solutions de sol Si constitue le deuxième élément en poids après Ca. Le flux maximal est obtenu à Lutry avec 35 kg /ha /an. La différence de flux dans les solutions de sol obtenues sur les trois types de sol différents n'est pas liée au pH du sol ou des solutions.

Dans les horizons profonds, les flux de B restent similaires à ceux des horizons supérieurs. Les flux de Ba baissent légèrement à Argentières et augmentent à Lutry. Si baisse notablement ( env. 50%) sur les deux sites.

A l'exutoire, les flux de B sont nettement diminués par rapport aux sols, ce qui pourrait être dû à une fixation sur des oxydes d'aluminium fraîchement formés, et deviennent semblables sur tous les sites. Les concentrations en Ba sont plus faibles que dans les solutions de sols en milieu acide et sur Jura, ceci étant l'inverse à Sarve, Bornells et Mosses. Les concentrations en Si baissent depuis les sols sur les sites carbonatés et augmentent en milieu acide.

### 2.2.2 Localisation dans les sols:

B n'a pas été mesuré dans le sol total ni sur le complexe d'échange. Néanmoins B est principalement présent dans les sols sous forme associée aux hydroxydes de fer et d'aluminium ainsi qu'aux sesquioxydes (Ellis 1972).

Si est l'élément largement majoritaire dans tous les sols, ses concentrations sont parmi les plus stables des éléments majeurs sur les profils de sols acides.

Ba peut présenter des concentrations totales assez importantes dans les sols, jusqu'à 300 ppm. Les concentrations de cet élément sont très variables d'un sol à l'autre, puisque nous obtenons des valeurs en dessous du seuil de détection (3 ppm) à Bornells. De même, alors que les concentrations de la plupart des éléments sont constantes sur les différents profils de sol, celles de Ba sont assez variables avec la profondeur. Cet élément est généralement lixivié de manière importante sur les sols acides (44% de perte en A2 du podzol, 27 % à 10 cm à Lutry).

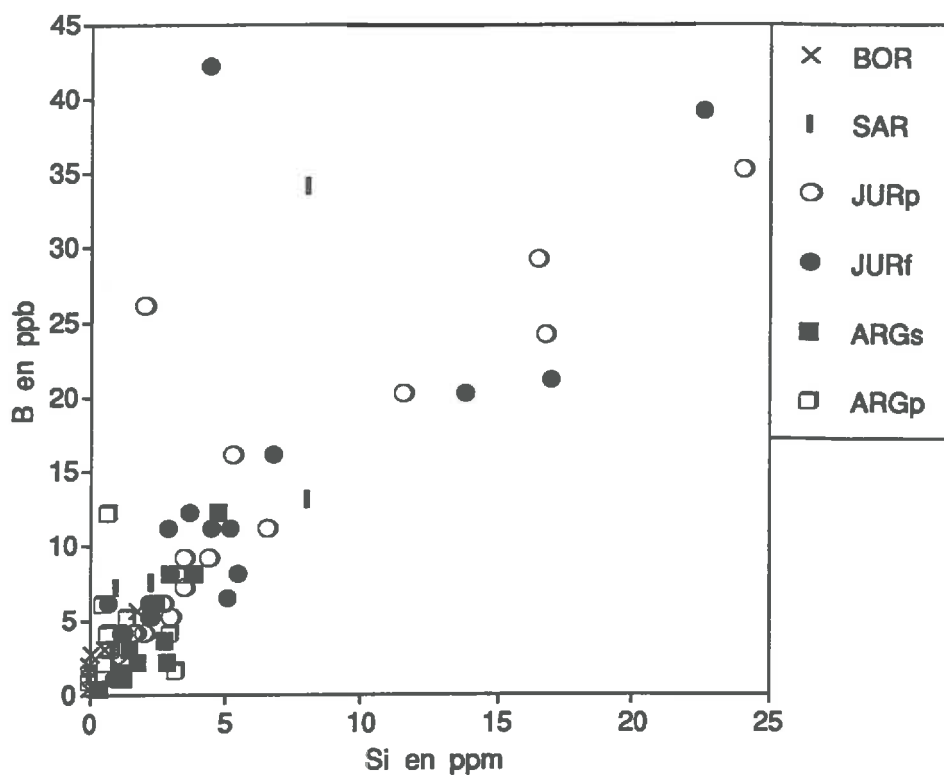
Moins de 0,1 % de Si est échangeable, et moins de 2 % attaquable par le réactif Tamm, Si est bien évidemment l'élément typique de la phase cristallisée. La solution du sol montre un net enrichissement par rapport à la capacité d'échange (220 ppb solution / ppm CEC). Cet élément passe donc directement de la forme cristallisée à la solution du sol.

A Jura, Lutry et dans les horizons minéraux à Argentières, 1 à 3 % de Ba sont sous forme échangeable et 1 à 6 % sous forme extractible Tamm. A Bornells et dans les horizons de surface à Argentières, on ne peut juger puisque l'on obtient des valeurs de Ba le total étant en dessous du seuil de détection. Ba est plus extractible en milieu acide

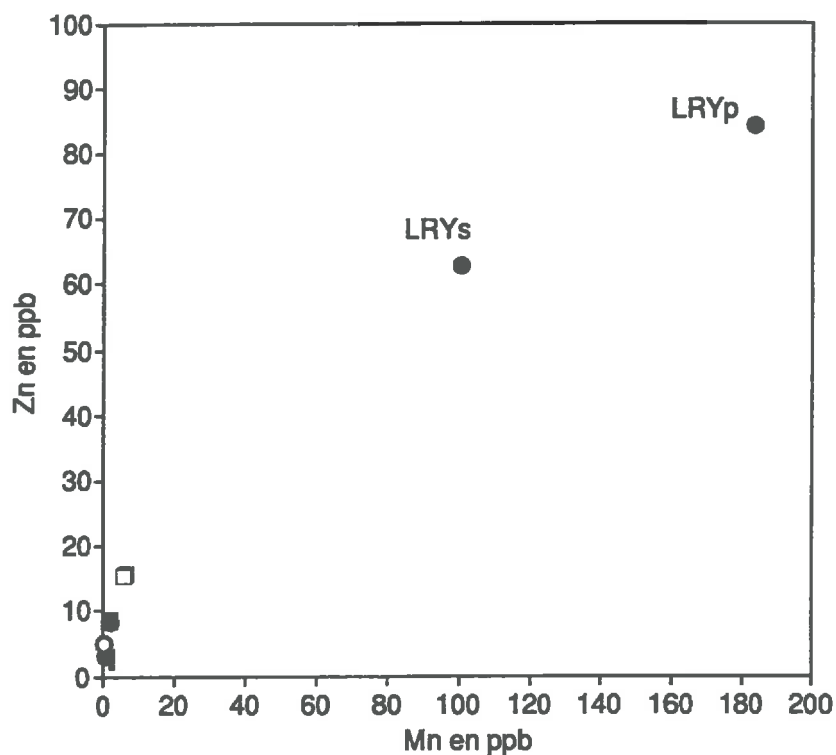
### 2.2.3 Relation entre les éléments en solution:

Parmi les corrélations présentes sur toutes les stations, la plus nette est celle existant entre Si et B (mis à part Lutry où le coefficient de corrélation est faible). Cette droite de corrélation est d'autant plus surprenante qu'elle est la même sur tous les sites (cf. fig.64). Les quelques points en dehors de la droite correspondent aux premières campagnes lors desquelles

**Fig. 64 : Relations entre les concentrations de Si et B dans les solutions de sol.**



**Fig.65 : Relations entre les concentrations moyennes de Mn et Zn dans les solutions de sols sur les différents sites.**





des pollutions en B sont fortement probables (cet élément pouvant être présent sur de nombreux matériaux).

Le rapport entre les concentrations de ces deux éléments dans les solutions de sol est le même quels que soient les sites. Or, l'origine de ces éléments est totalement différente puisque nous avons montré précédemment que B était plutôt arrêté par le sol, alors que Si est typiquement produit dans le sol. On ne peut donc invoquer un mécanisme de production simultanée de ces deux éléments.

Nous avons constaté sur Jura et Argentières que les concentrations de Si en solution augmentaient linéairement en fonction de l'état de sécheresse du sol (estimé comme l'inverse de la quantité de pluie par mois). De même à Lutry, les concentrations de Si augmentent en relation avec le potentiel hydrique (cf. chap.IV.1). Plusieurs auteurs (Kernel et al. 1984, Davies 1981) montrent que les niveaux de B dans la solution du sol proviennent d'un degré d'adsorption réversible influencé par le nombre de sites (principalement les argiles), mais aussi par la teneur en eau du sol et les relations sol-solution. Ceci est appuyé par la remarquable constance des concentrations de B dans les extraits à l'eau à Lutry réalisés avec la même proportion sol-solution.

L'existence de la corrélation entre Si et B commune à tous les échantillons étudiés semble provenir de facteurs liés au bilan hydrique, conduisant à une augmentation de concentration de ces éléments lors de période sèche. Cette augmentation n'est pas conséquente à l'évaporation, puisque les flux de Si et B ne sont pas constants, mais diminuent lors des périodes sèches.

Ba est relativement proche du groupe formé par Si et B puisqu'on rencontre des corrélations Si-Ba sur plusieurs sites ainsi qu'une évolution des concentrations en Ba en solution liée aux termes du bilan hydrique. Cette relation Si - Ba est cependant moins nette que celle qui lie Si et B, et les pentes des droites de corrélation sont différentes selon les sites étudiés.

La précipitation de  $BaSO_4$  pourrait être invoquée comme mécanisme réglant les concentrations de Ba en solution à de très basses concentrations, puisque la constante de solubilité est de  $10^{-9.7}$ . Néanmoins le produit des concentrations de Ba et  $SO_4$  est plus faible que la constante de solubilité, et ces éléments ne présentent pas de relation, même non-linéaire, ni dans les solutions, ni dans le sol.

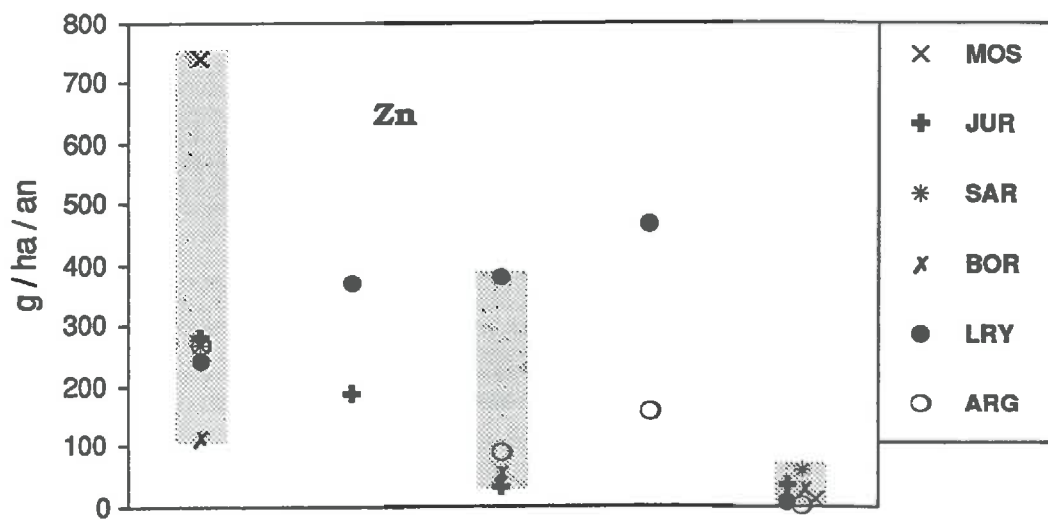
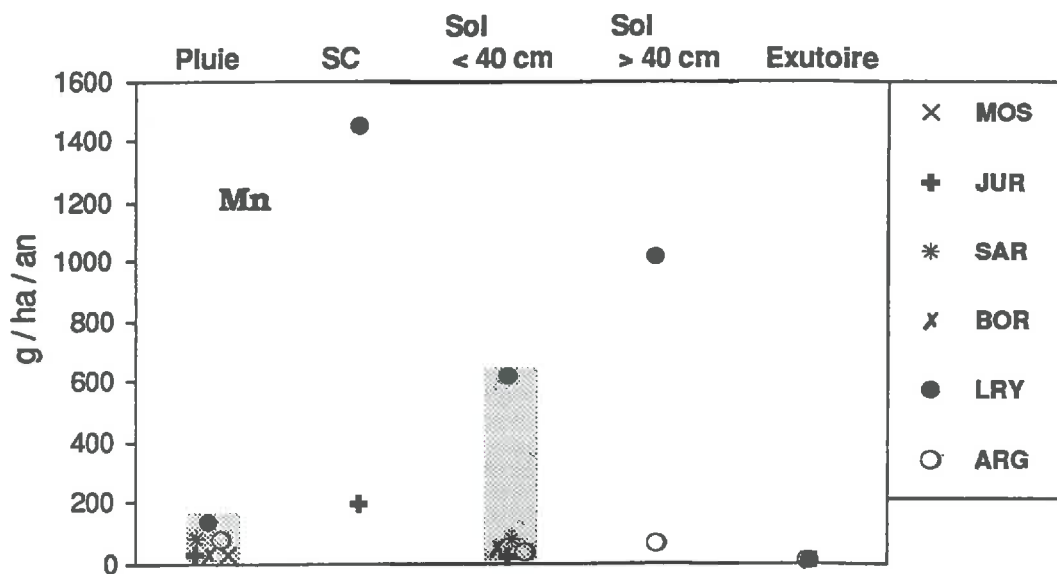
Ba est fortement lixivié en milieu acide, mais les concentrations en solution sont généralement supérieures à celles libérées par un appauvrissement régulier du profil depuis la formation du sol. Cet élément est peu retenu sur la capacité d'échange du sol, et les concentrations en solutions ne dépendent pas de processus liés au pH.

### **Conclusion:**

*Ces trois éléments ne sont pas ou peu influencés par le pH pour leur mise en solution, le rôle du type de sol est donc plus complexe à déterminer. La présence d'une corrélation nette et générale entre Si et B souligne le fait que deux éléments ayant deux origines très différentes - altération et pollution atmosphérique dans ce cas - peuvent avoir des comportements tout à fait similaires en solutions. Il est donc très important de dissocier origine des éléments et devenir en solution. L'étude de ces deux éléments permet de montrer l'existence d'une adsorption réversible sur la surface des argiles liée au rapport volumique sol-solution.*

*Le cas du Baryum est intéressant car il pourrait être un indicateur de la vitesse d'altération dans les milieux acides ou carbonatés (étant fortement lixivié). De plus son rayon ionique l'empêcherait de rentrer dans des minéraux en cours de néoformation, néanmoins sa*

**Fig. 66 : Flux annuels de Mn et Zn sur le trajet atmosphère - exutoire.**



*dynamique n'est pas simple sur les différents sols pris en compte et mériterait d'être analysée plus précisément.*

L'analyse des dynamiques de ces deux groupes d'éléments fait intervenir des phénomènes importants en pédologie que sont l'altération lente des minéraux silicatés peu dépendante du pH ainsi que le rôle des conditions hydriques dans la libération d'éléments en solution. De nombreux auteurs (*Souchier 1979, Dambrine 1985 ..*) on en effet montré l'importance des conditions hydriques dans l'évolution pédogénétique des sols. l'étude précise des relations entre Si et B devrait permettre d'étudier les mécanismes de l'altération dans des sols variés.

### **3.) ELEMENTS DONT LES DYNAMIQUES SONT DETERMINEES PAR LE TYPE DE SOL:**

---

Contrairement au paragraphe précédent, les éléments que nous allons étudier présentent des comportements très différents selon les facteurs pédogénétiques locaux. Plusieurs facteurs peuvent intervenir comme le pH des solution ou la quantité et le type de matière organique présente dans l'horizon étudié. Néanmoins ces éléments sont typiquement libérés par les sols, leurs concentrations étant négligeables aux exutoires.

#### **3.1. Mn et Zn :**

##### **3.1.1 Estimation des flux (fig. 66):**

Zn est le premier élément trace dans les apports atmosphériques, ses concentrations étant souvent plus élevées que celles de Mg ou Al. Le facteur d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre étant autour de 100, cet élément est nettement d'origine anthropique. Mn présente des niveaux de flux atmosphériques équivalents à ceux de B, situés entre 16 et 120 g/ha/an. Le facteur d'enrichissement inférieur à 10 signale une origine mixte.

Les flux de Zn sont peu influencés par leur passage sous couvert forestier. Par contre les concentrations de Mn augmentent très nettement, le rapport de flux pluvio-lessivats / pluie étant de 10 à Lutry et de 4 à JuraF. Les recyclage biologique est la cause principale de cet enrichissement, les sols acides favorisant la mobilité de Mn.

Dans les sols carbonatés, Mn et Zn sont fortement retenus en raison du pH des sols qui entraîne leur fixation sur les argiles, les carbonates et sous forme d'hydroxydes (*Driscoll 1985*). Dans les solutions de sol acide les flux de Mn et Zn représentent environ un tiers des apports atmosphériques à Argentières. A Lutry, le flux de Zn est équivalent aux apports et celui de Mn représente seulement 60% des apports.

Dans les horizons profonds des sols acides, les flux de ces deux éléments équivalent à deux fois ceux des horizons supérieurs à Argentières et à 1,3 à 1,5 fois ceux-ci à Lutry. Il y a donc une libération importante de ces composés entre les horizons superficiels et profonds.

Aux exutoires, ces éléments sont stoppés selon les mêmes processus que sur les sols carbonatés, seule la source de Sarve contient des niveaux appréciables de Zn (2 fois ceux du sol).

### 3.1.2 Localisation dans les sols:

Les quantités extraites par les réactifs Tamm et AcEDTA ne sont pas fondamentalement différentes sur les sites acides et carbonatés. Par contre 20% de Mn est échangeable en sol calcaire alors que cette proportion est comprise entre 2 et 10% à Lutry et inférieure à 2% à Argentières. le réactif Tamm extrait 50% de Mn sur sol calcaire et à Lutry, alors que seuls 2 % sont extraits à Argentières (horizons Bh et BhBs exclus)

Moins de 2% de Zn total est échangeable sur sol calcaire. Sur sol acide la proportion échangeable baisse nettement avec la profondeur: à Lutry celle-ci passe de 10 à moins de 1% et à Argentières de 30 à 1%. 15% du Zn total est extrait par le réactif Tamm sur sol calcaire, ce rapport baisse de 25 à 0% vers la profondeur à Lutry et se situe entre 10 et 100% à Argentières.

Les quantités de Zn extraites par les deux réactifs d'extraction sont nettement corrélées au pourcentage de matière organique du sol (cf. fig.60), pour Mn, la corrélation est moins évidente.

Les réactifs extraient dans ce cas des quantités d'éléments qui ne sont pas accessibles à l'eau en mouvement en sols carbonatés car ces réactifs sont des tampons acides alors que l'eau atmosphérique n'est pas tamponnée et son pH va croître rapidement au contact du sol.

Sur les extraits à l'eau effectués sur le sol de Lutry, les quantités de Mn et Zn extraites augmentent fortement lorsque le pH du sol est situé en dessous de 5 (cf. chap. 4.1).

Les flux de Mn et Zn en solution dans les sols acides sont fortement supérieurs aux flux qui résulteraient d'une lixiviation continue du profil depuis la formation du sol. Aussi les quantités importantes de Mn et de Zn libérées en solutions sont le fruit d'un changement récent, encore peu visible sur les profils de concentrations totales.

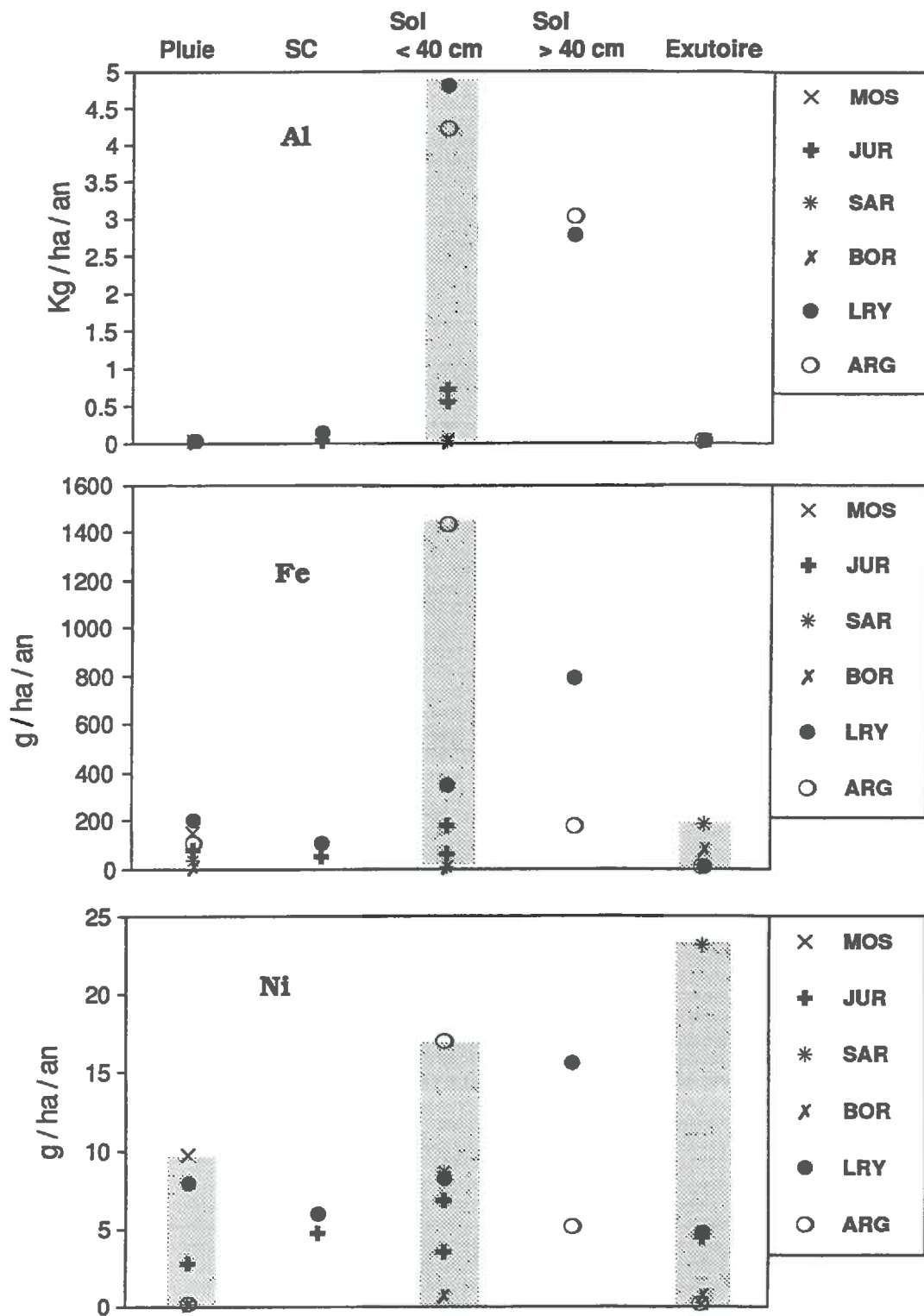
La rétention du Zn atmosphérique par la matière organique de surface des sols représente environ 10% du stock initial à Lutry et 400% à Argentières en raison des quantités de matière organique. Néanmoins le degré de rétention de Zn atmosphérique sur la matière organique de surface constitue une portion minoritaire de l'apport total et est toujours nettement plus bas que celui de Pb par exemple. On ne note pas de rétention de Mn à la surface des sols certainement en raison de son importance dans le cycle biologique.

### 3.1.3 Comportement des éléments en solution:

Il n'existe pas de corrélation nette en solution pour ces deux éléments, seules les solutions de sol de Lutry montrent une certaine corrélation sur une partie des échantillons, les autres montrant un fort enrichissement en Mn. Par contre si l'on considère les moyennes de concentrations sur chacun des sites étudiés on obtient nettement une courbe de type logarithmique, à laquelle il manque quelques points intermédiaires pour être réellement crédible (cf. fig.65). Néanmoins une augmentation de Mn en solution est concomitante d'une augmentation des concentrations de Zn. Au niveau général, les concentrations moyennes de ces éléments dans les sols sont donc reliées aux mêmes processus.

*Les dynamiques de Mn et Zn sont très sensibles au pH, les concentrations en solution étant particulièrement élevées à Lutry. Les portions échangeables de ces éléments sont liées au taux de matière organique du sol mais ne sont pas reliées aux quantités présentes en solution. La libération de ceux-ci à partir de la capacité d'échange ou du sol total est réalisée à partir d'un pH inférieur à 5. Les quantités en solution à Lutry sont le résultat d'une évolution récente et représentent une part très importante du stock échangeable, prouvant la mobilité de ces éléments dans ce sol.*

**Fig. 67 : Flux annuels de Al, Fe et Ni de l'atmosphère à l'exutoire.**



**Zn est plus accumulé que Mn en surface, ceci pouvant être relié à l'absorption de Mn par la végétation ou aux faibles apports atmosphériques de Mn.**

### **3.2. Al - (Ga) - Fe - Ni - Co:**

#### **3.2.1 Estimation des flux (cf. fig.67):**

Ga est présent à des concentrations toujours inférieures au ppb en solution, la majorité des concentrations de Co sont inférieures au ppb les flux de ces éléments sont donc toujours inférieurs à 10 g/ha/an quels que soient les milieux.

Dans les pluies et les neiges, les concentrations en Al sont inférieures au seuil de détection du DCP- AES sur tous les sites. Nous avons pu estimer des concentrations moyennes de l'ordre de 10 à 50 ppb grâce à l'ICP-MS, néanmoins de telles concentrations pour un élément par ailleurs considéré comme majeur posent des problèmes quant à la signification des résultats en raison de nombreuses pollutions possibles et du niveau élevé en laboratoire (Davies 1981). Ceci fait néanmoins de Al le moins concentré des éléments majeurs dans les apports atmosphériques. Fe est présent à des niveaux semblables, estimés à 0 à 200 g/ha / an mais ici aussi, la faiblesse de telles valeurs, ainsi que la forte variabilité de celles-ci, nous conduit à les considérer avec précaution. Les concentrations de Ni dans les pluies sont parmi les plus basses des éléments analysés. Ces éléments sont tous quatre d'origine majoritairement terrestre et peu soumis à des pollutions.

Lors de leur passage sous le couvert forestier, les flux de ces éléments restent relativement stables. Ceci correspond au faible niveau des apports et à des sources non anthropiques.

En milieu carbonaté, les flux de ces éléments dans les solutions de sol sont équivalents aux apports atmosphériques; à Jura on note cependant une légère augmentation des flux Fe et la libération d'environ 0,6 kg / ha de Al.

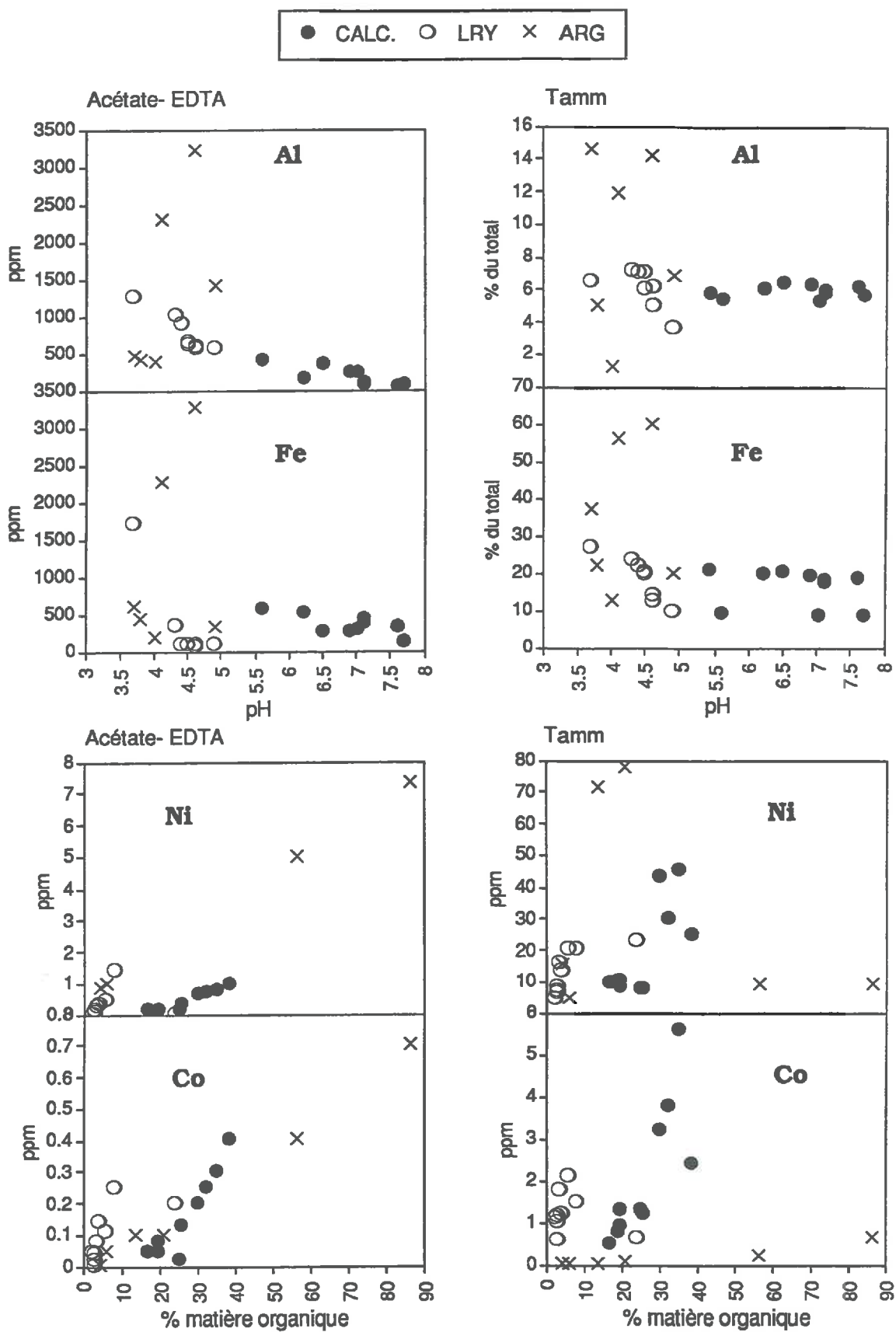
Sur sol acide, ces éléments sont libérés par le sol: Al passe de 0 à 4 kg /ha /an sur les deux sites, l'augmentation de Fe et Ni est importante à Argentières (de 0 à 1,4 kg /ha pour Fe et 17 g /ha pour Ni). Par contre à Lutry, l'augmentation des flux de Fe et Ni est plus faible.

Dans les horizons profonds, Fe et Ni sont retenus par le processus de podzolisation à Argentières, alors que leurs concentrations augmentent nettement à Lutry (environ 100% de plus qu'en surface). Les concentrations en Al diminuent de 40 % sur les deux sites. Ainsi Fe et Ni sont généralement lessivés en profondeur dans le sol brun acide alors qu'Al peut perdurer dans le sol et être inclus dans des néoformations.

Les sols acides libèrent donc d'importantes quantités d'Al et Fe, un peu moins de Ni. Cette lixiviation ayant lieu dans les horizons supérieurs dans le podzol et dans les horizons profonds sur le sol brun acide.

A l'exutoire, les flux de Al et Fe sont négligeables en raison du pH des eaux (précipitation sous forme d'hydroxydes). Les flux de Ni deviennent très faibles, sauf à Sarve où ceux-ci sont équivalents à 2,5 fois ceux provenant du sol. Ainsi La contribution de l'aquifère aux concentrations présentes à la source n'existe que pour Ni à la Sarve.

**fig. 68 : Résultats des 2 extractions pour Al ,Fe, Ni et Co, en fonction du pH et de la matière organique.**



### 3.2.2 Relations avec les processus pédogénétiques:

L'importance de Al et Fe dans les processus pédologiques a été soulignée par de nombreux auteurs (Souchier 1979, Duchaufour 1983 ..). Sur les deux sols acides nous avons mis en évidence des différences entre les dynamiques de ces éléments liées à l'évolution des profils. Les résultats principaux sont les suivants:

Al, Fe, Ni et Co peuvent être présents en forte proportion sous des formes amorphes ou liées à la matière organique, ils sont très vite détachés du réseau cristallin. lors de l'altération on retrouve sur les deux sites l'ordre de lixiviation  $Al < Fe < Co < Ni$ . Cet ordre est exactement inversé (mis à part Ni pour lequel les données sont faussées par la présence de matière organique) lors de l'accumulation de ces éléments lors du processus de podzolisation. Les concentrations en solution de Ni et Al peuvent être reliées aux pertes totales d'éléments dans les profils.

Les relations nettes entre Ni, Co et Fe peuvent être justifiées par la présence de ces éléments dans les mêmes minéraux qui sont généralement des oxydes (cf. fig.69).

Les quantités de Ni et Co extraites par AcEDTA sont reliées au pourcentage de matière organique dans les milieux carbonatés et acides (cf. fig.68). ceci résulte d'une accumulation secondaire de ces éléments dans la phase organique du sol, phénomène confirmé par les fortes concentrations de ces éléments dans les horizons de surface du podzol. L'accumulation de Al et Fe est réalisée sous des formes stables puisque le rapport de concentrations de ces éléments en solution sur les concentrations extraites par AcEDTA sont les plus faibles de tous les éléments.

*Les concentrations de Al et Fe sur les profils de sols et dans les solutions de sol sont les témoins de l'évolution pédogénétique des profils. Ces éléments sont peu mobiles en sols calcaires, l'altération présente dans le sol brun acide entraîne une élimination de ces éléments le long du profil, dans le cas du podzol, l'élimination est forte en A2 mais ces éléments sont retenus dans les horizons spodiques.*

*Les éléments traces Ni et Co suivent la même dynamique que le fer avec cependant une importance de la lixiviation croissant dans le sens  $Fe < Co < Ni$  sur les deux types de sols. Par contre Ni et Co sont retenus par la matière organique de surface du podzol alors que ce n'est pas le cas de Fe ni de Al.*

*Les quantités de Al et Ni lixiviées des profils correspondent aux pertes cumulées sur les profils acides.*

## Conclusion.

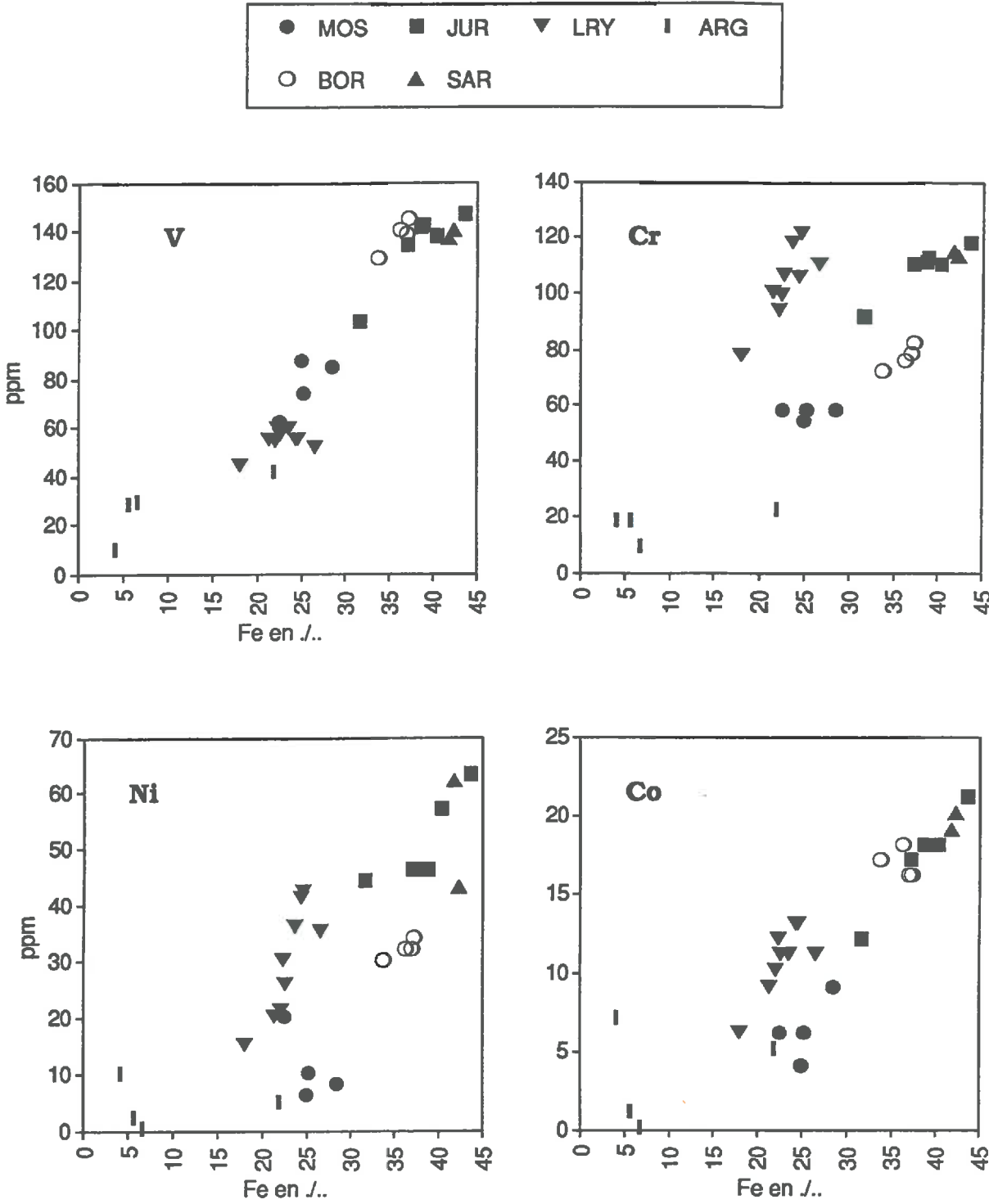
L'importance des facteurs pédogénétiques sur les dynamiques des éléments peut être précisée par le calcul des mobilités des éléments dans les différents milieux. Ces mobilités sont égales aux concentrations des éléments en solution divisées par les concentrations totales dans le sol. la figure 71 représente les valeurs de ces mobilités établies en différenciant les sols carbonatés des sols acides.

Nous retrouvons la classification établie précédemment: Fe, Al, Mn et Zn sont fortement mobiles en milieu acide par rapport au milieu carbonaté. Néanmoins, les faibles concentrations de Rb en solution avaient dissimulé la différence de comportement de cet élément dans les deux milieux.

A l'opposé, Si, K et Na présentent des mobilités semblables dans les deux types de sols. Ca, Sr et Ba sont légèrement plus mobiles, car sous des formes plus solubles, en milieu carbonaté.



**fig. 69 : Relations entre contenu total des sols en Fer et différents éléments traces.**



Les éléments présentant une faible différenciation entre milieu acide et milieu carbonaté ne présentent généralement pas de différences de concentrations importantes en solution (V, Cr, Mg, Cu, Pb...)

Cette approche reste néanmoins assez générale car même si elle permet une différenciation des dynamiques des éléments en sols acides et en sols carbonatés mais son utilisation est difficile pour la comparaison de deux sols acides à pédogénèse différentes.

Nous avons signalé que les concentrations de Mn, Zn, Al, Fe et Ni étaient importantes en milieu acide. Pour différencier les milieux acides et carbonatés nous avons utilisé les valeurs de pH des solutions de sol. Ce raisonnement ne peut pas être étendu à la comparaison des deux sites acides car le pH n'est plus la variable déterminant les différences de concentrations en solution entre deux sols acides.

Ainsi la différence de concentrations de Mn dans les horizons superficiels de Lutry et Argentières peut être expliquée par les apports de cet élément fortement accru sous forêt. Néanmoins ceci suggère la mobilité de la totalité des flux de Mn dans le sol brun acide. En ce qui concerne Zn, la supériorité (d'un facteur 4 à 5) des concentrations à Lutry peut être reliée à l'accumulation importante de Zn dans les horizons superficiels du podzol en raison de la quantité et du type de matière organique.

La nette supériorité des flux de Fe et Ni en mouvement dans l'horizon A2 du podzol est à attribuer aux mouvements de matière organique complexante dans ce type de sol.

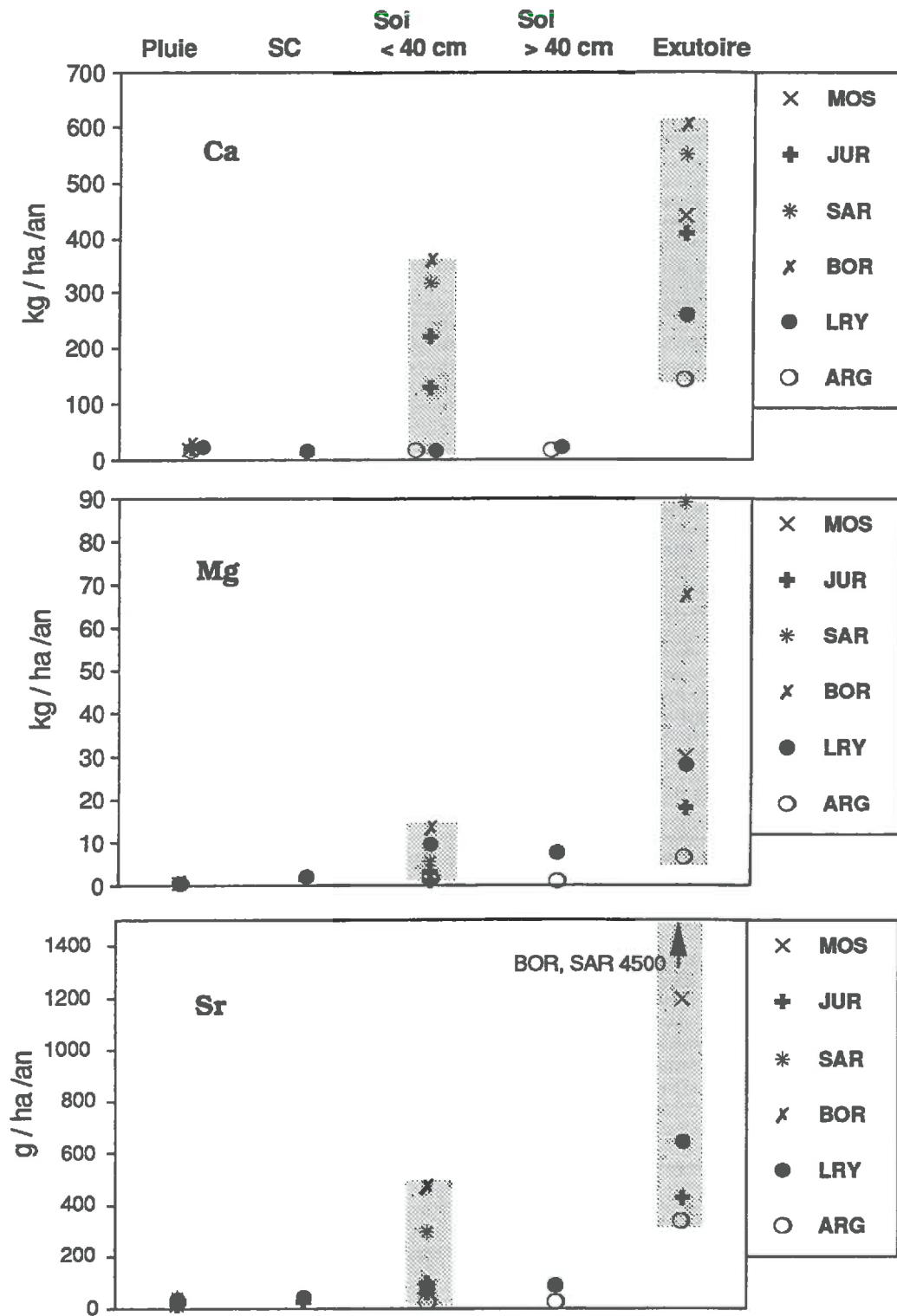
La différence entre horizons profonds et horizons de surface a déjà été notée par *Souchier* (1979) qui signale une évolution des sols bruns acides plus soustractive que celle des podzols. Ceci provient de la matière organique qui retient les éléments dans les horizons spodiques.

Il est important de souligner que les concentrations des éléments en solution ne sont pas toujours à même d'indiquer l'évolution pédogénétique en cours. En effet, le comportement de V dans le sol brun acide et le podzol est semblable à celui du fer mais sa résistance à l'altération est supérieure à celle de Fe. Ceci est prouvé par les concentrations totales, les résultats des extractions et surtout la corrélation surprenante des concentrations totales de ces deux éléments dans les sols qui nous prouve une origine commune (cf. fig.69). Néanmoins cette évolution différenciée des stocks de V dans les deux sols résulte de flux très faibles à l'échelle de temps considérée, ce qui nous a fait classer cet élément comme relativement peu influencé par la pédogénèse. Il faut donc toujours prendre en compte le fait que l'évolution des sols est très lente à l'échelle des mesures lysimétriques, celles-ci ne pouvant mettre en évidence que les processus relativement rapides.

#### **4.) ELEMENTS LIBERES DANS LES AQUIFERES :**

Les seuls éléments dont les concentrations augmentent dans tous les cas entre la base du sol et l'exutoire sont Ca, Mg et Sr. Néanmoins, la dynamique de ces éléments est très différenciée selon les aquifères.

**Fig. 70 : Flux annuels de Ca, Mg et Sr sur le trajet atmosphère - exutoire.**



## 4.1. Ca - Mg - Sr :

### 4.1.1 Estimation des flux (fig.70):

Les apports atmosphériques annuels de Ca se situent entre 3 et 16,5 kg/ha/an. Cette valeur en fait le premier élément majeur. Cet élément est d'origine mixte: terrestre - anthropogène, mais la part de chaque origine est difficile à déterminer en raison du rôle des surfaces de roche à nue présente autour des sites.

Les apports de Mg sont très faibles et varient de 0,1 à 0,6 kg / ha /an, les valeurs de concentration étant souvent à la limite de détection, l'erreur analytique sur ces valeurs doit être importante. Notons que les flux de Zn sont plus élevés que ceux de Mg.

Les flux de Sr arrivant sur les écosystèmes sont de 10 à 40 g / ha / an. Le Strontium est donc peu présent dans les pluies. Dans les pluies et les neiges, il existe une corrélation nette entre Ca et Sr, cette relation étant différente de celle existante dans la composition moyenne de la croûte terrestre. L'origine de cette corrélation est donc à rechercher dans les relations entre phases solides et liquides présentes dans l'atmosphère.

Lors du passage sous forêt d'épicéa, Ca et Sr montrent des degrés d'enrichissement faibles - de l'ordre de 1,5 - Mg est nettement plus enrichi, mais les concentrations très basses dans les pluies rendent la valeur du rapport d'enrichissement imprécise.

Dans les solutions de sol acides, les flux de Ca sont semblables à ceux arrivant dans les pluies. Le flux de Sr à 30 cm à Lutry est le double de celui d'origine atmosphérique, par contre à Argentières, ces flux sont égaux. La solution du sol transporte trois fois plus de Mg que les pluies à Argentières et 6 fois plus que les pluvio-lessivats à Lutry. Ceci suggère la plus forte mobilité de Mg par rapport à Ca dans le sols acides.

Sur sol carbonaté, les solutions sont nettement enrichies en Ca par rapport aux pluies (x par 22 à 30). Cet enrichissement est légèrement plus faible pour Mg (x par 8 à 22) et Sr (x par 5 à 20). Néanmoins, les flux de Mg traversant le sol à Lutry sont plus élevés que ceux de Jura ou Sarve.

Les concentrations de Ca dans les solutions de sol carbonaté représentent deux tiers de celles présentes dans les sources. Les sols contribuent à 8 à 20% de la charge en Mg et Sr présente dans la source. Les sources de Sarve et Bornells libèrent des quantités considérables de Mg et Sr certainement en raison de la présence de niveaux évaporitiques (Mandia 1991). A Jura, les rapports Mg/Ca et Sr/Ca dans la source sont supérieurs à ceux présents dans les solutions de sol, indiquant la présence possible de niveaux dolomités dans l'aquifère (Miserez 1973).

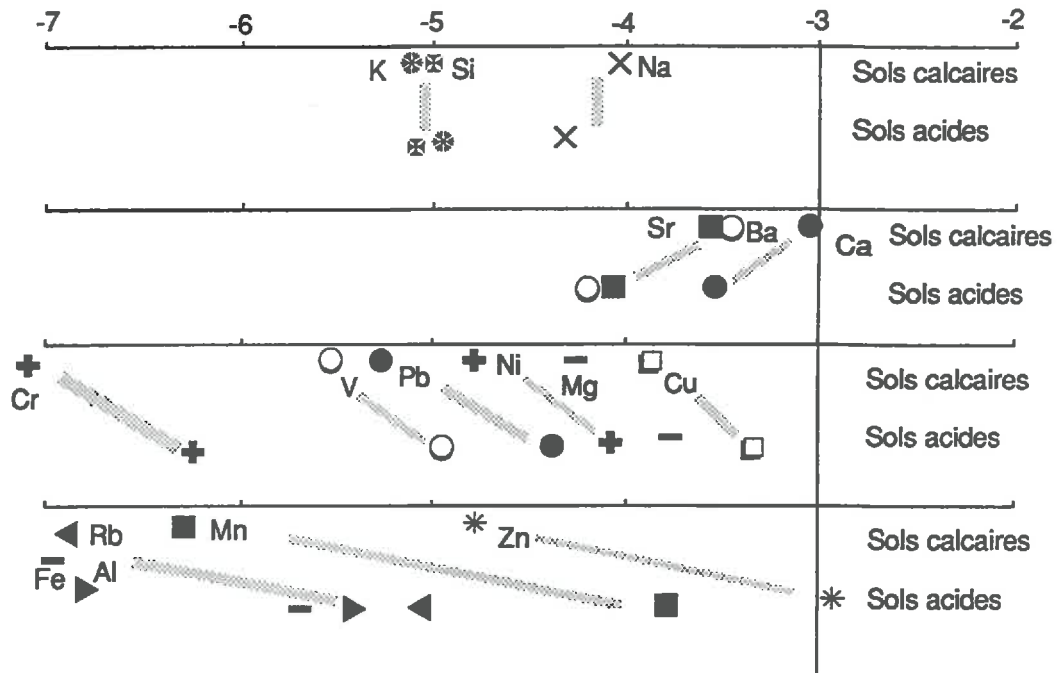
En milieu acide, les exutoires ayant un pH de 7, les solutions de sol ont été neutralisées en profondeur libérant généralement des quantités importantes de Ca en liaison avec Mg et Sr. La contribution de la solution du sol aux concentrations présentes dans les exutoires est de l'ordre de 10 % pour les trois éléments, mis à part pour Mg à Lutry dont la part est de 25%.

### 4.1.2. Localisation dans les sols:

En sol carbonaté, le complexe d'échange est saturé en Ca et 10 à 25 % de Ca du sol total est adsorbé sur celui-ci. Le complexe d'échange représente un lieu d'accumulation

### Fig.71 : Mobilité des éléments dans les sols

Ces mobilités sont exprimées comme le logarithme du rapport: concentration moyenne en solution / concentration totale de l'élément dans le sol.



considérable. Seuls 1,5 à 5% de Sr et moins de 1 à 1% de Mg sont sous forme échangeable, ceci suggère une plus grande mobilité de Ca par rapport à Mg et Sr (cf. fig.71).

En milieu carbonaté les rapports Ca - Mg et Ca - Sr dans les solutions de sol sont équivalents à ceux existants dans la roche-mère. Il est donc clair que ces éléments proviennent de l'attaque directe du calcaire, même si la capacité d'échange peut servir de relais (la composition de celle-ci étant définie par la roche-mère).

La composition des solutions de sols carbonatés ne provient donc pas du sol en tant que tel mais des particules de roche-mère incluses dans celui-ci.

Sur sol acide, Ca occupe environ 10% du complexe d'échange. Par contre la quantité échangeable est très faible par rapport au total. A Lutry, seul 1% de Ca est sous forme échangeable, cette proportion, semblable en profondeur à Argentières augmente nettement en présence de matière organique. Moins de 0,1% de Mg est présent sous forme échangeable en sol acide. Pour Sr, les résultats peu cohérents des extractions nous permettent seulement de signaler que le stock échangeable est faible. Malgré la faible quantité accumulée sur le complexe d'échange, le coefficient d'échange de ces éléments entre solution et complexe d'échange est élevé, ceci fait de Ca un des éléments les plus concentrés dans toutes les solutions de sol.

A Lutry, le rapport Sr/ Ca est de 2,6 ppb/ppm dans les pluvio-lessivats et de 5,5 dans les solutions de sols. En considérant la solution comme un mélange d'apport atmosphérique et de lixiviation du sol, le rapport Sr/ Ca étant de 20 dans le sol total, le rapport final obtenu en tenant compte des flux est de 6,9. Le même calcul réalisé sur les rapports Mg/Ca montre aussi une approximation convenable de l'hypothèse du mélange. Ceci suggère que Ca, Mg et Sr contenus dans les solutions de sol proviennent en majorité des apports atmosphériques et plus faiblement du sol. Les phénomènes de dissolution de ces éléments par la solution du sol sont semblables pour ces trois éléments et sont reliés aux quantités totales de ces éléments dans le sol.

A Argentières le peu de données et les faibles concentrations conduit à l'absence de corrélation entre Ca et Sr.

*Ca, Mg et Sr forment le groupe typique des éléments libérés par les sols et les aquifères dans les solutions les traversant. Ca est l'élément le plus abondant dans tous les milieux; Mg peu abondant dans l'atmosphère devient le quatrième élément dans les solutions de sol et le troisième dans les exutoires. De même Sr prend une place de plus en plus importante parmi les ions en solution lors du passage de l'eau de l'atmosphère aux exutoires.*

*Néanmoins, les dynamiques de ces trois éléments sont fortement liées. En solution leurs concentrations sont dues aux apports atmosphériques et aux concentrations dans le sol total. Le rôle du complexe d'échange semble être celui d'un réservoir temporaire en raison de coefficients de transferts élevés entre complexe d'échange et solution.*

*En milieu acide 90% de Ca et Sr sont libérés par l'aquifère. En milieu carbonaté, cette proportion est uniquement de 30 à 40%. ceci est dû au fait que les sols carbonatés contiennent une partie de la roche-mère incluse dans le profil sous forme de cailloux calcaires.*

*Cette différence entre sols acides et carbonatés, très nette pour Ca, s'estompe légèrement en ce qui concerne Sr et n'existe plus pour Mg en raison de la mobilité de celui-ci plus forte dans les milieux acides que carbonatés.*

*Dans les aquifères, la présence d'évaporites entraîne une augmentation considérable des concentrations en Sr, celle-ci est moins marquée en ce qui concerne Mg et inexistante sur Ca.*

## 4.2 Autres éléments mis en solution dans les aquifères:

Nous avons déjà abordé le rôle de la présence d'évaporites sur les concentrations en Sr, SO<sub>4</sub> et Mg. Accessoirement, on peut aussi distinguer des concentrations de Fe, Ni et Cr dans les eaux à l'exutoire de Sarve qui pourraient provenir de la présence d'évaporites. Les fortes concentrations de Sr, SO<sub>4</sub> et Mg sont dues aux solubilités élevées de SrSO<sub>4</sub> et de MgSO<sub>4</sub>, à l'exutoire, les solutions sont toutefois sous-saturées vis à vis de CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> et BaSO<sub>4</sub> étant donné la rapidité des écoulements dans ces aquifères et la faible épaisseur des niveaux évaporitiques (quelques dizaines de mètres à Sarve). En raison de la solubilité de ces minéraux, Sr, SO<sub>4</sub> et Mg sont des éléments signalant la présence d'évaporites.

L'aquifère constitué de roches cristallines (Argentières) libère en solution Si, Na et K, les flux de ces éléments à l'exutoire étant constitués à 90 % par des apports de l'aquifère. La dissolution lente du gneiss par des solutions encore acides libérées par les sols fournit ces éléments à l'aquifère.

On assiste à ce même type d'enrichissement pour Si et Na entre la profondeur de 80 cm et l'exutoire à Lutry, où les solutions permettent la dissolution des feldspaths même si elles sont peu acides, voire neutres. En effet Si et Na sont mobiles même à des pH neutres.

Argentières est le seul aquifère dont les eaux présentent des éléments totalement absents dans les solutions de sol: As, Mo et U. Il semble donc que ce soit le seul aquifère présentant un fonctionnement géochimique différent de celui existant dans le sol. En effet, sur les autres sites, le sol est constitué en majorité de roche fortement fragmentée, le passage d'éléments de la phase solide à la phase liquide se faisant principalement dans le sol.

Sur le bassin-versant de Lutry présentant une majorité de flux capillaires, la composition de l'eau à l'exutoire est constante, malgré de fortes variations de débit (cf. Ann.3). Ceci est dû à l'absence d'écoulement préférentiels, les variations de débits étant induites par les variations de potentiel hydrique. Contrairement aux évolutions rapide du débit, l'eau circule très lentement dans la zone saturée, ce qui permet l'équilibration de celle-ci avec la roche-mère. La variabilité spatiale de la composition des solutions de sol est donc éliminée lors du passage du front de décarbonatation et du transfert lent en zone saturée.

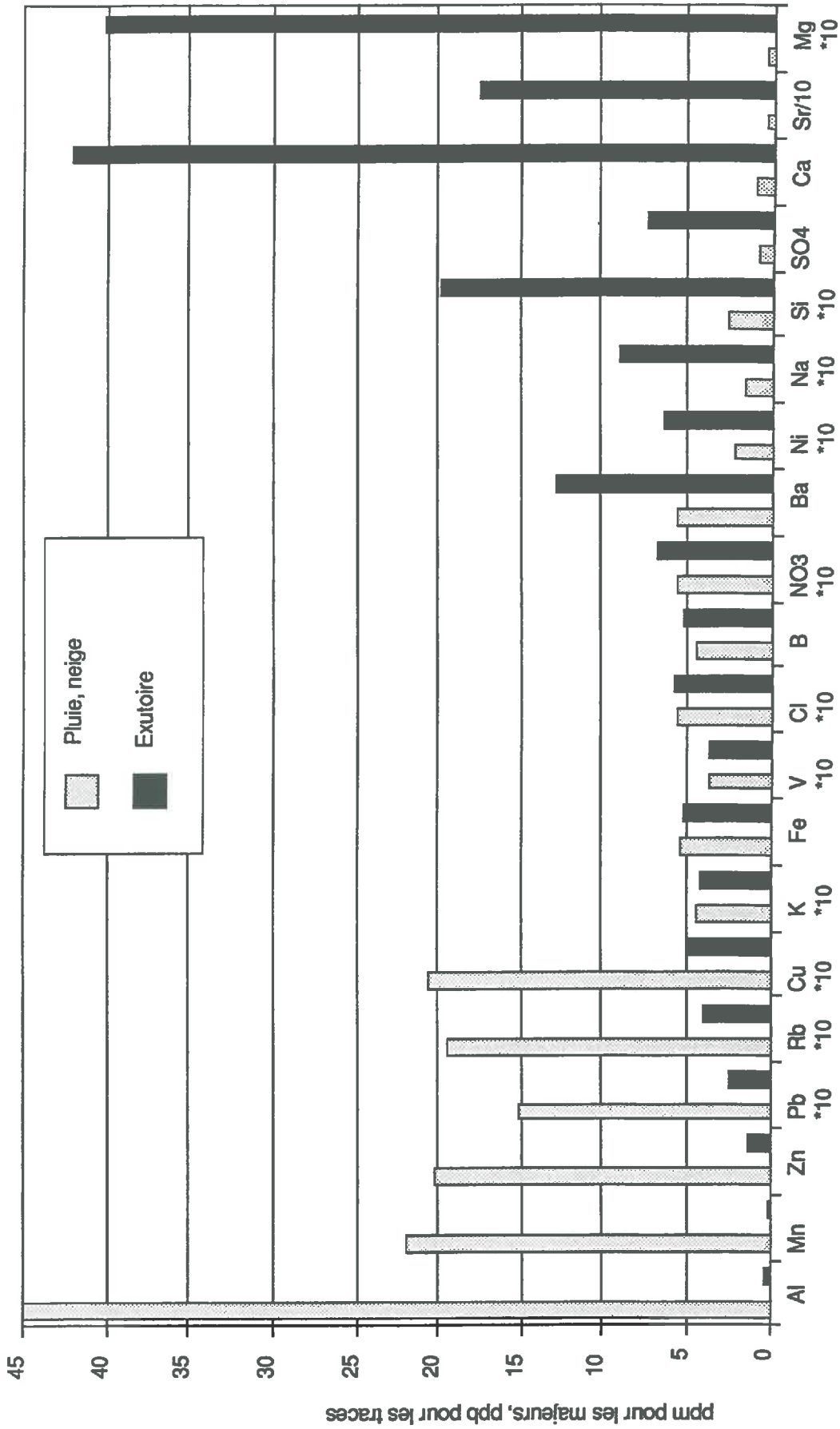
A l'opposé, un aquifère karstique de grandes dimensions (plus de mille mètres d'épaisseur) présente des concentrations d'éléments à l'exutoire très variables avec le débit. Les écoulements sont ici très rapide, le temps d'équilibration étant rarement atteint (cf. Ann.3).

Aussi le fonctionnement hydrologique de l'aquifère joue un rôle important sur la variabilité de la composition de l'eau à l'exutoire.

**CONCLUSION  
GENERALE.**



**Fig.72 : Concentrations des éléments dans les pluies et dans les exutoires**



### **A) Limites et intérêt des méthodes employées:**

Nous avons utilisé plusieurs méthodes plus ou moins originales au cours de notre travail, quels sont les qualités et les défauts des méthodes utilisées?

Les matériaux employés (polyéthylène, polypropylène et silicone) ne semblent pas induire de pollutions pour quelque élément trace que ce soit. Les analyses à l'ICP-MS peuvent être très fiables mais demandent de nombreuses étapes de vérification. De plus, les extraits de sols peuvent être difficiles à analyser en présence de réactifs contenant Cl ou en présence de certains résidus organiques.

La technique de la fluorescence X donne des résultats cohérents, mais son seuil de détection est parfois trop haut. Les extractions de sol avec divers réactifs demandent d'être répétées si l'on veut atteindre une certaine précision, néanmoins les résultats obtenus sans répétition sont cohérents.

En ce qui concerne les lysimètres, la faible efficacité de ceux-ci, est à prendre en compte. La meilleure méthode d'estimation réelle de l'évolution du drainage est de mesurer en même temps le flux atmosphérique et les quantités s'écoulant dans les lysimètres. L'estimation des flux sur les sites d'altitude peut être fortement améliorée par une meilleure estimation du volume du manteau neigeux. L'estimation de la fonte réelle de la neige et de l'infiltration en zone de pente mérite d'être développée. Les bilans ne seront corrects qu'à cette condition.

Sur le site de Lutry, l'utilisation d'un modèle de bilan hydrique simple vérifié par les mesures tensiométriques donne de bons résultats. L'automatisation de la mesure des hauteurs tensiométriques s'est avéré fiable malgré certains défauts de jeunesse de l'appareil.

La complémentarité entre deux types de bougies poreuses totalement différents permet de préciser la valeur des concentrations obtenues. La variabilité spatiale de la composition de la solution du sol est très importante, aussi seules les variations à long terme sont significatives. Quelques éléments (Fe et Mn) sont fortement influencés par le type de lysimètre. Une étude comparée est donc indispensable si l'on veut estimer avec précision des bilans de substances.

La variabilité des volumes et de la composition des solutions récoltées sur les sites de montagne conduit à une faible précision de l'estimation des flux de substances. Une expérimentation de plus longue durée s'avère nécessaires sur ces sites.

Les premières hypothèses que nous avons formulé concernant le transfert de l'eau que nous avons essayé d'approcher par l'étude des concentrations en chlorure, plusieurs faits méritent d'être soulignés:

Sur le site de Lutry, les hypothèses sont vérifiées, en ce qui concerne le site Jura et par extension les sites de moyenne montagne, l'erreur sur les volumes de neige a peu de conséquence en raison du peu d'écoulement latéraux et aussi du régime hydrique plus équilibré sur l'année. Sur les sites d'altitude le rôle des sols ne pourra être quantifier précisément que par l'étude de la répartition géographique des quantité d'eau infiltrées.

A propos des deux dernières hypothèses concernant l'homogénéité spatiale et temporelle des solutions de sol, nous n'avons pas réellement testé ces hypothèses, néanmoins nous pouvons dire qu'il n'existe pas d'incohérence entre les divers niveaux ou les diverses périodes de prélèvement.

**fig.73 : Devenir des éléments dans les systèmes atmosphère - sol - source étudiés.**

NB: les éléments suivis d'une \* sont présents dans deux rubriques pour des sites différents.

**A** (1) 1: Concentration de l'éléments dans la pluie / concentration à l'exutoire.  
 Ac. 

2
---

 2: Concentration dans les sols / Concentration à l'exutoire  
 Calc. 

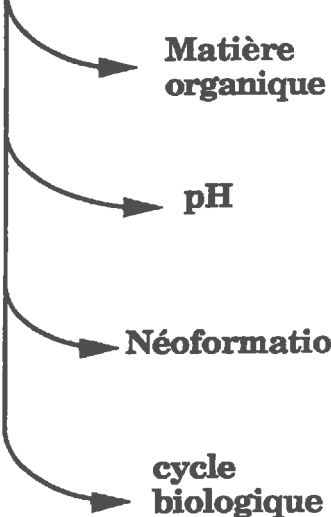
2
---

 Ac.: sols acides, Calc.: sols calcaires

**Invariants:**

**Cl** (.97) **Na\*** (.86) **NO3** (.82) **SO4\*** (.48) **V** (1) **Fe\*** (1)

**Retenus**



**Matière organique**

<b>Cu</b> (4.2)	<b>Pb</b> (5.9)	
3.2	5.9	Ac.
4.2	0.84	Calc.

**pH**

<b>Al</b> (1.1 10+2)	<b>Fe*</b> (1)	<b>Mn</b> (1.1 10+2)	<b>Zn</b> (15)	
950	1.8 10+2	1.8 10+3	37	Ac.
25	0.46	2.6	3	Calc.

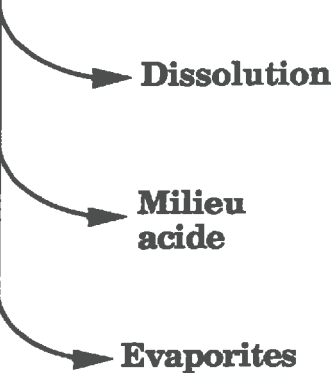
**Néof ormation**

<b>Si*</b> (.13)	<b>B</b> (.86)	
2.7	2.7	Calc.

**cycle biologique**

<b>K*</b> (1)	<b>Rb</b> (4.8)	
0.3	2.8	Ac.
0.42	1	Calc.

**Libérés**



**Dissolution**

<b>Ca</b> (2 10-2)	<b>Mg</b> (10-2)	<b>Sr</b> (1.3 10-2)	<b>Ni</b> (.33)	
6.4 10-2	0.37	0.14	3.6	Ac.
0.61	0.12	0.1	0.92	Calc.

**Milieu acide**

<b>Si*</b> (.13)	<b>Na*</b> (.16)	<b>K*</b> (1)	
0.74	0.36	0.3	Ac.

**Evaporites**

<b>SO4*</b> (8.7 10-2)	<b>Mg</b> (10-2)	<b>Sr</b> (1.3 10-2)	
3.6 10-2	8.2 10-2	6.2 10-2	Ev.

## **B ) Rôle des apports atmosphériques et du sol dans la composition chimique des eaux à l'exutoire:**

La réponse à cette question concernant les aquifères étudiés est schématisée sur les fig.72 et 73 sur lesquelles on peut différencier trois types de comportement des éléments sur leur trajet atmosphère - source: relative conservation des éléments, rétention sur la phase solide, ou libération en solution. Sur la figure 73 sont aussi exprimés les facteurs de participation des solutions de sol à la composition des eaux à l'exutoire en séparant les sols calcaires des sols acides. Les mécanismes principaux provoquant la rétention ou la libération des éléments sont mis en valeur.

La signature typiquement "aquifère" sur les sites pris en considération dans cette étude se limite aux éléments mis en solution par les évaporites et à la libération de quantités notables de Na, Si, K dans l'aquifère gneissique. Cet aquifère est le seul à produire des éléments inexistant dans les solutions de sols, soit U, Mo et As.

Soulignons que les aquifères ont été choisis pour leur homogénéité et que les conséquences que nous tirons ne sont valables que pour ce type de roche-mères formant des massifs relativement homogènes.

Parmi les autres éléments, la provenance atmosphérique est indiscutable pour les anions et pour Cu, Pb. De même l'origine pédogénétique de Si, Ni, Ca et Mg est évidente, par contre Al, Fe, Mn, Zn, K et Rb sont généralement d'origine atmosphérique mais peuvent aussi être libérés lors de l'acidification des sols. Les flux libérés dans les sols acides sont supérieurs aux apports atmosphériques pour Al, Fe, Mn et Zn.

L'étude menée a permis de différencier les types de sols grâce à la composition des solutions lysimétriques. De plus cette approche a montré que le fonctionnement actuel des sols est en accord avec leur pédogénèse.

La comparaison entre sols calcaires et sols acides a déjà été décrite précisément grâce à la figure 71 dans le paragraphe précédent; celle-ci nous a permis de différencier nettement la mobilité des éléments dans ces deux milieux. Néanmoins le pH n'est pas le seul facteur déterminant de la dynamique des ions, surtout quand il s'agit de comparer deux sols acides.

Entre les deux sols acides, le sol brun libère nettement plus d'éléments dans l'aquifère que le podzol. Depuis sa formation, le sol brun a perdu nettement plus d'éléments par lixiviation que le podzol. Ceci est dû (i) aux types de flux d'eau, (ii) à la stabilisation des éléments dans l'horizon Bh du podzol par la matière organique et (iii) au peu d'apports en anions minéraux sur le podzol.

La matière organique est à prendre en compte dans les sols surtout en ce qui concerne la dynamique des métaux lourds. La proportion de métal d'origine atmosphérique retenu par la matière organique varie selon les éléments et peut être classée dans l'ordre Cr > Pb > V > Zn sur les deux sites acides. L'humus retient Ni et Co à Argentières alors que ceux-ci sont lixiviés à Lutry. Par contre les proportions de Pb et Zn retenues par la matière organique sont les mêmes sur un humus de type mull-moder à Lutry et sur un mor à Argentières. Les taux de rétention de ces métaux par la matière organique peuvent donc être considérées comme très peu variables selon le type d'humus.

### C) Peut on relier les dynamiques de différents éléments ?

Les principales corrélations entre éléments évoquées tout au long de ce travail concernent: Ca-Sr, K-Rb, Si-B, Fe-Ni-Co, Mn-Zn et Cu-Pb.

Nous avons déjà signalé que les solutions contenaient peu d'éléments totalement inconnus. Néanmoins quelques éléments ont été très peu étudiés en pédologie, nous essayons de relier leur dynamique à celle d'éléments majeurs dont le fonctionnement est mieux connu.

La classification périodique des éléments peut fournir de nombreuses informations:

Dans les groupes alcalins et alcalino-terreux, on constate que les corrélations entre les éléments des lignes 4 et 5 du tableau de classification périodique (K-Rb et Ca-Sr) sont plus forte que celles existant entre les lignes 3 et 4 (Na-K et Mg-Ca). Ceci peut être expliqué par l'analyse des rayons ioniques des éléments mentionnées dans le tableau ci-dessous: on constate de grandes similitudes entre les lignes 4 et 5, alors que les rayons ioniques sont différents entre les lignes 3 et 4. Or les rayons ioniques des éléments jouent un rôle important dans l'organisation des éléments dans les divers substrats plus ou moins cristallisés présents dans le sol (*Pedro 1970*), qu'ils soient originaires de la roche-mère (feldspath) ou néoformées (argiles). Ceci justifie aussi le manque de corrélation entre les trois premiers alcalino-terreux et Ba, en effet celui-ci présente un rayon nettement supérieur à celui de Sr.

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
R.I. en Å	.97	1.33	1.47	.66	.99	1.12	1.34

NB: données tirées du *Handbook of chemistry and physics*. R.I: rayon ionique dans les cristaux.)

Les relations entre ces éléments montrent que la dissolution des phases solides à un rôle déterminant sur les concentrations de ces ions en solution.

La corrélation entre Si et B est nette dans toutes les solutions de sol analysées. Si l'on considère les propriétés de ces éléments, l'explication de cette corrélation peut être trouvée sur deux points:

- Si et B sont tous deux des semi-métaux, ou metalloïdes, et leur électronégativités sont semblables (B: 1,8 et Si: 2).

- en solution Si et B ne sont jamais libres mais se lient aux hydroxydes (*Mahan 1977*), les pKa de l'acide borique (9.1,12.7 et 13.8) sont proches de ceux de l'acide silicique (9.7, 11.7 et 12 données du *Handbook of Chemistry*). Ainsi au pH de nos solutions, ces acides sont très peu dissociés.

Les relations nettes entre Si et B mettent en oeuvre les propriétés de ces éléments en solution et leur degré d'adsorption sur les colloïdes résultant du degré d'hydratation des argiles.

En ce qui concerne Mn et Zn, les relations avec le pH constatées sur le site de Lutry semblent indiquer que l'adsorption de ces deux métaux sur les oxydes de Fe et Mn ou sur les argiles contrôle les concentrations en solution comme ceci à été signalé lors de la présentation des propriétés de ces éléments.

Pb et Cu présentent peu de caractéristiques chimiques similaires (*Kabata-Pendias 1985*). Par contre leur association reconnue avec la matière organique semble être la source

des dynamiques similaires observées. Le rôle de la matière organique est donc plus important que celui des oxydes ou des argiles dans ce cas. Ceci correspond, en ce qui concerne la spéciation de Cu en solution, aux conclusions de Keller (1991).

Les relations entre Fe, Co, Ni, Cr et V demanderaient une étude plus approfondie des phases colloïdales qui semblent transporter des proportions importantes de Fe et Cr. en effet les corrélations présentes dans les sols totaux et dans les pertes totales de ces éléments doivent se traduire dans le transport de ces éléments. en ce qui concerne Fe sur le podzol et Mn et Cr sur le sol brun acide, nous avons noté l'éventualité de phénomènes d'oxydoréduction. Les variations de potentiel rédox sont très difficiles à mesurer sur le terrain et nous ne pouvons que rester dans des hypothèses ou des généralités en ce qui concerne l'effet du potentiel rédox sur les dynamiques de ces éléments.

Aussi les relations entre éléments peuvent toujours être justifiées a posteriori, mais la propriété clé des éléments dans différents types de sol ne peut être acquise que par l'observation. Par exemple Cu et Zn étaient présents dans le même groupe d'éléments dans le Chap. 2.1 alors que leurs dynamiques sont liées à des facteurs différents. Le cas le plus intéressant est celui de Ba dont la dynamique peut être rapprochée de celle de Si alors que ces éléments sont très différents chimiquement. Ba s'avère être le seul élément nouveau dans notre analyse et l'étude de sa dynamique dans les sols mérite un plus grand développement.

#### **D) Impact des pollutions actuelles sur les écosystèmes considérés.**

Malgré les écoulements rapides dans certains milieux karstiques (SAR en particulier), les concentrations de polluants à l'exutoire ne reflètent aucunement les apports atmosphériques. Seul les nitrates sont susceptibles de migrer dans les aquifère, ce qui est déjà constaté par ailleurs en zone agricole.

En milieu granitique, les éléments provenant de l'atmosphère ne parviennent pas à l'exutoire, les seuls éléments toxiques présents en solutions (Mo, As, U) sont d'origine naturelle puisqu'ils sont absents des eaux atmosphériques.

A Lutry la dynamique de Cr montre la complexité de fonctionnement géochimique de certains éléments. Tous les éléments libérés en solutions par le sol ou les apports atmosphériques sont stoppés par le front de décarbonatation en raison du pH. Néanmoins, dès que ce front de décarbonatation atteindra le plancher de la nappe la composition à l'exutoire sera équivalente à celle que nous mesurons dans les sols. Les niveaux de Zn et Mn dans les solutions de sol étant supérieurs aux normes admises pour l'eau potable.

A Lutry les écoulements lents permettent la réalisation d'équilibre chimiques et la rétention des polluants, mis à part Cr. Dans des milieux où l'eau circule dans un système plus fissuré la composition de l'exutoire peut présenter, lors de flux rapides, une composition semblable à celle des solutions de sol.

Dans le cadre de notre travail, étant donné que les aquifères choisis sont relativement homogènes les pollutions atmosphériques ne sont pas décelables aux exutoires. Ceci est valable pour des niveaux de pollution faibles sur ces sites par rapport à d'autres régions d'Europe. Par contre nous avons vu que dans certains types de sol les polluants ne sont pas retenus en surface. Ainsi la présence d'un niveau de conductivité hydraulique très élevée (graviers par exemple) sous un sol brun acide tel que celui de Lutry peut permettre la libération de polluants d'origine atmosphérique ou générés par l'acidification du sol à l'exutoire.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- Abd-Elfattah A., Wada K. (1981)** : "Adsorption of lead, Copper, Zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials." *J. of Soil Sci.*, vol. 32, pp: 271.
- Ambroise B., M. Gounot, J.L. Mercier (1982)** : "Réflexions sur la modélisation mathématique du cycle hydrologique à l'échelle du bassin versant." In *Rech géographiques a strasbourg n°5*.
- Andraski T.W., Bundy LG (1990)** : "Sulfur, nitrogen and pH levels in wisconsin precipitation." *J. of Env. Qual.*, vol. 19, pp: 60-64.
- Aschan (1991)** : "Dépôt d'éléments minéraux sur les écosystèmes naturels terrestres" INRA Nancy, CNRF, Rapport au Ministère de l'environnement, projet 8960 FR 005.0.
- Atteia O., J.C. Vedy, A. Parriaux, E. Dambrine (1990)** : "Soil influence on the physical-chemical evolution of recharge water of aquifers: Aquisol project" In " *Memoires of the 22nd congress of IAH*", Parriaux Ed., Lausanne.
- Aubert D. (1967)** : "Estimation de la dissolution superficielle dans le Jura" *Bull. Soc. Vaudoise Sci. Nat.* vol. 69 (8), pp: 365-376.
- Balls P.W. (1989)** : "Trace metal and major ion composition of precipitation at a north sea coastal site." *Atm. Environment*, vol. 23, pp: 2751-2759.
- Barbarick K.A., B.R. Sabey, K.A. Klute (1979)** : "Comparison of various methods of sampling soil water for determining ionic salts, sodium and calcium content in soil columns" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol.43, pp: 1053-1055.
- Barbee G.C., K.W. Brown (1986)** : "Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers" *Soil Sci.*, vol.141, pp:149-154.
- Bartlett R.J., B. James (1979)** : "Behavior of chromium in soils: III. Oxidation" *JEQ*, vol. 8, pp: 31-34.
- Bartlett R.J., J.M. Kimble (1976a)** : "Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms" *JEQ*, vol.5, pp: 379-383.
- Bartlett R.J., J.M. Kimble (1976b)** : "Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms" *JEQ*, vol.5, pp: 383-386.
- Bartoli F., G. Burtin (1979)** : "Etude de quatre séquences de sol-végétation à l'étage alpin." *Documents de cartographie écologique*, vol. XXI, pp 79-83, Grenoble.
- Bergback B., S. Anderberg, U. Lohm (1989)** : "A reconstitution of chromium in Sweden 1920-1980" *WASP*, vol. 48, pp: 391-407.
- Bergkvist B, L. Folfeson, D. Berggren (1989)** : "Fluxes of Cu, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems." *WASP*, vol.47, pp: 217-286.
- Bernath A. (1990)** : "Evaporation measurements in the Alpine Gletsch during the Alpex/Rhonex project." In " *Hydrology in Mountainous regions*" L.Lang, A.Musy Eds, IAHS publ. n°193.
- Berrow M.L., R.L. Mitchell (1980)** : "Location of trace elements in soil profile: total and extractable contents of individual horizons." *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci.*, vol. 71, pp: 103.
- Bloomfield C. (1981)** : "The translocation of metals in soils." In " *The chemistry of soil processes*", Greenland and Hayes Ed., Wiley and son.
- Bormann B.T., R.F.Tarrant, M.H. McClellan, T. Savage (1989)** : "Chemistry of rainwater and cloudwater at remote sites in Alaska and Oregon" *JEQ*, vol. 18, pp:149-152.
- Brechtel H.M., A. Balazs, F. Lehnardt (1986)** : "Precipitation input of inorganic chemicals in the open field and in forest stands - Results of investigations in the state of Hesse." In " *Atmospheric pollutants in forest areas*", Georgii H.W. Ed., Reidel, pp: 47-68.
- Bredemeier M. (1988)** : "Forest canopy transformation of atmospheric deposition." *WASP*, vol. 40, pp: 121-138.
- Bredemeier M., E. Matzner, B. Ulrich (1990)** : "Internal and external proton load to forests soils in northern Germany." *J. Env. Qual.* vol.19, pp: 469-477.
- Brown A.D., G. Sposito (1991)** : "Acid-Base chemistry of dissolved organic matter in aqueous leaf extracts: application to organic acids in throughfall." *JEQ*, vol. 20, pp: 839-845.
- Cabidoche Y.M. (1979)** : "Contribution à l'étude des sols de haute-montagne. Analyse des relations sol-milieu dans les Pyrénées occidentales." Thèse U.S.T.L. Montpellier, 223 p.
- Campbell P.G.C., P.M. Stokes, J.N. Galloway (1985)** : "Acid deposition: effect on geochemical cycling and biological availability of trace elements." *Washington national academy press Ed.*



- Cavallaro N., M.B. McBride (1984)** : "Zinc and Copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolution." *SSSAJ*, vol. 48, pp: 1050-1054.
- Cogbill C.V. (1976)** : "The history and character of acid precipitation in eastern North America." In: "Proceedings of the first international symposium on acid precipitation and the forest ecosystem, pp 1-36, Dochinger L.S., T.A. Seliga (Eds). USDA Forest service general technical report, pp 363-380.
- Cogbill C.V., G.E. Likens (1974)** : "Acid precipitation in the Northeastern U.S." *Water Res. Res.*, vol. 10, n°6, pp: 1133-1137.
- Colin J.L., D. Renard, J.M. Gros et al. (1989)** : "Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in eastern France." *Atmosphéric Environment*, vol. 23, pp: 1487-1498.
- Cox F.R., E.J. Kamprath (1972)** : "Micronutrient soil tests." In: "micronutrients in Agriculture", J.J. Mortvedt et al. (Ed.), Soil Sci. Soc. of Am. ,Madison, Wisconsin.
- Creasey C.L., S.L. Dreiss (1988)** : "Porous cup samplers: cleaning procedures and sample bias from trace elements contamination." *Soil Science*, vol.145, pp 93-101.
- Dambrine E. (1985)** : "Contribution à l'étude de la répartition et du fonctionnement des sols de haute montagne." Thèse Univ. Paris VII.
- David M.B., Gertner G.Z. (1987)** : "Sources of variation in soil solution collected by tension plate lysimeters." *Can. J. For. Res.*, vol.17, pp: 190-193.
- Davies B.E. (Ed.) (1980)** : "Applied soil trace elements." John Wiley.
- De Vries W., M. Posch, J. Kamari (1989)** : "Simulation of the long term soil response to acid deposition in various buffer ranges." *WASP*, vol. 48, pp: 349-390.
- Debyle N.V., Hennes R.W., Hart G.E. (1988)** : "Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry" *Soil Science*, vol.146, n°1, pp:30-36.
- Dedieu J.P., G. Bocquet, A. Thomas (1990)** : "Contribution de la fusion nivale dans le débit des torrents en montagne: collecte et traitement des données." congrès IAHS, Lausanne, Publ IAHS 194.
- Driscoll C.T., N. Van Breemen, J.D. Mulder (1985)** : "Aluminium chemistry in a forested spodosol" *SSSAJ*, vol. 49, pp: 437-444.
- Dubois J.D. (1991)** : "Typologie des aquifères du cristallin: exemple des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont-Blanc (France - Italie - Suisse)" Thèse EPFL, Lausanne.
- Duchaufour P. (1983)** : "Pédologie, tome 2: constituants et propriétés des sols." Masson Ed. Paris.
- Ellis B.G., B.D. Knezek (1972)** : "Absorption reaction of micronutrients in soil" In "micronutrient in agriculture" Ed. J.J. Mordtvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay Soil Science Soc. of America Inc. Madison, Wisconsin.
- Farmer V.G. (1982)** : "Significance of the presence of allophane and imogolite in podzols Bs horizons for podzolisation mechanisms: a review." *Soil. Sci. Plant Nutr.*, vol. 28, pp: 571-578.
- Frampton J.A. (1983)** : "The association of cobalt, Nickel, Copper and Zinc with iron and Manganese oxides of soils" ph D. University of California, Davis, 148 p.
- Friedland A.J., A.H. Johnson (1985)** : "Lead distribution in a high elevation forest in northern Vermont." *JEQ*, vol.14, pp: 332-336.
- Galloway J.N., G.E. Likens (1976)** : "Calibration procedures for the determination of precipitation chemistry." *WASP*, vol.6, pp: 241-258.
- Galloway J.N., J.D. Thornton, S.A. Norton, A.L. Volvhok, R.A. McLean (1982)** : "Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment." *Atmos. Envir.* vol.16, pp: 1677-1700.
- Gaudin R., J. Dupuy, J. Ranaivo (1985)** : "Les bougies poreuses, un outil pour suivre NH<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> dans les sols de rizières: I étude bibliographique." *Agronomie Tropicale*, vol. 40, pp: 26-32.
- Gietl G., A.M. Rall (1986)** : "Bulk deposition into the catchment "Grosse Ohe": results of neighbouring sites in the open air and under spruce at different altitudes" In " Atmospheric pollutants in forest areas", Georgii H.W. Ed., Reidel , pp 263-274.
- Godt J., Schmidt M., R. Mayer (1986)** : "Processes in the canopy of trees: internal and external turn-over of elements." In " Atmospheric pollutants in forest areas", Georgii H.W. Ed., Reidel , pp 263-274.
- Goldschmidt V.M. (1954)** : "Geochemistry" Oxford 730 p.

- Gosz J.R., D.L. Moore (1989)** : "Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico" *Biogeochemistry*, vol. 8, pp: 155-134.
- Grauschtein W.C., R.L. Armstrong (1983)** : "The use of Sr87/Sr86 ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds." *Science* vol.219, pp: 289-292.
- Greenland D.J., M.B.H. Hayes (1981)** : "The chemistry of soil processes." Ed. John Wiley and sons.
- Grosch S. (1986)** : "Wet and dry deposition of atmospheric trace elements in forest areas." In " *Atmospheric pollutants in forest areas*", Georgii H.W. Ed., Reidel , pp: 35-46.
- Hansen E.A., A.R. Harris (1975)** : "Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups." *SSSAJ*, vol. 39, pp: 528-536.
- Hillel D. (1988)** : "L'eau et le sol." Ed. Pédasup 5, Louvain-La-Neuve.
- Hoffman W.A., S.E. Lindberg, R.R. Turner (1980)** : "Precipitation acidity: the role of the forest canopy in acid exchange." *JEQ*, vol.9, pp: 95-100.
- Hofken K.D. (1986)** : "Input of acidifiers and heavy metals to a german forest area due to dry and wet deposition." In " *Effects of Accumulation of air pollutants in forest ecosystems*" B Ulrich, J Pankrrath Ed..
- Ivens W.P.M.F., G.P.J. Draaijers, W. Bleuten, M.M.Bos (1989)** : "The impact of air-borne Ammonia from agricultural sources on fluxes of nitrogen and sulfur toward forest soils." *Catena*, vol. 16, pp: 535-544.
- Jacks G., G. Aberg, J. Hamilton (1989)** : "Calcium budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes" *Nordic Hydrology*, vol. 20, pp: 85-96.
- James B.R.,R.J. Bartlett (1983a)** : "Behavior of chromium in soils:V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil." *JEQ*, vol.12, pp: 169-172.
- James B.R.,R.J. Bartlett (1983b)** : "Behavior of chromium in soils:VI. Interaction between oxidation-reduction and organic complexation." *JEQ*, vol.12, pp: 173-176.
- James B.R.,R.J. Bartlett (1983c)** : "Behavior of chromium in soils:VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms." *JEQ*, vol.12, pp: 177-180.
- Jardine P.M., G.V. Wilson, R.J. Luxmoore (1990)** : "Unsaturated solute transport through a forest soil during rain storm events." *Geodrama*, vol. 46, pp: 103-108.
- Jeanroy E. (1983)** : "Diagnostic des formes du Fer dans les pédogénèse tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer." Thèse, Université de Nancy, 157 p.
- Jeffrey J.J., N.C. Uren (1983)** : "Copper and Zinc species in the soil solution and the effects of soil pH." *Aust. J. Soil. Res.*, vol. 21, pp: 479-488.
- Johnson D.W., D.E. Todd (1990)** : "Nutrient cycling in forests of Walker Branch watershed, Tennessee: Roles of uptake and leaching in causing soil changes" *J. Env. Qual.*, vol. 19, n°1, pp: 97-104.
- Jordan C.F. (1968)** : "A simple tension free lysimeter." *Soil. Sci.* vol.105, pp: 81-86.
- Joslin J.D., Mays P.A., Wolfe M.D. (1987)** : "Chemistry of tension lysimeter water and lateral flow in spruce and hardwood stands." *J. Env. Qual.*, vol. 16 ,n°2, pp 152-159.
- Kabata-Pendias A., H. Pendias (1985)** : "Trace elements in soils and plants." CRC Press Inc., Boca Raton , florida, Ed.
- Keller C. (1991)** : "Etude du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans deux écosystèmes forestiers." Thèse, EPFL Lausanne.
- Keren R., F.T. Bingham , J.D. Rhoades (1984a)** : "Plant uptake of Boron as affected by Boron distribution between liquid and solid phases in soil." *SSSAJ*, vol. 48, pp: 297-302.
- Keren R. ,Gast R.G. (1981)** : "Effect of wetting and drying and of exchangeable cations on boron adsorption and release by montmorillonite." *SSSAJ*, vol. 45, pp: 478-482.
- Keren R., Talpaz H. (1984b)** : "Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size." *SSSAJ*, vol. 48, pp: 555-559.
- Kostelnik K.M., J.A. Lynch , J.W. Grimm, E.S. Corbett (1989)** : "Sample size requirements for estimation of throughfall chemistry beneath a mixed hardwood forest." *J. Envir. Qual.*, vol. 18, pp: 274-280.
- Laterell J.J., R.H. Dowdy, W.E. Larson (1978)** : "Correlation of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soils amended with sewage sludge." *JEQ*, vol. 7, n°3, pp: 435-440.

- Lepiller M. (1979)** : "Le rôle de l'activité biologique dans l'acquisition de la charge dissoute des eaux d'aquifères carbonatés" In "migrations organominérales dans les sols tempérés." Nancy, pp: 403-411.
- Lesaffre B., D. Zimmer (1987a)** : "Régime hydrique d'un sol drainé: comparaison des phases de débit de pointe et tarissement." Science du sol, n4.
- Lesaffre B., D. Zimmer (1987b)** : "Modélisation du comportement hydraulique d'un sol drainé débits de pointe et de tarissement." Science du sol, n4.
- Li C.S., J.G. Bockheim, J.E. Leide , D.A.Wentz (1988)** : "Potential for buffering of acidic precipitation by mineral weathering in a forested entisol." SSSAJ, vol. 52, pp: 1148-1154.
- Liechty H.O., G.D. Mroz (1991)** : "Effects of collection interval on Quality of throughfall samples in two northern hardwood stands." J. Env. Qual., vol. 20, pp: 588-590.
- Lindberg S.E., R.R. Turner (1988)** : "Stream export, and atmospheric inputs of trace metals in forested watersheds" WASP, vol. 39, pp: 123-156.
- Luxmoore R.J., P.M. Jardine et al. (1990)** : "Physical and chemical controls of preferred path flow through a forested hillslope." Geoderma, vol. 46, pp: 139-154.
- Mahan B.H. (1977)** : "Chimie" InterEditions , Paris, S.A..
- Mandia Y., A. Parriaux (1990)** : "Hydrochemical study of evaporitic aquifers of the Rhone basin trias. First results." In " Memoires of the 22nd congress of IAH", Parriaux Ed, Lausanne.
- McGrath S.P., J.R.Sanders , M.H. Shalaby (1988)** : "The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of Mn, Zn, and Cu" Geoderma, vol. 42, pp: 177-188.
- McKenzie R.M. (1975)** : "The mineralogy and chemistry of soil Cobalt." in "trace elements in soil-plant-animal systems, Nicholas D.J.D., Egan A.R. Eds, Academic press New York.
- Merian E. (Ed.) (1991)** : "Metals and their compounds in the environment." Verlag.
- Meybeck M. (1986)** : "Composition chimique des ruisseaux non pollués de France." Bulletin de sciences géologiques, pp 3-77, strasbourg.
- Miller W.P., W.W. McFee J.M. Kelly (1983)** : "Mobility and retention of heavy metals in soils." JEQ, vol.12, pp: 579-584.
- Miserez J.J. (1973)** : "Géochimie des eaux du karst Jurassien." Thèse de l'Université de Neuchâtel, Sciences.
- Montgomery B.R. (1987)** : "Porous cups for measuring nitrate flux through sandy soils" SSSAJ, vol.51, pp: 271-276.
- Msaky J.J., R. Calvet (1990)** : "Adsorption behavior of copper and Zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics." Soil Sci., vol. 150, N°2, pp: 513-521.
- Musy A., M. Soutter (1991)** : "Physique du sol" Presses Polytechniques Romande.
- Neary A.J., Tomassini F. (1985)** : "Preparation of alundum/ceramic plate tension lysimeters for soil water collection" Can. J. Soil Science, vol. 65, pp: 169-177.
- Oden S. (1976)** : "The acidity problem - an outline of concepts" In: "Proceedings of the first international symposium on acid precipitation and the forest ecosystem, pp 1-36, Dochinger L.S., T.A. Seliga (Eds). USDA Forest service general technical report. PP 1-36.
- Osonubi O., R. Oren et al. (1988)** : "Performance of two Picea abies (L.) stands at different stages of decline. VI. Xylem sap concentrations of Mg, Ca, K and N. " Oecologia vol.77, pp: 1-6.
- Pagé F., C.R. De Kimpe (1989)** : "Dissolution des composés ferrugineux et alumineux des horizons podzoliques de sols du Québec." Can. J. Soil Sci., vol. 69, pp: 451-459.
- Parriaux A., J.D. Dubois (1990)** : "Chemical composition of snow cover on the west swiss alps." In "Hydrology in mountainous regions" Publ. IAHS n°194, L.Lang, A. Musy Eds..
- Pédro G., A.B. Delmas (1970)** : "Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols." Ann. Agron., vol. 21, pp: 483-518.
- Pochon M. (1978)** : "Origine et évolution des sols du Haut-Jura suisse." Mém. Soc. Helvét. de Sci. Nat., vol. XC.
- Radulovitch R., P. Sollins (1987)** : "Improved performance of zero-tension lysimeters" SSSAJ, vol.51, pp 1386-1388.

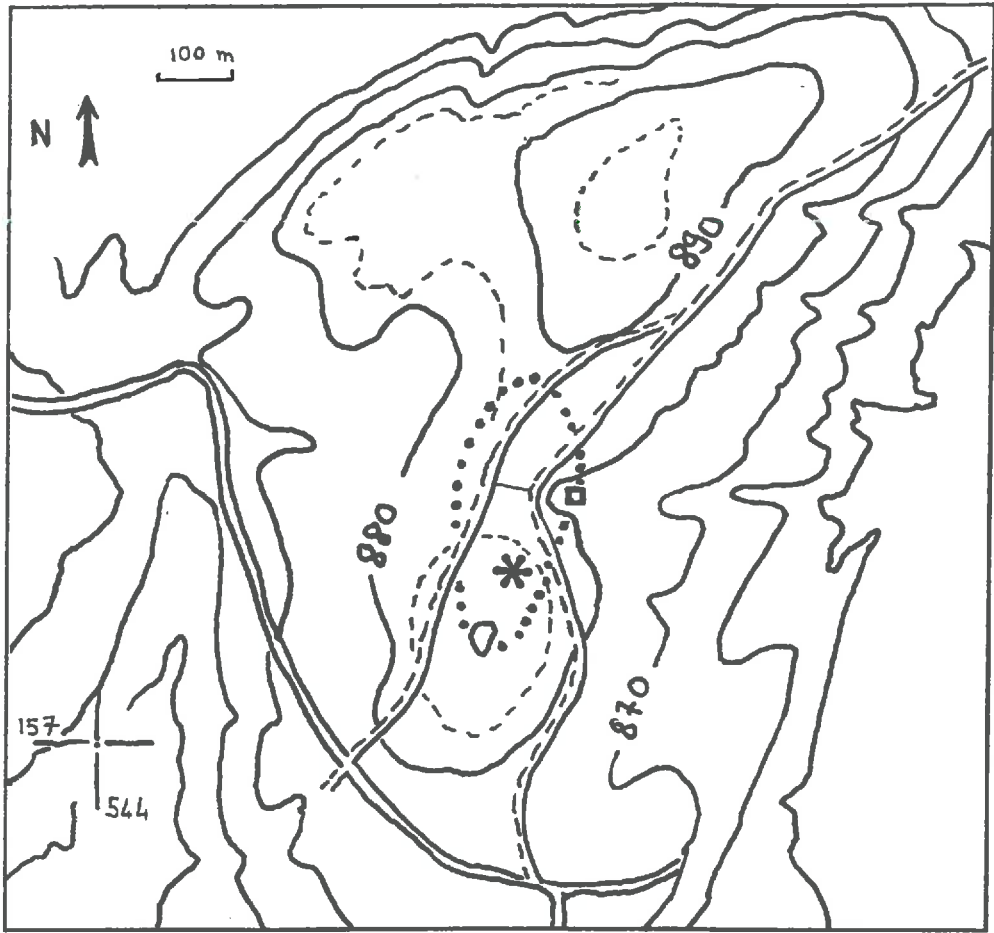
- Rasmussen L., J. Jorgensen, S. Kruse (1986)** : "Soil water samplers in ion balance studies on acidic forest soil." *Bull. of Env. Toxicology*, vol. 36, pp: 563-570.
- Reeve R.C., E.J. Doering (1965)** : "Sampling the soil solution for salinity appraisal" *Soil Sci.*, vol. 99, pp: 339-344.
- Robert M., Y-M. Cabidoche, J. Berrier (1980)** : "Pédogénèse et minéralogie des sols de haute montagne cristalline (étage alpins et subalpins)." *Bull. AFES*, vol.4, pp 313-336.
- Ross D.S., R.J. Bartlett (1990)** : "Effects of extraction methods and sample storage on properties of solutions obtained from forested spodosols." *J. Env. Qual.*, vol .19, pp: 108-113.
- Russel A.E., J.J. Ewel (1985)** : "Leaching from a tropical andept during big storms: a comparison of three methods." *Soil Sci.* vol. 139, pp: 181-189.
- Sanborn P., L.M. Lavkulich (1989)** : "Ferro-humic podzols of coastal British Columbia: II. Micromorphology and genesis." *SSSAJ*, vol. 53, pp: 517-526.
- Sanders L.R., W.G. Bailey (1990)** : "Evaluation of evaporation models for alpine tundra, British columbia, Canada." In " Hydrology in Mountainous regions" Lang L.,A.Musy Eds,IAHS publ. n°193.
- Sanders J.R. (1983)** : "The effect of pH on the total and free ionic concentrations of Mn, Zn and Co in soil solutions" *J. of Soil Sci.*, vol. 34, pp: 315-323.
- Scherbatskoy T., R.M. Klein (1983)** : "Response of spruce and birch foliage to leaching by acidic mists." *JEQ*, vol.12, pp: 189-195.
- Schmitt H.W., H. Sticher (1991)** : "Heavy metals compounds in the soil." In "Metals and their compounds in the environment" Merian Ed., Verlag.
- Schnitzer M., Kerndorff H. (1981)** : "Reactions of fulvic acid with metal ions." *WASP*, vol.15, pp: 97.
- Severson R.C., D.F. Grigal (1976)** : "Effect of extraction time using porous ceramic cups under constant tension." *Water Resources bull.* vol. 12, n°6, pp: 1160-1170.
- Shaffer K.A., D.D. Fritton , D.E. Baker (1979)** : "Drainage water sampling in a wet, dual-pore system." *J. Env. Qual.*, vol.8, n°2, pp: 241-246.
- Shaw D.M. (1964)** : "Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines" Masson, 237 p.
- Silkworth D.R., D.F. Grigal (1981)** : "Field comparison of soil solution samplers." *SSSAJ*, vol. 45, pp: 440-442.
- Simmleit N. (1988)** : "Variation of inorganic and organic composition of bulk precipitation, percolation water and groundwater in small karst catchments." *CATENA*, vol. 15, pp:195-204.
- Smith W.H., T.G. Siccama (1981)** : "The Hubbard Brook ecosystem study: Biogeochemistry of lead in the northern hardwood forest." *JEQ*, vol.10, pp: 323-333.
- Souchier B. (1971)** : "Evolution des sols sur roche cristalline à l'étage montagnard" Thèse Doct. Nancy A.O. 5277.
- Souchier B. (1979)** : "Un exemple de séquence altitudinale dans les Carpathes Roumaines - Comparaison avec les alpes occidentales" *Annales de l'Université de Savoie*, IV , p 7-12, Chambéry.
- Spaltenstein H. (1984)** : "Pédogénèse sur calcaire dur dans les hautes Alpes." Thèse n° 540 EPFL, Lausanne.
- Starr M.R. (1985)** : "Variation in the quality of tension lysimeters soil water samples from a Finnish forest soil" *Soil Sci.*, vol.140, n°6, pp: 453-461.
- Stumm W., J.J. Morgan (1970)** : "Aquatic chemistry." John Wiley.
- Sverdrup H., P. Warfvinge (1989)** : "Weathering of primary silicate minerals in the gardsjon watershed in relation to a weathering model" Lund institute of technology, Box 124, Lund Sweden.
- Talsma T., P.H. Hallam, R.S. Mansell (1979)** : "Evaluation of porous cups soil water extractors: physical factors" *Austr. J. Soil Res.*, vol. 17, pp 417-422.
- Tessier A., P.G. Campbell, M. Bisson (1979)** : "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." *Analytical Chem.*, vol. 51, pp 844-850.
- Tonkonogov V.D., B.P. Gradusov , N.Y. Rubilina et al. (1987)** : "Differentiation of the mineral and chemical composition in sod-podzolic and podzolic soils." *Pochvovedeniye*, vol.3 , pp: 68-81.
- Tukey HB, Wittwer SH. (1957)** : "Loss of nutrients by foliar leaching as determined by radioisotopes." *J. of American society for horticultural science*, vol. 71, pp: 496-506.

- Turner R.S., Johnson A.H., Wang D. (1985)** : "Biogeochemistry of lead in McDonalds Branch Watershed, New Jersey pine barrens." *JEQ*, vol.14, pp: 305-313.
- Ugolini F-C., M.G. Stoner, D.J. Marett (1987)** : "Artic pedogenesis I: Evidence for contemporary podzolization" *Soil Science*, vol. 144, pp: 90-100.
- Ulrich B. (1985)** : "Interaction of indirect and direct effects of air pollutants in forest" In Troyanowski (Ed.) " Air pollution and plants" pp 149-181, VCH Weinheim-Deefield/Florida - Basel.
- Van Breemen N., W.F.J. Wisser, Th Pape (eds) (1988)** : "Biogeochemistry of an oak-woodland ecosystem in the Netherlands affected by acid atmospheric deposition" Pudoc Wageningen.
- Van der Ploeg R.R., F. Beese (1977)** : "Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cup plates" *SSSAJ*, vol. 41, pp: 466-470.
- Vauclin M., D. Khanji, G. Vachaud (1979)** : "Experimental and numerical study of a transient, two dimensional unsaturated-saturated water table recharge problem" *Water Resources Research*, vol. 15, n°5..
- Veen A.W.L., A.J. Dolman (1989)** : "Water dynamics of forests, one-dimensional modelling" *Progress in physical geography* , vol. 13, pp: 471-506.
- Wagner G.H., K.F. Steele (1988)** : "Stoichiometry of rain across the USA: evidence of independant neutralization of sulfate and nitrate acidities." *WASP*, vol. 39, pp: 179-186.
- Wedepohl K.H. (1968-1979)** : "Handbook of geochemistry" Springer Verlag, Berlin-Heidelbrg-New York.
- Wehrli B. (1987)** : "Vanadium in the hydrosphere" These n°8232, ETHZ, Zurich.
- Werk K.S., R Oren et al. (1988)** : "Performance of two Picea Abies Karst. stands at different stages of decline. III Canopy tranpiration of green trees." *Oecologia*, vol. 76, pp: 519-524.
- Wiersma G.B., C.I. Davidson (1986)** : "Trace metals in the atmosphere of remote areas." In "toxic metals in the atmosphere" Nriagu J.O., C.I. Davidson Eds, Wiley and sons.
- Wilson G.V., P.M. Jardine et al. (1990)** : "Hydrology of a forested hillslope during storm events." *Geoderma*, vol. 46, pp: 119-138.
- Wright I.R. (1990)** : "A lysimeter for measurement of evaporation from high altitude grass" In " Hydrology in Mountainous regions" L.Lang, A.Musy Eds,IAHS publ. n°193.
- Zabowski D., Ugolini FC (1990)** : "Lysimeter and centrifuge soil solutions: seasonnal differences between methods." *SSSAJ*, vol. 54, pp: 1130-1135.
- Zachara J.M., C.C. Ainsworth, C.E. Cowan, C.T. Resch (1989)** : "Adsorption of chromate by subsurface soil horizons." *SSSAJ*, vol.53, pp: 418-428.
- Zimmermann C.F., M.T. Price, J.R. Montgomery (1978)** : "A comparison of ceramic an téflon samplers for nutrient pore water determinations" *Estuarine & coastal marine science*, vol.7, pp:93-97.

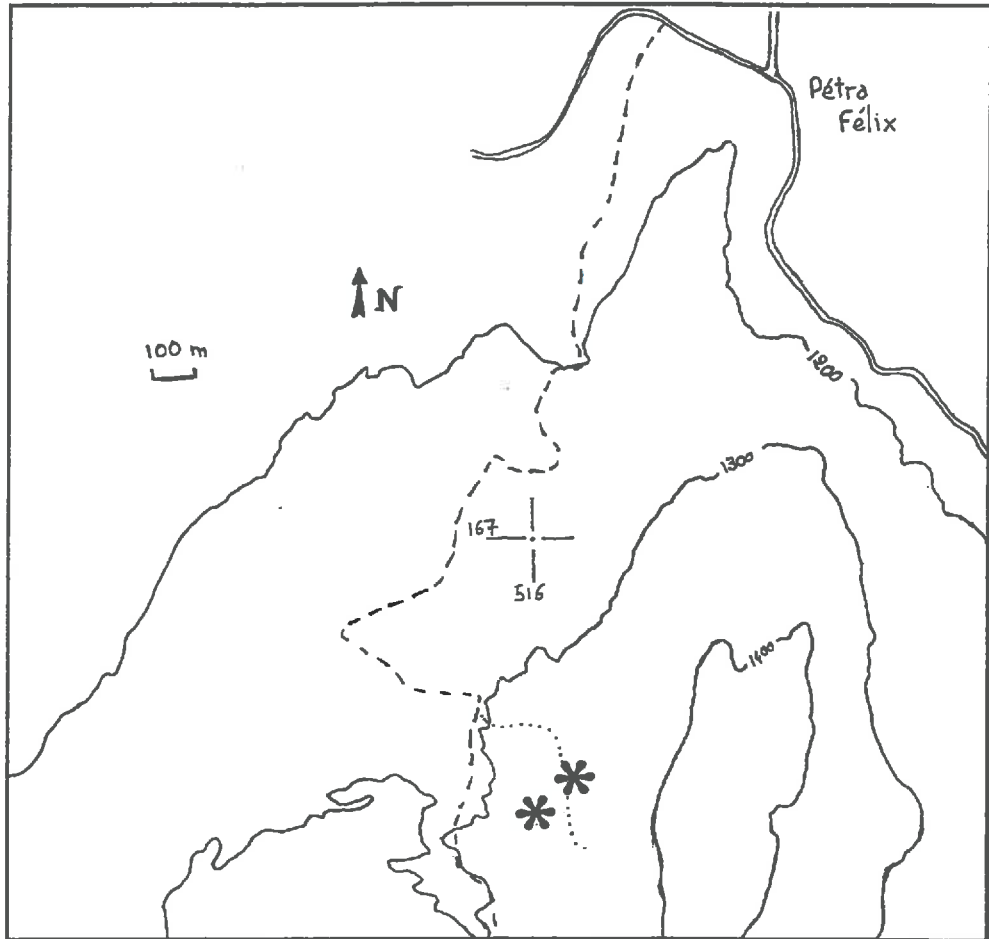
## **Annexe 1 : Localisation des sites.**

**Station de  
LUTRY**

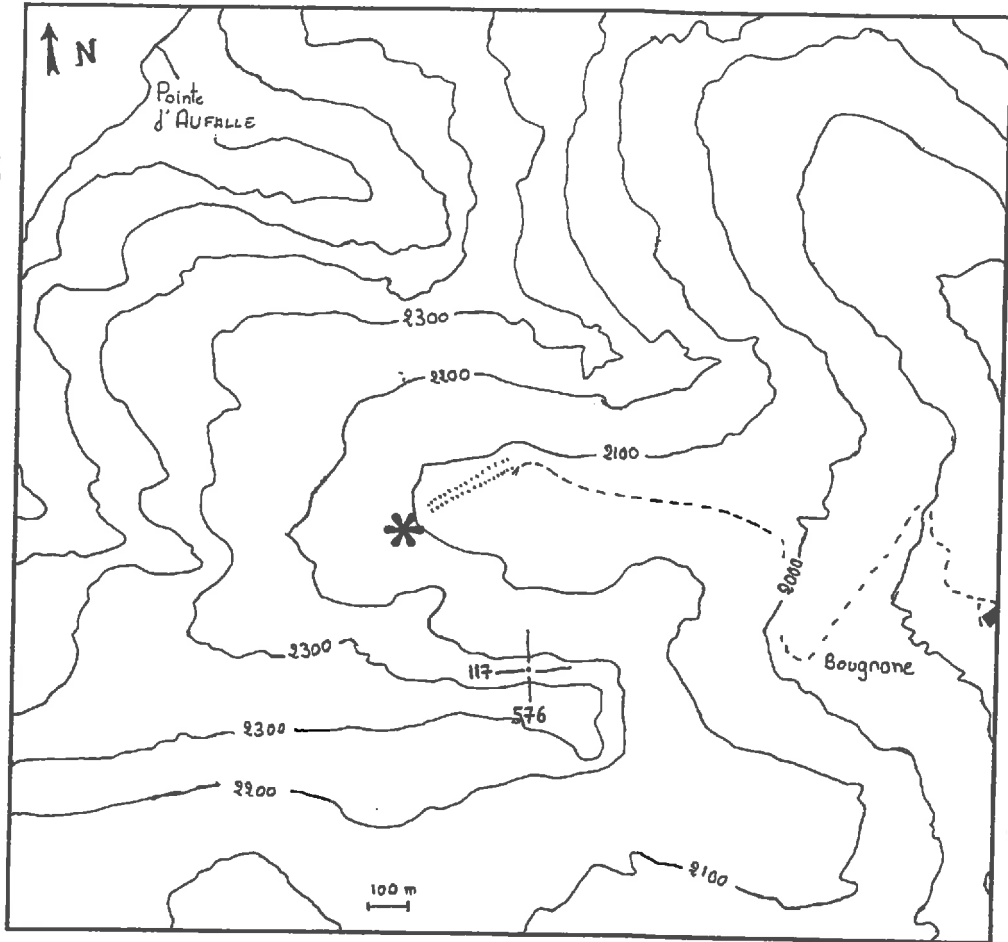
.....  
limites  
du bassin  
d'alimentation



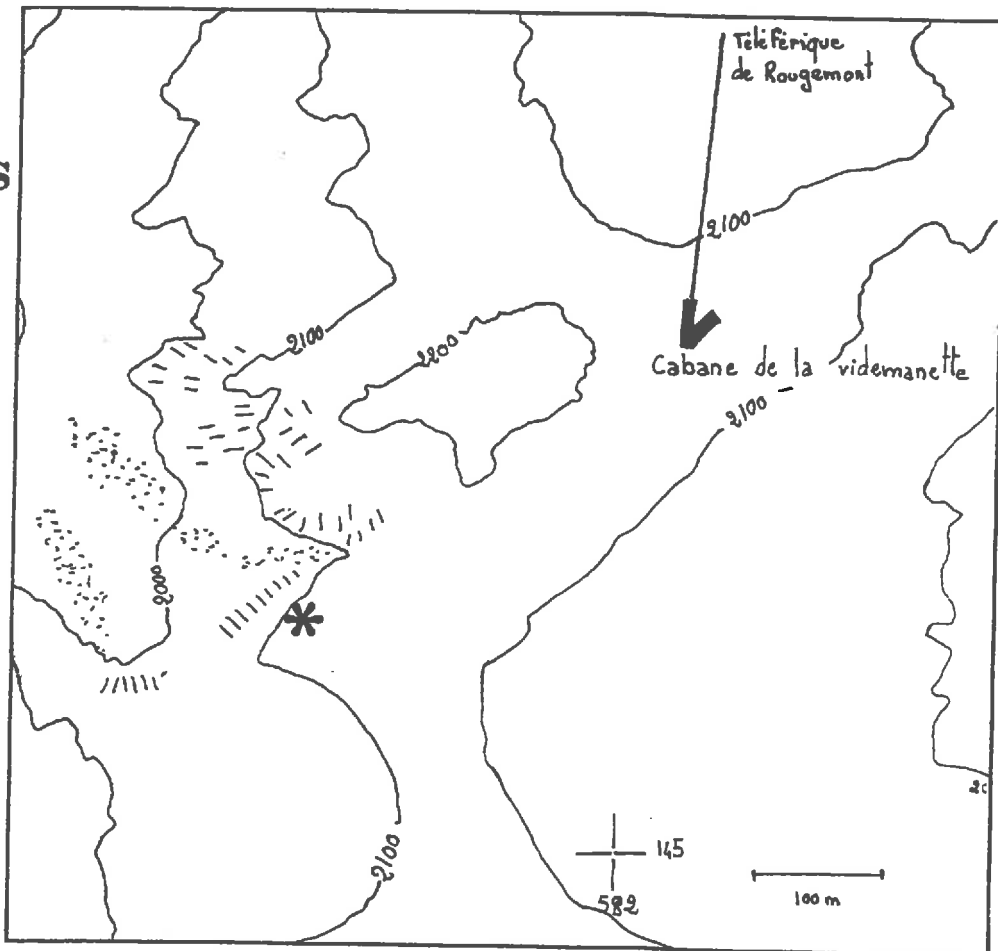
**Station de  
LA  
LIONNE  
- JURA**



**Station de  
LA SARVE**

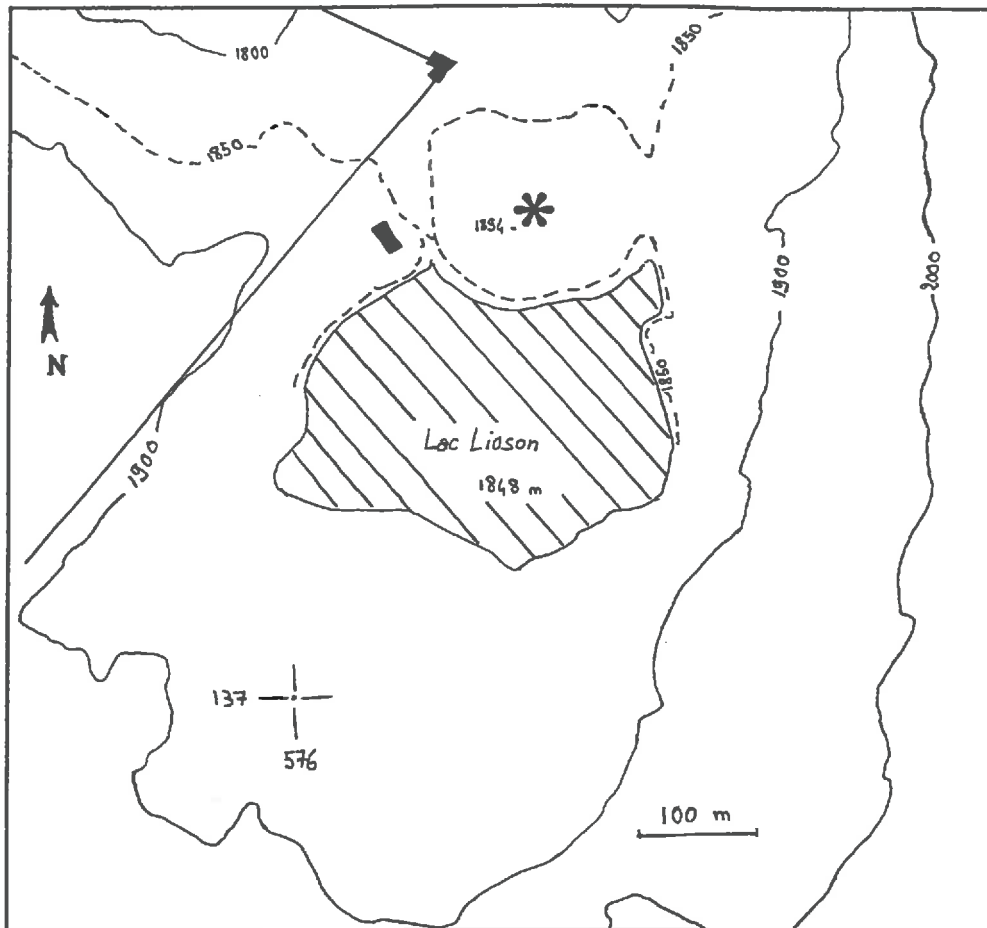


**Station des  
BORNELLS**

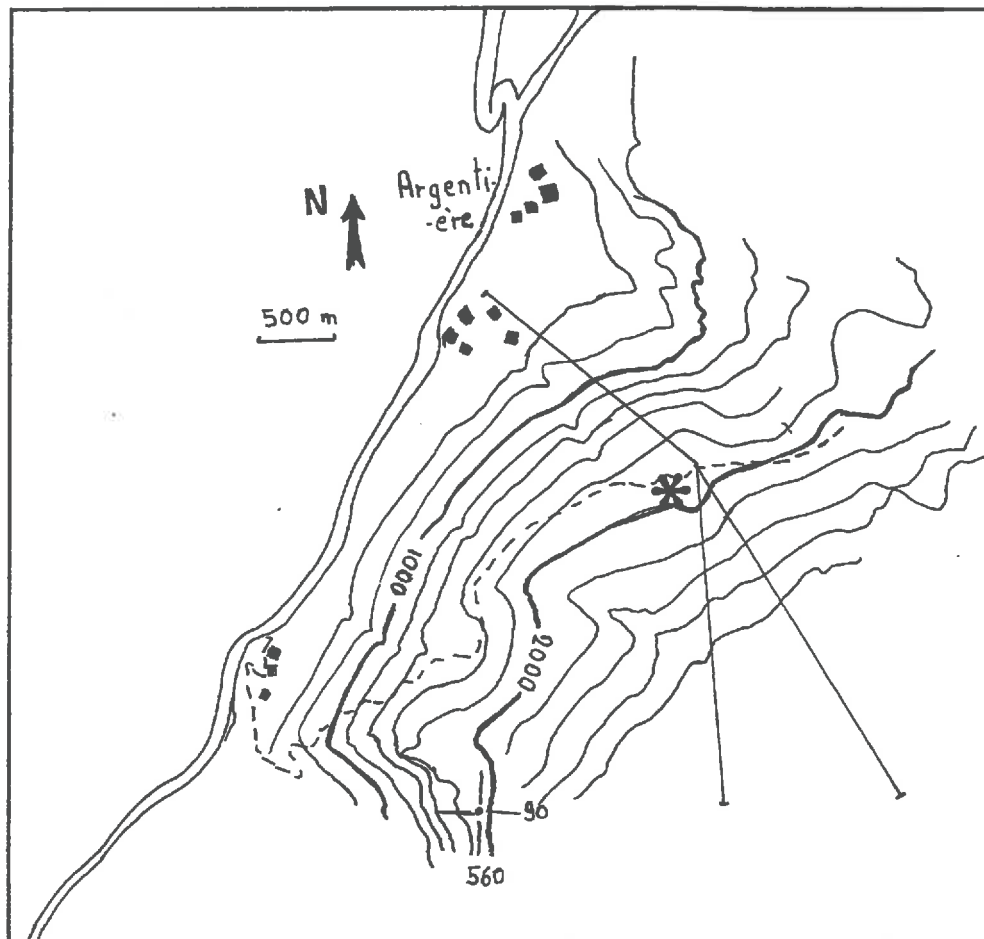




Station des  
MOSESSES  
LAC  
LIOSON



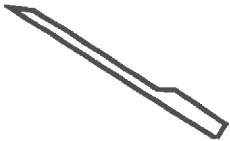
Station de  
BROccard1  
ARGentière



## Annexe 2 : Profils de sol des sites étudiés

Les caractéristiques des profils concernant les éléments totaux et extractibles sont exposées dans l'annexe 3.

Sur les profils, les positions approximatives des lysimètres sont représentées par les symboles suivants (le nombre de lysimètres ne correspond pas à la réalité):

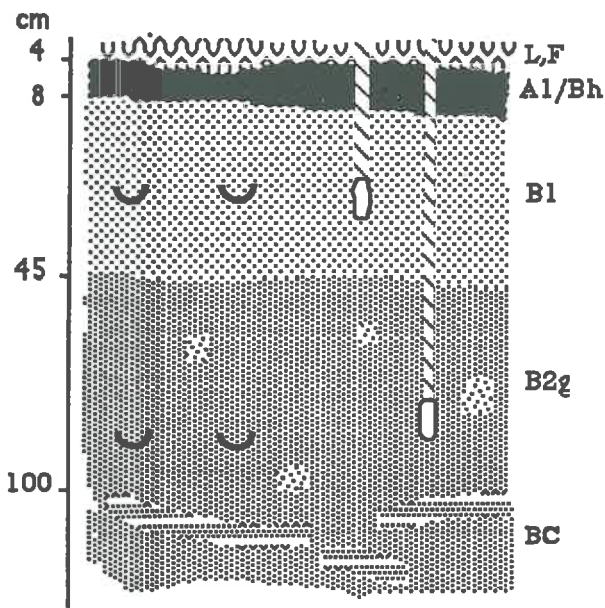


Représentation de profil et en coupe d'un lysimètre sans tension.



Représentation d'un lysimètre à dépression de type bougie poreuse

**Lutry: Sol Brun acide (CPCS 1967), Alocrisol (RPF 1988), Dystric Cambisol (FAO 1982):**



L: litière 2cm  
**F:** bien rougeâtre (moder), racines très nombreuses, structure grumeleuse pulvérulente très fine.

**A1/Bh:** forte imprégnation de matière organique, nombreuses racines, couleur 7,5 YR 4/3 avec gradation rouge - brun de la surface vers la profondeur. structure grumeleuse. texture savonneuse. transition diffuse

**B1:** nombreuses racines fines et moyennes, couleur brun jaune 10 YR 5/4. texture limono-sableuse. Structure polyédrique sub-anguleuse nette. Présence de quelques cailloux cristallins. transition diffuse.

**B2g:** Semblable au précédent avec structure plus compacte, couleur plus beige, texture légèrement plus argileuse.

présence de taches bleues gris- clair plus sableuses, entourées d'un ciment ocre-roux. Agrégats à débit lamellaire. toujours présence de cailloux cristallins.

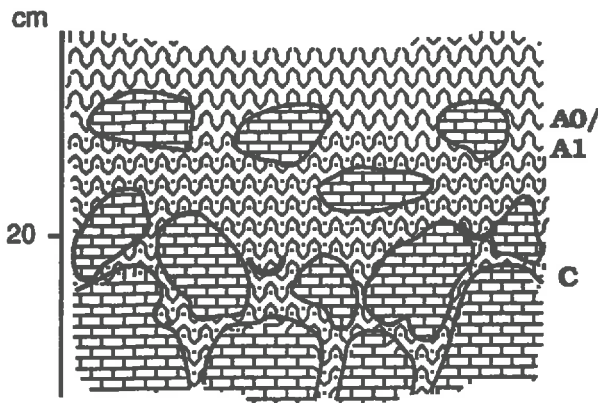
**BC:** constitue la transition vers la molasse saine atteinte vers 2,7 m. Les modifications progressives sont les suivantes: présence de niveaux plus compact et plus sableux. Couleur générale variable mais évoluant lentement vers le gris beige clair. Certains niveaux présentent de très nombreuses traces de bariolages.

**Caractéristiques générales du profil**

cm	pH eau	Matière organique			Complexe d'échange méq/100g					
		%C	%N	C/N	Ca	Mg	K	Na	S	T
4	3.7	31	1.2	26	1.7	.6	.3	.4	2.6	13.9
12	4.3	3.5	.3	11.7	.26	0	.05	.12	.36	7.4
30	4.5	.8	.09	8.9	.2	0	.03	.11	.3	4.5
50	4.5	.5	.07	7	.25	0	.02	.12	.35	3.65
70	4.6	.2	.05	4	.15	0	0	.15	.25	3.15
90	4.6	.1	.03	3	.24	0	0	.2	.34	3.04
110	4.7	.1	.02		.2	0	0	.13	.3	3.2
130	4.7	.1			.2	0	0	.15	.3	3.5
155	4.9	.1			.8	.5	0	.18	1.35	5.25



**JURA Prairie: Sol lithocalcique humifère (CPCS) ou .... (RPF), Rendzina (FAO):**

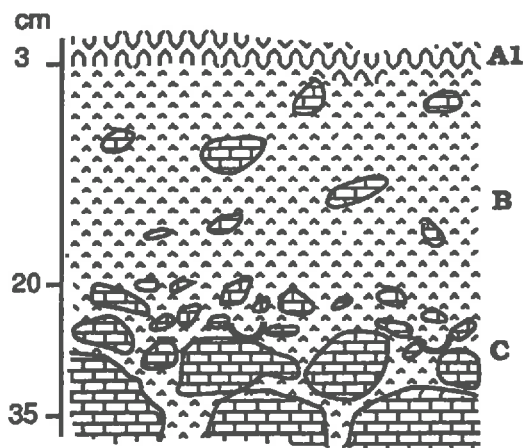


**A0/A1:** lacs de radicelles très serrés, beaucoup de matière organique, couleur 7,5 YR 2/3. Texture limono argileuse, structure grenue pulvérulente (si sèche). Effervescence uniquement sur les cailloux calcaires. Éléments grossiers nombreux de taille supérieure au cm (25%).

**C:** dans les fissurations de la roche mère qui représente 80 % du volume de l'horizon: couleur brune passant au jaunâtre près des cailloux. texture argileuse, peu de racines. Effervescence sur la matrice. Présence d'une couche d'altération blanche pulvérulente à la superficie des blocs.

Le calcaire est un calcaire dur, gris - beige à pâte fine.

**JURA Forêt: Sol Brun calcique (CPCS), Calcisol (RPF), Calcic Cambisol (FAO):**



**L:** Feuilles de hêtre et aiguilles d'épicéa moyennement décomposées.

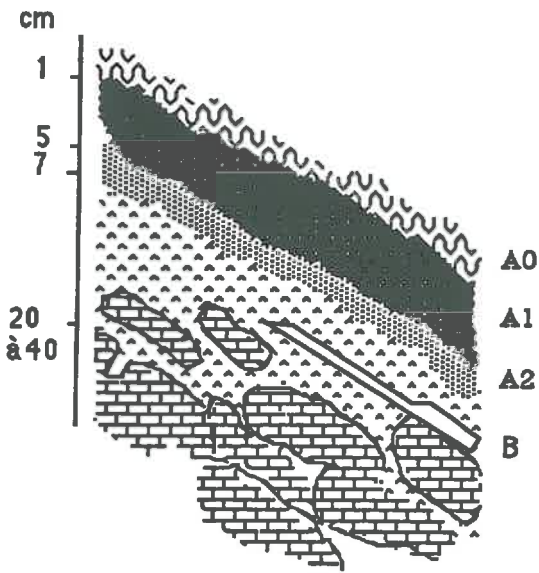
**A1:** humus de type mull- moder contenant de très nombreuses racines de toutes tailles. Couleur 7 YR 2/3, structure micro -grenue. Présence de pourritures grises, pas de réaction à HCl.

**B:** Nombreuses racines plutôt grosses, texture limon-argileuse. Structure grenue très marquée et surstructure prismatique de taille 3 -4 cm moins nette. Pas d'effervescence de la matrice à HCl mais nombreux grains de calcaire faisant effervescence. Présence d'éléments grossiers de toute taille (45%).

**C:** Couche fortement enrichie en éléments grossiers de petite taille (1 cm) représentant 80 % du volume de l'horizon, la profondeur de cette couche varie. La matrice présente des caractéristiques semblables à celles de l'horizon B mais est plus argileuse. Effervescence à l'HCl sur toute la matrice.

La roche-mère est la même que sur le site prairie (Kimmeridgien).

**La Sarve: sol Brun calcique (CPCS), Calcisol (RPF), Calcic Cambisol (FAO):**



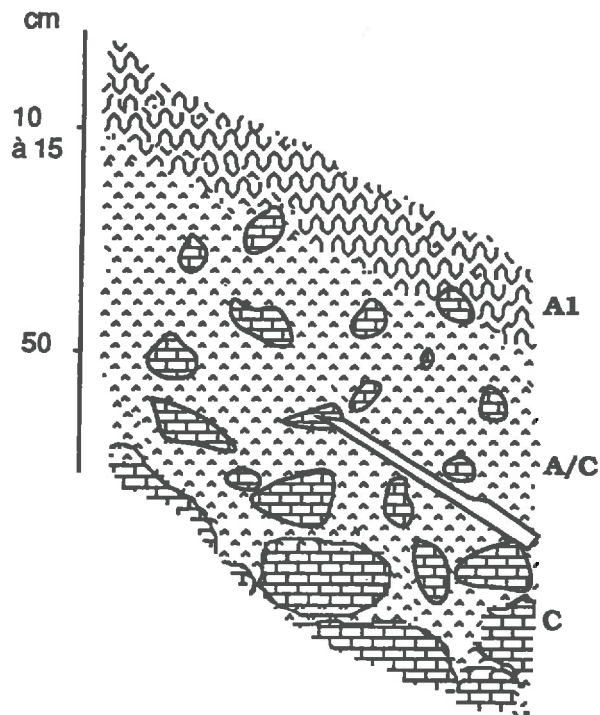
**A0:** lacs de racelles mortes et vivantes entre lesquelles se trouvent quelques miro-agrégats, couleur hétérogène due aux racines. transition diffuse.

**A1:** varie entre 3 et 8 cm de profondeur, horizon très léger composé de micro-agrégats de quelques mm reliés par de nombreuses racines. Texture limoneuse, savonneuse. Fort contenu en matière organique, couleur 7YR 2/2. Pas d'éléments grossiers. matrice fine ne faisant pas effervescence à l'HCl.

**A2:** épaisseur variable, équivalent à l'horizon supérieur, mais plus gris: couleur 7YR 2/3. Transition 1 cm.

**B:** profondeur variable, plus compact que A1-A2, début de structure polyédrique centimétrique, microstructure micro grenue millimétrique. Texture limono sableuse.

**Les Bornells: Rendzine (CPCS), Rendosol (RPF), Rendzina (FAO):**

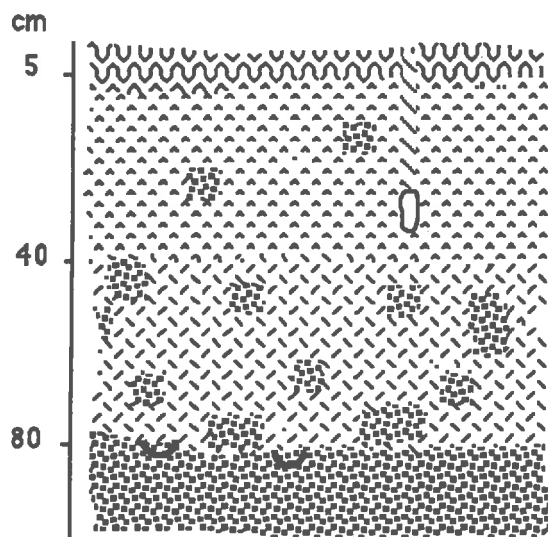


**A1:** beaucoup de racines, très humifère, savonneux, couleur 7,5 YR 2/2, texture limono (argileuse), structure grenue 1/2 cm très marquée. Réaction à HCl sur cailloux calcaires; ceux-ci représente 10% en volume.

**A/C:** beaucoup de racines, légèrement humifère, couleur 10 YR 4/6. Texture argilo-limoneuse, structure grenue pulvérulente. Effervescence à HCl sur les cailloux calcaires et sur des micro-particules calcaires de la taille du mm ou moins. Nombreux éléments grossiers (40%). transition nette (2 cm).

**C:** horizon intercalé dans une majorité de blocs calcaires (70 à 80%), couleur 10 YR 5/8. Texture argileuse, structure polyédrique peu nette. Effervescence HCl.

**Lac Lioson - Les Mosses: sol Brun (CPCS), Brunisol (RPF), Cambisol (FAO):**



**A1:** Nombreuses racines, matière organique bien intégrée à la matière minérale, présence de lombrics. texture limoneuse. Couleur 10 YR 3/4. structure grenue légèrement pulvérulente. pas d'effervescence HCl, quelques graviers fins, transition diffuse, 2 cm.

**B1:** Nombreuses racines, quelques trous de lombrics, texture limono argileuse. Structure polyédrique taille 3-4 cm. Pas d'effervescence HCl, présence de quelques graviers semblables à l'horizon C.

**B2:** semblable à B1 avec moins de racines, plus argileux, quelques taches rouille, structure plus nette et plus d'éléments grossiers.

**C:** couche d'altérite meuble contenant encore de nombreux éléments grossiers dont seul le squelette est encore intact, micro-conglomérat. Certaines roches réagissent à HCl. Nombreuses taches de rouille.

## **Annexe 3: Composition chimique des solutions récoltées:**

Les sites sont classés par ordre alphabétiques.

Les concentrations des majeurs (Ca, Si, Mg, K, Al, Na, Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>) sont données en ppm (mg/l).

Les concentrations des éléments traces (B, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb) sont données en ppb (µg/l).

Les volumes sont en mm pour les pluies et les neiges et en litres pour les solutions de sol. Les volumes donnés pour les bougies poreuses à LRY sont des volumes en mm de drainage calculés et non les volumes récoltés.

les abréviations sont les suivantes:

- .n: donnée manquante ou pollution,
  - . t: volume de neige total et non volume tombé entre deux campagnes de mesure.
  - . med: médiane,
  - . moy: moyenne,
  - . mpond: moyenne pondérée par les volumes.
- dans les pluies et les neiges:
- . a: signifie pluie et
  - . n: neige.

Les numéros figurant dans le nom de l'échantillon sont les numéros de campagne.

Les dates sont données en mois et 1/100° de mois depuis le 1.1.1990.



STATION D'ARGENTIERES: COMPOSITION DES PLUIES - NEIGES

ech	date	vol	pH	Ca	SI	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb	
arn01	2.65	260		0.55	0	0.05	0.2	0	0.7	0.8	0.6	0.2	n	0	0	20	5	2	9.6	70	0	n	7	2	
arn02	4.84	38		0.55	0	0	0.45	0	0.8	0.3	1	0.3	n	4	0	40	5	2	7.5	68	0	n	4	3	
arn03	5.03	t 315		0.15	0	0	0.1	0	0.4	0.1	0.5	0.2	n	13	0	9	1	1	5.7	48	0	n	5	1	
ara05	6.81	244		0.45	0.7	0	0.05	0	0.3	0.3	0.1	0.33	n	1	1	7	4	0	1.6	33	0	n	3	2	
ara06	8.03	130		0.25	0.4	0	0.05	0	0.3	0.2	0.3	0.43	n	4	0	0	4	0	1.2	13	0	n	1	2	
ara07	9.23	147		0.25	0.3	0	0.05	0	0.3	0.4	0.1	0.57	n	2	0	0	5	0	0.8	10	0	n	2	1	
ara08	10.3	250		0.15	0.2	0	0	0	0.2	0.2	0.1	0.33	n	1	0	7	3	0	1.4	19	0	n	1	1	
ara09	13.6	138	5.7	0.5	0.3	0.26	0.1	n	0.35	0	0	0.15	0.02	3	0	n	7	0	1.9	17	0	2	3	0	
arn09	13.6	t 210	4.8	0.1	0	0	0	n	0.28	0.1	0	0.09	0.02	1	0	1	1	0	7.5	22	0	8	0	0	
arn10	17.3	t 280	5.1	0	0	0	0	n	0.26	0.35	n	0.14	0.12	4	0	n	1	0	0.4	19	0	1	1	0	
arn11	17.8	t 137	5.5	0	0	0	0.1	n	0.14	n	n	0.04	n	2	0	n	0	0	0	6.1	0	6	0	0	
ara13	19.8	265	5	0.38	0.35	0	0.07	0	0.23	0.23	0.08	0.41	n	1.4	0.3	0.2	0	5.4	0.1	0.78	4.4	0.8	1	1.9	0.6
ara14	22.7	325	5.4	0.32	0.3	0	0.2	0	0.15	0.17	0.07	0.31	n	1.5	0.2	0.1	0	9.3	1.4	0.92	n	1	0.8	1.8	n
med				0.25	0.2	0	0.07	0	0.3	0.22	0.1	0.3	0.02	2	0	0	7	4	0	1.4	19	0	1.5	1.9	1
moy				0.28	0.2	0.02	0.11	0	0.34	0.26	0.26	0.27	0.05	2.92	0.12	0.1	9.22	3.9	0.5	3.02	27.5	0.14	3.13	2.36	1.05

ARGENTIERES: COMPOSITION DES SOLUTIONS DE SOLEN A2:

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb	
ars03	5.03	2.1		2.95	4.7	0.7	0.35	0.5	0.8	0.6	1	1.4	n	12	2	1	246	8	5	3.9	n	3	n	47	5
ars04	5.52	17		0.45	1.5	0.05	0.1	0.3	0.3	0.1	0.3	0.47	n	3	0	0	86	3	1	6.3	6	1	n	8	1
ars05	6.81	9.8		0.55	1.3	0.1	0.4	0.4	0.4	0.1	0.4	0.43	n	1	0	0	114	2	2	0.3	22	1	n	25	1
ars06	8.03	1		0.7	3.8	0.05	0.1	0.4	0.7	0.1	0.4	0.43	n	8	0	0	136	3	2	0.9	15	1	n	53	5
ars08	10.3	2.9		0.65	2.5	0.1	0.2	0.4	0.7	0.2	0.8	0.63	n	6	0	0	141	3	3	0.6	28	2	n	18	1
ars09	13.6	5.55	4.5	0	1.45	0.16	0.2	0.6	0.46	0	0.5	0.57	0.01	3	0	0	80	0	1	0.35	9	1	3	19	0
ars10	17.3	2.7	4.7	0.5	2.9	0.2	0.2	n	0.31	0.06	n	0.5	0.02	2	0	0	93	3	1	0.51	17	1	2	16	1
ars11	17.8	3.85	4.9	0.4	1.8	0.2	0.2	n	0.31	0.16	n	0.43	n	2	0	0	83	1	1	0.78	7	1	2	4	0
ars12	18.2	10.3	5.1	0.47	0.41	0.03	0.15	0.31	0.1	0.07	0.2	0.24	n	0.2	0.2	0	146	0.8	1.3	0.27	2.9	0.5	1.7	4	0.2
ars13	19.8	4	4.9	0.45	1.2	0.02	0.11	0.33	0.16	0.17	0.12	0.2	n	1.3	0.2	0	146	0.8	1.7	2.46	1.8	1	2.3	17	0.3
ars14	22.7	3.05	4.8	0.53	2.76	0.02	0.21	0.37	0.35	0.06	0.29	0.33	n	3.5	0.3	0	166	0.9	1.6	1	3.8	1.3	2	17	0.5
med				0.5	1.8	0.1	0.2	0.4	0.35	0.1	0.4	0.43	0.02	3	0	0	136	2	1.6	0.78	8	1	2	17	1
moy				0.7	2.21	0.15	0.17	0.4	0.42	0.15	0.45	0.51	0.02	3.82	0.25	0.09	131	2.32	1.87	1.58	11.3	1.25	2.17	20.7	1.36
mpond				0.53	1.6	0.1	0.15	0.37	0.33	0.11	0.36	0.45	0.02	2.56	0.13	0.03	116	2.01	1.53	2.29	9.4	1.05	2.12	14.6	0.85

SOLUTIONS EN BS:

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb	
arp03	5.03	2.7		0.95	3.3	0.1	0.15	0.3	0.4	0.1	0.5	0.63	n	8	1	0	43	47	3	5.1	72	1	n	52	4
arp04	5.52	37		0.3	0.7	0.05	0.05	0.3	0.3	0.1	0.4	0.43	n	12	0	0	37	6	1	0.8	10	1	n	3	1
arp05	6.81	37		0.55	0.8	0	0.05	0	0.3	0.2	0.2	0.37	n	3	0	0	8	3	0	0.2	21	1	n	21	1
arp06	8.03	37		0.8	0.5	0.1	0.15	0.5	0.6	0.1	0.4	0.3	n	6	0	0	33	11	3	0.5	23	1	n	16	2
arp08	10.3	1.6		0.35	3	0.05	0.15	0.3	0.8	0.3	0.5	0.6	n	4	0	0	2	6	1	0.6	21	1	n	32	1
arp09	13.6	37	4.7	0	0.55	0.15	0.2	0.6	0.49	0	0.2	0.03	0.03	2	0	0	18	8	0	0.35	9	1	2	10	1
arp10	17.3	6.4	5.3	0.4	1.4	0.1	0.2	n	n	0.2	n	0.03	0.03	5	0	0	6	2	0	0.25	91	1	2	11	0
arp11	17.8	37	5	0.4	0.7	0.15	0.2	n	n	n	n	n	n	4	0	0	17	6	0	1.99	9	1	1	2	0
arp12	18.2	37	5.1	0.41	0	0	0.15	0.15	0.15	0.07	0.08	0.2	n	0.7	0	0	16	5.2	0	0.27	3.3	0.9	1.2	2.2	0.4
arp13	19.8	33	5	0.57	0	0.06	0.31	0.22	0.3	0.09	0.09	0.27	n	1.3	0.1	0	36	9.9	0.2	0.27	1.8	2	2	8.7	0.9
arp14	22.7	2.3	5.4	0.56	3.2	0	0.12	0.13	0.73	1.6	0.28	0.36	n	1.5	0.2	0	3.4	3.4	0.3	1.01	1	1	2.9	11	
med				0.41	0.7	0.06	0.15	0.3	0.4	0.1	0.28	0.36	0.03	4	0	0	17.5	6	0.2	0.5	15.5	1	2	11	1
moy				0.48	1.29	0.07	0.16	0.28	0.45	0.28	0.29	0.4	0.03	4.32	0.12	0	21.6	9.77	0.77	1.03	26.1	1.08	1.85	15.4	1.13
mpond				0.44	0.56	0.07	0.16	0.29	0.37	0.11	0.24	0.32	0.03	4.22	0.02	0	22.8	7.22	0.62	0.67	13.6	1.11	1.58	9.63	0.9

BORNELLS: CONCENTRATIONS DANS LES PLUIES ET LES NEIGES

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb
bon01	3.26	32		2.76	0.15	0.24	1.25	0	2.2	3.75	1.4	0.26	3.9	1	n	n	n	n	2.98	n	1.4	5.8	16.5	n
bea03	9.81	760		0.51	0.7	0	0.62	0	0.6	0.29	0.15	0.56	1.2	0.4	0.2	0	2.9	0	0.25	8	1.1	1.8	25.1	0.4
bon04	13.3	150		0.6	0	0	0	n	0.36	0.21	0	0.09	0	0	0	n	1	0	0.3	7.8	0	1	0	2
bea04	13.3	149	6.3	0.9	0.5	0.1	0.15	n	0.78	0.14	0.2	0.19	2	3	0	n	2	0	1.5	11.2	1	2	29	0
bon05	18.3	70	6.3	0.27	0.01	0	0.52	0	0.17	0.19	0	0.05	0.3	0	0	0	0	0	0.93	1.3	0.2	0.5	0.2	0
bea05	18.3	46	6.7	1.41	1.04	0.11	0.49	0	0.42	0.41	0	0.38	1.61	0.1	1.6	0	0	0	0.52	4.3	2	0	6.3	0
bea06	19.6	720	6.1	0.49	0.15	0	0.45	0	0.91	0.74	0	0.22	0.8	0.2	0	0	0.8	0	0.8	1.5	0.2	1.2	16.8	0
bea07	22.8	93	6.2	1.03	0.49	0.07	0.09	0	0.82	0.54	0.1	0.63	2.25	0.4	0	0	8.4	0.2	5	6.8	0.3	2	37.6	0.2
med				0.75	0.32	0.04	0.47	0	0.69	0.35	0.05	0.24	1.41	0.3	0	0	1	0	0.87	6.8	0.65	1.5	16.7	0
moy				1	0.38	0.07	0.45	0	0.78	0.78	0.23	0.3	1.51	0.64	0.26	0	2.16	0.03	1.54	5.84	0.78	1.79	16.4	0.37
mpond				0.61	0.4	0.02	0.46	0	0.72	0.5	0.1	0.35	1.1	0.48	0.11	0	1.98	0.01	0.83	5.41	0.65	1.53	19.7	0.31

SOLUTIONS DESOL

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb
bos02	5.68	1.8		21.3	0.04	1	0.2	0			0.37	n	2.6	1.7	0	0	1.6	0.6	4.16	19	0.1	30	13	1.2
bos03	9.81	5		32.5	1.8	1.2	0.09	0	1.55	0.6	0.46	1.2	5.5	0.9	0	0	0.8	0.2	1.46	4.3	0.1	43	15	0.1
bos04	13.3	4.6	7.3	26	0.55	0.97	0.04	0.1	1.36	0.44	0.1	0.53	3	0	0	0	0	0	0.48	9	0	31	14	0
bos05	18.3	27.6	8	27	0	1.03	0.06	0	0.12	0.19	0.66	0.22	0.2	0.1	0	0	0.3	0	0.72	0.8	0.1	35	2.7	0.3
bos06	19.6	7.8	8.2	32.6	0	1.2	0	0	0.25	0.2	0.1	0.25	1.9	0.1	0	0	0.3	0	0.42	0.4	0	45	20	0.4
bos07	22.8	3.75	8	34.4	1.1	1.26	0.04	0	3.89	1.14	0.17	0.77	1.8	0.6	0	0	0.3	0.1	3.9	3.9	0	47	19	0
med				29.8	0.3	1.12	0.05	0	1.36	0.44	0.27	0.53	2.25	0.35	0	0	0.3	0.05	1.09	4.1	0.05	39	14.5	0.2
moy				29	0.58	1.11	0.07	0.02	1.43	0.51	0.31	0.59	2.5	0.57	0	0	0.55	0.15	1.86	6.23	0.05	38.5	14	0.33
mpond				28.7	0.31	1.08	0.06	0.01	0.67	0.32	0.46	0.38	1.45	0.26	0	0	0.37	0.05	1.08	2.71	0.07	37.7	9.19	0.28

JURA PRAIRIE: PLUIES ET NEIGES

ech	date	vol	pH	Ca	SI	Mg	K	Al	Cl	NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
jpn01	2.42	25		0.75	0	0.05	0.1	0	1.8	0.2	0.9	0.7	n	5	3	1	5	1	n	n	0	n	1	1
jpn03	3.16	22		1	0	0.05	0.5	0	2.9	0.2	1.3	0.4	n	21	0	7	10	2	4.8	42	1	n	3	1
jpa01	2.42	189		0.45	0.4	0	0	0	n	0.3	0.3	0.47	n	41	1	0	3	0	0.7	16	0	n	1	1
jpa02	2.61	92		0.35	0	0	0	0	0.7	0.2	0.1	1.3	n	5	0	1	2	0	0.7	30	0	n	1	0
jpa03	3.16	80		0.4	0.3	0.05	0.05	0	1.9	0.2	1	0.4	n	6	0	1	3	0	0.7	32	0	n	2	0
jpa04	4.42	76		0.5	0.6	0	0.05	0	1	0.7	0.3	0.73	n	5	1	0	6	7	0.7	18	0	n	3	2
jpa05	5.13	59		0.45	0	0	0	0	0.5	0.5	0.2	0.67	n	4	0	2	3	0	0.8	9	0	n	1	2
jpa06	5.55	38		0.4	0.8	0.05	0.1	0	0.5	0.8	0.1	1.4	n	6	1	14	6	1	2.4	32	1	n	2	6
jpa07	6.87	180		0.4	0.4	0	0.05	0	0.2	0.4	0.1	0.53	n	3	0	0	2	0	0.6	9	1	n	1	2
jpa08	9.42	74		0.85	0.8	0.05	0.5	0	0.6	0.6	0.2	0.77	n	9	1	3	11	1	8.7	68	2	n	2	2
jpa09	9.87	92		0.35	0.5	0.05	0.1	0	0.4	0.3	0.1	0.33	n	10	0	13	4	0	5	20	1	n	1	2
jpa10	10.7	61		0.65	0.8	0	0.05	0	0.3	0.4	0.2	0.4	n	9	0	9	7	1	9.9	30	0	n	2	16
jpn12	11.9	35	6.4	0	0	0	0	n	1.75	0.5	0	0.21	0.23	0	0	n	2	0	1.2	16	0	6	0	1
jpn13	13.3	75	6	0	0	0	0	n	0	0.1	0	0.05	0.05	n	0	n	1	0	0.9	12	0	0	0	0
jpn14	15	104	5.1	0.2	0	0	0.05	n	0.36	0.2	0	0.12	0.13	1	0	n	2	0	0.6	19	0	0	7	0
jpa11	11.2	113	5.4	0.1	0.26	0	0	n	0.23	0.16	0	0.13	0.06	3	0	n	2	0	4.1	39	0	0	0	4
jpa12	11.9	84	6.4	0.2	0.4	0	0.1	n	0.46	0.52	0.2	0.18	0.1	3	0	n	2	0	3.3	45	0	0	1	9
jpa13	13.3	92	5.4	0.2	0.55	0	0.05	n	0.41	0.2	0	0.28	0.17	5	0	n	3	0	11.6	46	0	0	1	10
jpa14	15	30	4.9	0.1	1.2	0	0	n	0.33	0.6	0.5	0.5	0.5	13	0	n	4	1	14.1	61	0	0	1	44
jpa15	15.9	120	4.9	0.1	0.3	0	0	n	0.25	0.34	0.1	0.36	0.27	5	0	n	2	1	10.3	81	0	1	0	5
jpa16	17	76	4.7	0.3	0.5	0	0	n	0.51	0.7	0.1	0.54	0.43	4	1	2	7	0	9.1	31	0	1	1	13
jpa17	17.7	48	4.2	0.1	0.45	0	0	n	0.21	0.37	n	1	n	8	0	n	3	0	12.4	25.2	0	3	1	24
jpa18	18.4	65	6.3	0.41	0.99	0	0.33	0	0.31	0.28	0.08	0.4	n	6.7	0.4	3.5	0	0.5	8.04	12.7	0.6	0.9	0.9	1.5
jpa19	19.1	94	5.6	0.51	0.81	0	0.32	0.02	0.28	0.59	0.23	0.4	n	3.9	0.4	0.8	71	0.8	4.89	10.2	1.4	1.3	2.2	2.9
jpa20	20.3	120	6.4	0.61	1.35	0	0.33	0	0.38	0.27	0.06	0.55	n	3.6	0.7	0.3	0	0.3	3.57	12.5	1.1	1.1	1.3	2.1
jpa21	21.9	172	6.4	0.51	0.97	0	0.3	0	0.41	0.29	0.01	0.53	n	2.4	0.4	0	0	0.2	2.7	7.9	1.3	1	0.8	1.2
jpa22	22.3	105	6.2	0.5	0.34	0.06	0.4	0	0.13	0.1	0	0.14	n	0.5	0.1	0	4.1	0.2	0.98	4.9	0.5	1.7	0.9	0.5
med				0.4	0.4	0	0.05	0	0.41	0.3	0.1	0.4	0.17	5	0	2	3.1	0	3.44	22.6	0	1	1	2
moy				0.38	0.47	0.01	0.13	0	0.65	0.37	0.23	0.52	0.22	7.04	0.3	0.98	7.71	0.37	4.72	28.1	0.4	1.13	1.41	5.67
mpond				0.38	0.5	0.01	0.12	0	0.45	0.35	0.16	0.46	0.19	7.47	0.3	0.73	6.91	0.25	3.99	25.3	0.46	0.91	1.36	4.1

SOLUTIONS DESOL

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb	
jps01	2.42	2		30.2	2	0.15	0.15	0	1.3	0.3	0.5	2.2	n	26	2	1	94	6	3	4.3	17	1	n	32	0
jps04	4.42	0.6		19	5.3	0.1	0.05	0	1.2	0.4	0.6	0.83	n	16	2	0	0	0	1	4	10	0	n	25	0
jps07	6.87	0.25		23	16.5	0.1	0.05	0	1.1	1.2	0.6	0.63	n	29	4	0	0	0	1	1.6	2	0	n	106	0
jps08	9.42	0.2		32.8	24	0.3	0.4	0	1.3	2.2	1.1	1	n	35	2	0	0	1	1	8	1	1	n	73	0
jps09	9.87	1.55		10.3	4.4	0	0.25	0	0.6	0.5	0.5	0.67	n	9	1	0	10	2	0	4.5	3	0	n	10	0
jps10	10.7	0.44		18	3.5	0.05	0.15	0	0.5	0.6	0.6	0.6	n	9	0	0	20	2	1	9.9	8	1	n	38	0
jps11	11.2	0.65	7.8	13.9	3	0.16	0.2	0.2	0.61	0.4	0.4	0.37	0.16	5	0	0	0	1	0	6	12	0	8	21	0
jps12	11.9	0.32	7.1	10.9	2	0.13	0.2	0.3	0.49	0.2	0.4	0.21	0.13	4	0	4	0	1	5.48	17	0	7	36	1	
jps13	13.3	0.85	7.6	11.8	2.7	0.1	0.07	0.3	0.49	0.2	0.3	0.57	0.06	6	0	5	0	0	1.35	7	0	6	13	0	
jps14	15	0.44	7.4	10.2	1.6	0.1	0.1	0.3	0.46	0.26	0.3	0.5	0.13	4	0	7	0	0	1.36	10	0	5	30	1	
jps15	15.9	2	7.4	13.5	1.2	0.15	0.1	0.2	0.45	1.3	0.3	0.57	0.14	4	0	1	0	0	1.99	95	0	7	13	0	
jps16	17	0.51	7.4	12.9	3.5	0.1	0.2	0.3	0.47	0.7	0.4	0.4	0.18	7	0	11	3	1	3.14	47	0	6	10	0	
jps18	18.4	0.24	7.9	17.3	11.5	0.13	0.11	0.05	0.18	0.93	0.28	0.17	n	20	0.7	0.8	48	2.3	1.8	1.6	7.7	0.5	8.5	42	0.5
jps19	19.1	0.59	7.9	17.7	3.55	0.12	0.06	0.05	0.43	0.91	0.07	0.1	n	7	0.5	0.4	43	2.6	0.9	1.9	4.4	0.6	9	41	0.5
jps20	20.3	0.25	7.9	26.5	16.8	0.21	0.18	0.03	2.81	1.3	0.01	0.13	n	24	1	0.4	14	2	1.4	1.9	3.7	0.5	12	52	0.3
jps21	21.9	1.2	7.8	17	6.54	-0.15	0.12	0.04	1.04	0.37	0.16	0.41	n	11	0.5	0.3	26	1.4	1.1	1.1	2.3	0.6	8.5	23	0
jps22	22.3	0.85	8.1	29.1	1.73	0.22	0.13	0.03	0.17	0.19	0.31	0.14	n	4	0.1	0.3	16	1.3	1.6	0.8	2.4	0.5	12	21	0
med				17.3	3.5	0.13	0.13	0.04	0.5	0.5	0.4	0.5	0.14	9	0.5	0	10	1.3	1	1.99	7.7	0	8	30	0
moy				18.5	6.46	0.13	0.15	0.11	0.8	0.7	0.4	0.56	0.13	12.9	0.81	0.19	17.6	1.45	0.93	3.47	14.7	0.34	8.09	34.5	0.19
impond				18.2	4.07	0.12	0.14	0.1	0.75	0.61	0.38	0.75	0.13	11.5	0.74	0.24	24.2	1.83	0.95	3.19	22.9	0.34	7.92	25.2	0.1

JURA FORET: PLUIES ET NEIGES

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
jfn01	2.42	15		0.1	0	0.05	0.1	0	1.9	0.2	0.9	0.4	n	1	0	2	1	1	1.9	22	0	n	0	0
jfn03	3.16	19		0.5	0	0.05	1.8	0	n	0.2	2.7	0.6	n	1	n	9	4	3	7.1	26	3	n	2	1
jfa01	2.42	111		1.65	0	0.1	1.35	0	2.9	0.9	0.8	1.4	n	13	0	6	31	0	1.9	25	7	n	12	3
jfa02	2.61	95		0.15	0	0	0.1	0	2.6	3.8	0.1	0.2	n	2	0	4	2	0	0.8	18	2	n	2	0
jfa03	3.16	70		0.8	0	0.1	0.5	0	3.6	0.4	1.5	0.57	n	7	0	3	14	0	2	21	4	n	5	2
jfa04	4.42	50		2.2	0	0.35	0.85	0	1.6	1	0.8	2.3	n	3	0	5	46	0	1	28	4	n	9	2
jfa05	5.13	25		1.25	0	0.1	0.35	0	0.7	1.4	0.3	1.6	n	5	0	3	23	0	1.3	28	2	n	13	3
jfa06	5.55	15		1.75	0.3	0.3	0.45	0	0.7	1.4	0.3	2	n	8	1	77	35	1	3.5	39	7	n	9	6
jfa07	6.87	130		1.15	0	0.1	3.9	0	0.7	0.2	0.5	1.27	n	21	1	6	19	1	1.3	27	32	n	14	3
jfa08	9.42	33		1.95	0.4	0.25	1.75	0	1.6	1.8	0.6	1.2	n	18	0	6	29	1	4.7	22	11	n	11	2
jfa09	9.87	49		1.35	0	0.1	1.4	0	0.7	1	0.4	0.6	n	19	0	5	26	0	1.9	14	7	n	7	2
jfa10	10.7	33		1.15	0.3	0.1	3.4	0	1.4	0.7	0.6	0.77	n	14	0	11	23	1	1.3	25	13	n	10	1
jfn12	11.9	18	6.5	0.1	0	0	0	n	0.29	0.36	0	0.17	0.12	1	0	n	1	0	1.2	17	9	0	0	0
jfa11	11.2	56	5	0.3	0	0.07	1.1	n	0.84	0.2	0.2	0.43	0.08	5	0	n	14	0	1	11	6	1	4	1
jfa12	11.9	36	6.2	0.45	0.1	0.07	1.1	n	0.86	0.25	0.3	0.52	0.07	3	0	n	17	0	0.8	26	6	2	5	2
jfa13	13.3	47	4.8	1	0.2	0.16	1.2	n	0.99	0.33	0.5	1.52	0.12	4	1	n	36	2	1.7	38	7	3	5	3
jfa14	15	5	4.6	1.25	0.15	0.2	1.2	n	1.63	0.85	0.9	2.17	0.52	5	1	n	42	1	2.1	57	7	3	15	2
jfa15	15.9	73	4.4	0.8	0.1	0.1	0.8	n	0.53	0.96	0.1	1.03	0.25	3	0	n	24	1	0.9	18	4	3	3	2
jfa16	17	32	4.3	2	0.22	0.26	1	n	1.3	1.58	0.3	1.81	0.6	5	1	n	52	1	1.5	58	4	5	7	4
jfa17	17.7	28	4	1.7	0.1	0.2	1	n	0.65	3.57	n	2.41	n	7	0	n	43	0	1.1	23.2	3	4	8	3
jfa18	18.4	29	4.6	2.09	0.26	0.34	2.52	0	0.84	1.28	0.33	1.03	n	9.1	0.9	18.9	45.3	1	4.79	20	13.8	4	8.1	4.9
jfa19	19.1	51	5.6	0.81	0.14	0.13	2.72	0	0.73	0.84	0.41	0.54	n	8.5	0.6	4.7	15.7	0.8	4.05	7.2	16.9	1.4	7.5	1.4
jfa20	20.3	61	5.6	1.21	0.14	0.12	1.45	0	0.46	0.61	0.17	0.81	n	6.8	0.4	0	12.9	0.4	1.27	7.5	10.6	2.9	7.2	0.8
jfa21	21.9	98	5.5	1.25	0.15	0.11	1.5	0	0.48	0.91	0.15	0.8	n	9.7	0.6	2.1	12.4	0.4	1.13	9.3	8.4	2.2	6.4	1.1
jfa22	22.3	69	5.4	0.4	0.1	0	0.79	0	0.24	0.14	0.1	0.16	n	5.7	0.2	0	6.1	0.2	1.28	3.1	3.4	0.8	3.6	0.4
med				1.15	0.1	0.1	1.1	0	0.84	0.85	0.37	0.81	0.12	6.8	1	5	23	0.4	1.3	22	7	2.9	7	2
moy				1.09	0.11	0.13	1.29	0	1.18	1	0.54	1.05	0.25	7.95	0.67	9.57	23	0.63	2.06	23.6	7.64	2.48	6.95	2.02
mpond				1.07	0.08	0.12	1.46	0	1.26	1	0.46	0.96	0.21	8.92	0.62	5.79	20.9	0.51	1.72	20.4	9.22	2.34	7.2	1.91

JURA FORET: SOLUTIONS DE SOL

ech	date	vol	pH	Ca	SI	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb	
jfs01	2.42	1		55.4	4.4	0.75	0.15	0	4	3.1	0.8	2.8	n	42	6	1	25	3	2	2.2	7	0	n	37	0
jfs02	2.61	3.3		33	0.9	0.35	0.05	0	1.1	10.7	0.5	1.3	n	1	1	0	23	1	1	1.3	2	0	n	6	0
jfs03	3.16	1.6		41.3	1.2	0.55	0.05	0	3.3	4.6	0.5	1.1	n	4	1	0	19	0	1	0.7	1	0	n	7	0
jfs04	4.42	0.74		33.9	2.9	0.6	0.15	0	3.3	1	0.7	0.97	n	11	1	0	0	0	1	1.6	7	0	n	15	0
jfs05	5.13	0.25		56.6	3.7	0.75	0.15	0	2.1	2.5	0.7	1.3	n	12	1	0	60	2	2	1.3	1	1	n	18	0
jfs07	6.87	0.92		68.1	5.4	0.85	0.1	0	2.1	3.5	0.8	1.97	n	8	1	0	3	0	1	1.6	0	0	n	21	0
jfs08	9.42	0.2		63.1	22.5	0.85	1.25	0	2.9	3.2	1.1	1.9	n	39	3	0	5	2	3	7.3	18	12	n	80	0
jfs09	9.87	0.25		53.1	6.7	0.55	0.15	0	3.6	6.6	0.8	1.7	n	16	1	0	23	0	2	2.9	0	0	n	23	0
jfs10	10.7	0.25		47.1	4.5	0.55	0.1	0	2.5	3	0.6	1.57	n	11	1	0	11	0	2	8.1	1	1	n	39	0
jfs11	11.2	0.65	8.2	45.9	3	0.6	0.1	0.2	2.95	2	0.6	1.37	n	8	0	0	0	0	0	2.12	6	0	19	16	0
jfs12	11.9	0.34	7.1	43.9	2.3	0.6	0.2	0.2	2	1.09	0.7	0.97	n	5	0	0	0	0	8.22	16	0	19	29	0	
jfs13	13.3	5.8	7.8	36.9	0.7	0.5	0.05	0.2	0.9	0.4	0.4	0.93	0.01	6	0	0	2	0	0.61	4	0	16	4	0	
jfs14	15	2	8.3	18.6	1.3	0.5	0.1	0.2	0.9	1.28	0.4	0.53	0.1	4	0	0	0	0	2.9	7	0	10	11	4	
jfs15	15.9	0.76	7.9	48.8	2.3	0.6	0.05	0.3	1.3	1.56	0.4	0.88	0.04	5	0	0	2	0	5.8	18	0	20	3	0	
jfs16	17	0.64	7.8	45.9	2.2	0.6	0.15	0.3	1	1.77	0.5	0.83	0.1	6	0	0	0	1	1.88	10	0	19	6	0	
jfs18	18.4	0.07	8.1	51.5	13.8	0.51	0.18	0.01	n	n	0.57		n	20	0.6	0.2	3	0.8	0.7	0.7	0.1	0.1	19	51	0.4
jfs19	19.1	0.58	8.2	65	5.1	0.7	0.09	0.01	0.95	0.71	0.48	1.35	n	6.4	0.2	0.1	7	0	0.8	0.6	0	0.1	25	21	0
jfs20	20.3	0.1		45	17	0.54	0.13	0	0.67	1.65	0.45	0.83	n	21	1.4	0	0	0	0.1	0.7	1.1	n	17	109	0.2
jfs21	21.9	1.3	8.2	32.7	5.14	0.43	0.17	0.02	0.86	0.89	0.23	1.02	n	11	0.4	2.7	24	0	0.7	0.5	0	n	12	20	0
jfs22	22.3	0.75	8.3	46.4	2.14	0.59	0.09	0.02	1.11	0.18	0.24	0.7	n	5	0.2	0.2	14	0	0.8	0.6	17	8.1	17	12	0.7
med				46.2	3.35	0.6	0.12	0.01	2	1.77	0.54	1.1	0.1	8	0.8	0	4	0	0.9	1.6	3	0	19	19	0
moy				46.6	5.36	0.6	0.17	0.07	1.98	2.62	0.57	1.26	0.07	12.1	0.94	0.21	11.1	0.44	0.96	2.58	5.81	1.24	17.5	26.4	0.27
impond				39.8	2.38	0.53	0.1	0.1	1.57	2.99	0.49	1.14	0.02	7.78	0.69	0.22	10.1	0.34	0.62	1.65	4.84	0.45	15.8	12.4	0.4

## LUTRY: COMPOSITION DES PLUIES

ech	date	vol	pH	Ca	SI	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb	
lub22	15.9	69	4.5	0.2	0.1	0	0.1	n	0.41	0.4	0.2	0.37	0.34	8	0	0	n	9	0	1.7	19.4	0	1	1	2
lub23	16.3	7		2	0.45	0.1	0.2	n	1.23	0.8	0.1	1.09	0.74	6	1	0	n	26	0	2.1	85.9	0	5	3	6
lub24	16.8	16	6	3.7	0.6	0.2	0.4	n	0.96	2.2	0.7	1.69	1.81	10	2	0	n	30	0	3.6	34	1	9	3	2
lub25	17.3	35	4.7	0.7	0.27	0.05	0.1	n	0.21	0.89	n	0.84	0.83	6	1	0	n	12	0	1.6	22.6	0	2	2	6
lub26	17.5	56	3.7	0.4	0.18	0	0.1	n	0.08	0.85	n	1.71	1.06	94	1	0	n	5	0	1	15.2	0	4	2	8
lub27	18.4	114	6.5	1.38	0.36	0	0.03	0	0.27	0.44	0	1.18	n	1.7	0.3	0.2	0	8.5	0.6	0.82	7.3	0.2	2.5	1.1	0.6
lub29	19.8	92		0.72	0.79	0	0.17	0	0.75	0.33	0.03	0.54	n	3.6	0.8	0.2	58	19.7	2.2	3.95	45.3	0.5	2	3	1.4
lub30	20.3	71	4.7	0.34	0.53	0	0	0	0.19	0.57	0.02	0.44	n	1.9	0.2	0.2	18	7.3	0.5	5.87	8.2	0	1	1.3	1.8
lub31	21.9	149	4.7	0.7	0.7	0	0.15	0	0.25	0.22	0	0.52	n	2.3	0.3	0.1	16.2	9.3	0.8	1.81	23.8	0.2	1.8	3	1.5
lub32	22.3	77	4.9	0.24	0.3	0	0	0	0.1	0.13	0	0.21	n	1	0.2	0	2.2	4.2	0.5	0.68	4.7	0	0.9	1.2	0.6
lub33	23	74	4.8	0.39	0.41	0	0.03	0	n	n	0.12	n	n	1.4	0.3	0	0	8.8	0.1	0.68	9.7	0	1	1.5	1
med				0.7	0.41	0	0.1	0	0.26	0.51	0.03	0.69	0.83	3.6	0.3	0	9.2	9	0.1	1.7	19.4	0	2	2	1.8
moy			4.45	0.98	0.43	0.03	0.12	0	0.45	0.68	0.13	0.86	0.96	12.4	0.65	0.06	15.7	12.7	0.43	2.16	25.1	0.17	2.75	2.01	2.81
mpond		760		0.7	0.46	0.01	0.09	0	0.32	0.45	0.06	0.72	0.8	9.75	0.44	0.09	15.9	10.1	0.62	2.04	18.9	0.15	1.97	1.93	2.02



LUTRY: PLUVIO - LESSIVATS (SOUS COUVERT)

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb
lua01	2.61	93		0.35	0	0.05	0.05	0	0.4	0.4	0.2	0.6	n	4	0	12	21	1	1.6	48	1	n	1	2
lua03	3.16	52		1.1	0	0.1	0.35	0	3	1	1.3	1.63	n	8	1	13	105	1	1.8	36	3	n	4	4
lua04	3.52	1		3.35	0.4	0.25	0.4	0	2.8	1.2	1.6	2.1	n	12	2	11	76	2	2.4	78	2	n	6	3
lua05	4.16	18		8.1	0.3	1	1.35	0.3	4.2	5.2	1.6	7.2	n	12	5	52	547	5	9.6	138	7	n	22	15
lua06	4.39	32		2.95	0	0.4	0.95	0	1.6	3.1	0.6	4.8	n	16	2	26	274	2	4.7	76	6	n	10	10
lua07	4.58	42		1.35	0	0.1	0.45	0	0.6	1.2	0.3	2.3	n	6	1	12	111	1	2.6	32	3	n	5	7
lua08	5.06	n		1.9	0	0.45	4.1	0	1.9	3	0.4	2.83	n	19	2	44	140	2	11.2	55	23	n	4	5
lua09	5.52	17		1.4	0	0.1	3.2	0	2.1	1.7	0.3	1.73	n	17	1	21	76	1	9.5	40	16	n	14	7
lua11	6.42	54		0.4	0	0	0.95	0	0.5	0.3	0.1	0.73	n	8	1	8	22	0	2.1	12	6	n	1	5
lua12	6.68	45		1	0	0.05	1.8	0	0.8	0.9	0.2	2	n	10	1	12	68	1	3.1	24	11	n	4	7
lua13	9.42	18		0.35	0	0.05	1.1	0	0.8	0.6	0.1	1	n	9	1	8	31	0	3.6	13	6	n	2	3
lua14	9.87	103		0.4	0	0	0.5	0	0.5	0.8	0.1	0.6	n	11	1	8	22	0	1.9	11	4	n	1	2
lua15	10.5	n		0.6	0	0.05	0.8	0	0.5	0.9	0.1	0.73	n	9	1	8	38	0	1.6	18	5	n	5	2
lua16	11	107		1.45	0	0.3	1.55	0	1.5	1.7	0.4	1.97	n	12	1	7	149	1	3.1	69	9	n	5	3
lua17	11.5	60	4.6	0.8	0.1	0.17	0.9	n	0.84	0.5	0	1.35	0.41	9	0	n	142	1	3.6	32	5	2	2	2
lua18	12.6	46	5.5	0.4	0.1	0	0.3	n	0.6	0.45	0.1	0.45	0.37	4	0	n	44	0	9.7	33.9	1	1	2	3
lua19	13.3	156	4.6	0.6	0.1	0.1	0.7	n	0.78	0.34	0.1	1.24	0.22	9	0	n	130	0	1.4	18.8	3	4	2	3
lua20	14.7	48	4.5	1.4	0.1	0.2	0.4	n	0.97	1.38	0.2	1.58	1.16	6	1	n	228	0	6.9	41.5	1	5	n	6
lua21	15.6	29	4	4.4	0.2	0.7	2.2	n	1.95	3.84	0.5	5.4	1.94	17	2	n	862	2	3.7	84	11	12	12	16
lua22	15.9	55	4.1	1.8	0.1	0.3	1.1	n	0.89	2.03	0	3.06	1.19	10	1	n	299	0	3.8	41.9	5	6	7	6
lua23	16.3	4	4.2	2.8	0.3	0.4	1.9	n	1.51	3.36	0.1	4.57	1.78	16	2	n	460	1	2.8	62.3	9	8	8	8
lua24	16.8	6	4.9	2.3	0.27	0.3	1.7	n	2.28	4	0.5	2.82	3.28	11	2	n	233	0	2.5	31.9	7	8	2	4
lua25	17.3	23	4.1	3.2	0.16	0.4	1.96	n	1.94	4.66	n	3.93	3.38	15	2	n	401	1	3.6	53.9	10	8	10	9
lua26	17.5	39	3.5	2	0.12	0.25	1.4	n	0.98	2.51	n	3.53	1.84	13	2	n	250	0	2.4	51	6	5	38	9
lua27	18.4	91	4.5	0.94	0.07	0.04	0.82	0.02	0.5	1.11	0.13	1.2	n	6.7	0.9	9.8	79	0.4	1.78	23	5.3	1.9	2.6	3.5
lua29	19.8	21		1.96	0.27	0.24	2.84	0.04	2.05	2.44	0.31	1.33	n	12.6	1.3	13.2	197	1.7	8.61	32	18.5	4.7	4.5	3.5
lua30	20.3	11		1.3	0.15	0.08	1.8	0.02	1.31	1.82	0.15	1.27	n	10	1.3	2.5	111	0.7	3.48	20.4	12.6	2.9	3.8	3.4
lua31	21.9	n		2.49	0.81	0.33	4.12	0.06	2.03	4.01	0.32	3.06	n	22	2.5	49.9	109	1	15.9	24	24	5.1	1.3	2.2
lua32	22.3	73	4.9	0.48	0.07	0	0.87	0.01	0.53	0.72	0.11	0.56	n	6.3	0.8	0	29	0.2	3.07	8	6.7	1.2	1.6	1.8
lua33	23	65	4.7	1.02		0.1	1.58	0	n	n	0.25		n	6.8	1	82	0	0	6.87	21.1	8.9	2.2	2.9	1.9
med				1.38	0.1	0.14	1.1	0	0.98	1.38	0.2	1.73	1.49	10	1	12	111	1	3.29	33	6	4.85	4	3.75
moy			4.21	1.75	0.12	0.22	1.4	0.02	1.39	1.9	0.36	2.26	1.56	10.9	1.33	16.7	178	0.87	4.63	41	7.87	4.81	6.33	5.24
impond		1288		1.18	0.06	0.15	0.95	0.01	1	1.23	0.24	1.71	0.92	9	0.87	9.78	137	0.56	3.33	34.9	5.4	3.69	4.64	4.35

LUTRY: COMPOSITION DES SOLUTIONS OBTENUES PAR LYSIMETRES MEMBRANES:

30 cm	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4	N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb
Im20	5.37	4.4	4.1	1.2	0.7	1.5	n	n	1.7	n	n	32	1	1	59	930	4	8.03	105	3	23	27	4
Im22	4.91	3.6	4.7	1	0.8	1.2	n	n	1.1	n	n	27	1	1	65	902	5	8.94	76	5	13	26	3
Im23		4	3.5	0.85	0.61	1	n	n	1	n	n	17	0	0	43	878	2	n	56	4	8	15	2
Im26		4.2	5.7	1.5	0.75	n	n	n	n	n	n	27	1	2	42	1120	6	1.04	102	2	13	36	1
Im27	4.68	5.03	4.4	1.2	1.2	0.8	3.59	0.85	0.82	3.69	n	32	1.1	2.1	522	930	5.6	0	98	5.7	13	47	1.4
Im28	4.71	4.33	5.2	0.91	0.51	0.71	3.12	0.54	0.73	3.8	n	36	0.5	1.6	49	658	4.3	1.4	74	1.9	12	37	0.6
Im29		4.2	8	0.73	0.51	0.61	n	n	0.87	n	n	42	0.4	2	56	452	4.6	2.5	66	1.7	9.3	26	1.4
Im30		2.9	9.1	0.64	0.34	0.53	n	n	0.74	n	n	48	0.2	1.7	63	505	4.2	2.1	60	1	7.7	26	1.2
med		4.2	4.95	0.96	0.66	0.8	3.36	0.7	0.87	3.75	n	32	0.75	1.65	57.5	990	4.45	2.1	75	2.5	12.5	26.5	1.4
moy	5	4.08	5.59	1	0.68	0.91	3.36	0.7	0.99	3.75	n	32.6	0.65	1.43	112	797	4.46	3.43	79.6	3.04	12.4	30	1.83

80 cm	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4	N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb
Im15		8.05	8.6	1.65	1.15	n	n	n	3.7	n	n	129	2	1	46	578	8	n	148	8	n	56	1
Im16	4.97	3.65	7.5	0.8	0.15	0.5	3	0.1	0.8	n	n	19	1	0	2	329	4	n	19	2	n	63	0
Im16		2	3.1	0.8	0.4	0.3	2.56	0	0.9	n	0.22	25	0	0	7	414	4	4.95	48	3	11	63	1
Im19		3.1	5.6	1.3	1.1	0.8	4.96	0	1.6	n	0.41	32	1	0	7	1231	8	6.75	79	6	13	58	1
Im21		1.8	3.7	0.9	1.5	0.8	n	n	6.3	n	n	80	1	1	318	1377	9	65.3	160	6	10	36	6
Im22	6.7	3.3	2.5	1.3	1.4	0.6	3.55	0	5.9	n	0.45	70	1	0	13	3428	7	12.8	149	6	14	55	2
Im23	5	3.5	3	1.4	1.4	0.7	2.49	0.16	2.1	n	0.63	36	0	0	46	5248	7	5.06	104	7	13	65	1
Im24	5.5	2.3	1.9	0.9	1.3	0.4	2.42	0	1.3	n	0.28	43	0	0	241	6596	5	8.64	62	5	9	40	0
Im26	5.97	1.4	3.7	0.6	0.9	n	1.88	0.15	n	n	0.27	27	0	0	143	3641	4	0.25	49	4	8	34	3
Im27		1.3	2.2	0.43	0.62	0.21	1.98	0.12	0.92	4.22	n	22	0.2	0.3	559	3280	4.2	2.9	33	4.5	5.5	39	0
Im28		1.38	2.8	0.49	0.6	0.18	n	n	0.94	n	n	23	0.1	0.3	593	3140	4	1.3	36	4.1	6.3	42	0.3
Im29		1.11	3.3	0.26	0.74	0.01	n	n	1	n	n	52	0.1	0.1	514	3698	2.1	1.1	22	2.2	3.9	22	0.4
Im30	5.47	1	3.5	0.27	0.47	0.06	1.27	0.2	0.89	3.24	n	27	0	0.2	481	2789	3.7	2.7	42	2.2	5	37	0.2
med		2	3.3	0.8	0.9	0.4	2.49	0.1	1.15	3.73	0.35	32	0.1	0	143	3140	4.2	4.95	49	4.5	9	42	1
moy	5.2	2.61	3.95	0.85	0.9	0.42	2.68	0.08	2.2	3.73	0.38	45	0.49	0.22	229	2750	5.39	10.2	73.2	4.62	8.97	46.9	1.22

LUTRY: COMPOSITION DES SOLUTIONS DE BOUGIES POREUSES CERAMIQUE

30 cm date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb			
ics10	6.23	52	7.1	5	7.9	2.7	0.4	0	3.2	0.4	1.6	n	22	2	1	19	316	5	n	481	2	n	6	1		
ics11	6.42	29	7.05	4.8	7.7	3.55	0.15	0	2	0.3	1.2	n	26	3	0	11	232	3	n	375	1	n	5	1		
ics12	6.68	18	7.21	3.35	10.8	3.05	0.1	0	1.7	0.2	1	n	23	2	1	9	251	2	n	281	1	n	5	0		
ics14	9.87	89	7.07	2.35	2.5	2.5	0.1	0	1.5	0.2	0.9	n	14	2	1	10	115	1	n	122	1	n	6	0		
ics15	10.5	31	6.53	1.35	2.6	1.4	0.05	0	0.4	0	0.2	0.6	n	5	1	0	7	45	1	n	39	0	n	2	0	
ics16	11	90	6.55	2.1	7.5	1.95	0.05	0	1.5	0.06	0.7	2.73	n	12	1	1	13	146	3	n	90	0	n	8	1	
ics19	13.3	130	5.3	1.3	1.4	1.6	0.5	0.2	1.19	0	0.9	0.27	n	16	1	0	20	115	2	11.4	94	1	n	7	2	
ics20	14.7	73.3	5.37	1.5	0.95	1.3	0.3	0.2	1	0.17	0.8	2.5	0.21	n	11	1	0	18	89	1	4.44	63	0	n	8	1
ics21	15.6	81.8		1.3	4.2	1.4	0.1	0.3	n	n	0.6	n	6	0	0	22	67	0	1.8	50	0	n	7	0		
ics23	16.3	43.6		2.2	5.7	1.2	0.2	0.3	n	n	0.9	n	10	1	0	38	126	1	23	51	0	n	10	2		
ics24	16.8	-4.8		1.8	5.7	1.5	0.25	0.4	n	n	0.8	n	9	1	0	42	112	1	14.1	69	0	n	11	9	2	
ics26	17.5	29.7	5.22	1.4	5	1.4	0.3	n	0.83	0.38	n	2.37	0.11	n	7	1	0	17	55	1	5.52	51	0	n	8	0
ics27	18.4	41.3	4.68	1.9	5.8	2.07	0.29	0.07	n	n	0.62	n	12	1.1	0.6	19	45	1.2	3	62	0.8	11	13	0		
ics30	20.3	-2.3	5.83	2.06	9.8	1.61	0.22	0.07	0.41	0.21	0.9	2.82	n	14	0.8	0.4	23	51	1.7	3	62	0.8	11	16	0.2	
ics31	21.9	2.29		2.3	10.3	1.46	0.19	0.06	n	n	1	n	17	0.6	0.5	15	73	1.5	2.2	58	0.9	12	16	0.3		
ics33	23		5.53	2.11	7.6	1.43	0.26	0.09	n	n	0.82	n	11	0.5	0.3	20	37	1.7	2.6	59	0.7	11	16	0.4		
med			2.08	5.75	1.55	0.21	0.07	1.35	0.2	0.9	2.5	0.21	12	1	0.15	18.5	101	1.35	3.72	62.5	0.75	11	8	0.35		
moy			5.46	2.3	5.97	1.88	0.22	0.11	1.37	0.19	0.86	2.2	0.2	13.4	1.19	0.36	18.9	117	1.69	7.11	125	0.58	10.3	8.88	0.68	
ripond			2.12	4.31	1.88	0.24	0.11	1.45	0.15	0.85	0.73	0.08	13.1	1.19	0.39	17.5	125	1.73	8.09	124	0.57	9.34	7.28	0.83		

80 cm date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	N-NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ba	Pb		
lep10	6.23	41	7.07	7.1	7.3	1.75	0.15	0	2.7	0.1	1.5	n	12	2	0	4	194	3	n	585	1	n	17	0	
lep11	6.42	35	7.12	5.9	6.5	1.75	0.15	0	3.2	0.2	1.6	n	14	2	0	253	187	3	n	421	0	n	12	0	
lep12	6.68	17	6.9	5.55	6	1.65	0.15	0	2.6	0.2	1.5	n	12	2	0	308	226	2	n	356	1	n	15	0	
lep14	9.87	80	6	3.25	1.2	1.15	0.4	0	1.8	0.3	0.7	n	17	2	0	17	204	2	n	114	1	n	17	0	
lep15	10.5	33	6.05	3.55	1.5	1.1	0.15	0	1.3	0.2	0.8	n	15	1	0	9	211	5	n	134	1	n	22	1	
lep16	11	74	6.86	3.7	8.6	1	0.1	8.6	1	0.2	0.7	2.87	n	11	1	0	8	125	2	n	116	0	n	23	5
lep19	13.3	96	7.1	3.9	1.5	1.6	0.35	0.2	1	0	1.2	0.14	11	1	0	2	189	2	4.02	110	1	28	27	0	
lep20	14.7	120	6.5	1.7	0.6	0.9	0.3	0.3	1.1	0.1	0.6	2.43	0.29	7	1.1	0	4	69	1	3.38	44	0	11	19	1
lep21	15.6	72.2		1.6	3.8	1	0.4	0.5	n	n	1.1	n	8	0	0	2	148	3	5.15	73	0	12	23	1	
lep22	15.9	28		2.2	1.7	1.2	0.25	0.4	0.95	0	1	0.07	8	1	0	2	135	2	2.2	77	0	14	26	1	
lep23	16.3	51.2	4.53	1.7	4.1	1	0.2	0.4	0.95	0.25	1	3.4	0.05	7	0	0	5	146	2	1.02	69	0	13	25	0
lep24	16.8	6.62	4.62	1.6	3.8	0.9	0.2	0.5	1	0.17	1	3.47	0.05	6	0	0	0	128	2	1.56	70	5	12	26	0
lep26	17.5	26.1	4.07	2	5	1.3	0.25	n	1	1.65	n	3.47	0.02	9	0	0	0	1142	2	8.97	73	0	13	27	0
lep27	18.4	30	4.99	3	3.7	1.78	0.98	0.14	0.99	0.91	0.89	3.7	n	17	0.9	0.3	1.6	0.3	3.2	0.8	84	4	17	53	0
lep28	19.1	38		3.22	4.3	1.9	1.03	0.09	n	n	1	n	24	1	0.2	5	323	4.3	104	2.8	17	51	0		
lep29	19.8	(-8)	5.36	3.24	6.1	1.65	0.73	0.15	0.82	0.33	1.03	3.67	n	20	1	0.2	9.7	184	3.8	5.8	95	2.3	18	51	6.4
lep30	20.3	1.32		2.8	4.2	1.5	0.85	0.08	1.09	0.62	0.83	3.28	n	19	1	0.2	0	159	2.8	1.3	63	2.1	15	56	0
lep31	21.9	11.6	4.84	2.6	2.3	1.31	2.1	0.2	1.34	1.36	0.67	2.62	n	22	1.3	0.2	9.5	219	3	1.9	63	7	14	59	0.3
lep33	23		5	2.37	5.2	1	0.67	0.17	n	n	0.73	n	17	0.8	0.2	9.7	121	4.1	8.8	74	1.5	12	43	1.6	
med			3	4.1	1.3	0.3	0.16	1.05	0.2	1	3.4	0.06	12	1	0	5	184	2.8	2.79	84	1	14	26	0	
moy			4.92	3.21	4.07	1.34	0.5	0.65	1.43	0.41	0.99	3.21	0.1	13.5	1	0.07	34.2	216	2.75	3.74	143	1.56	15.1	31.2	0.91
ripond			3.15	3.44	1.27	0.36	1.02	1.4	0.27	0.92	1.23	0.07	11.7	1.02	0.03	23.6	190	2.35	3.26	136	0.8	16	24.8	0.82	

LA SARVE: COMPOSITION DES PLUIES ET NEIGES

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
san01	2.74	416		0.45	0	0	0.1	0	1.3	0.2	0.4	0.23	n	0	0	7	3	1	6.9	73	0	n	1	1
san02	4.84	t 450		3.4	0	0.05	0.1	0	0.6	0.7	0.3	0.23	n	0	0	1	2	1	2.6	n	0	n	2	1
san03	5.23	t 310		0.45	0	0	0.1	0	0.4	0.1	0.2	0.13	n	0	0	24	22	1	5.8	28	0	n	2	1
saa03	5.23	n		0.95	0.5	0.8	0.15	0	0.9	0.6	0.9	0.87	n	2	1	20	12	1	2.9	n	0	n	8	8
saa05	8.03	414		0.65	0.3	0	0.2	0	0.4	0.2	0.1	0.47	n	3	0	2	3	0	0.8	15	0	n	22	1
saa06	10.3	250		3.15	0.4	0.3	1.9	0	0.6	0.3	0.2	1	n	4	1	5	3	1	2.5	30	2	n	9	1
san07	13.6	t 305	4.6	0.1	0	0	0	n	0.31	0.2	0	0.14	0.03	3	0	n	1	0	0.3	21.5	0	1	0	0
saa07	13.6	21	6.9	3.5	0.6	0.14	0.4	n	0.74	0.37	0	0.6	2.15	4	0	n	0	0	1.1	35	n	8	36	0
san08	14.8	t 260	5.2	0	0	0	0	n	0.37	0.15	0	0.17	0.04	1	0	n	1	0	0.8	16.5	0	1	0	0
san09	17.8	t 82	5.9	0.2	0	0	0	n	0.19	0.04	n	0.03	n	2	0	n	2	n	0.1	12.4	0	2	0	0
saa09	17.8	n		1.4	1.3	0.1	0.3	n	0.94	0.29	n	0.33	n	10	0	n	14	0	2.5	55	0	5	44	0
saa10	18.2	55	6.8	1.54	0.5	0	0.67	0	0.32	0.51	0.03	2.49	n	1.6	0.3	0	4.6	0	0.53	5.4	0.3	2.7	4.3	0
saa11	20.1	284	6.9	1.6	0.24	0	0.68	0	0.42	0.42	0.03	5.7	n	1	0.3	0	2.5	0	3.03	1.5	0.3	2.7	15.4	0
saa12	23	147	7.1	2.34	0.41	0.1	2.9	0	n	n	1	n	n	2.1	0.8	0	1	0	n	4.3	2.2	5.2	20.9	0
med				1.18	0.27	0	0.18	0	0.42	0.29	0.15	0.33	0.04	2.05	0	2	2.75	0	2.5	19	0	2.7	6.15	0
moy				1.41	0.3	0.11	0.54	0	0.58	0.31	0.26	0.95	0.74	4.05	0.53	6.56	5.08	0.38	2.3	24.8	0.37	3.45	11.8	0.93

COMPOSITION DES SOLUTIONS DE SOL

ech	date	vol	pH	Ca	Si	Mg	K	Al	Cl	NO3	Na	S-SO4 N-NH4	B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
sas04	5.74	6.3		25.5	0.9	0.4	0.1	0	0.3	0.3	0.2	0.4	n	3	0	0	0	1	2.2	3	0	n	2	2
sas05	8.03	1.6		33.5	2.2	0.5	0.1	0	0.6	0.3	0.3	0.4	n	5	0	0	0	2	2.7	1	0	n	3	3
sas06	10.3	0.35		41.5	8	0.55	0.2	0	2.9	1.8	0.7	1.4	n	13	1	0	0	1	3.3	3	0	n	2	0
sas07	13.6	0.67	7.4	29.7	1	0.5	0.36	0.2	0.65	0.94	0.4	0.57	0.57	7	0	0	0	0	2.99	61	0	29	2	5
sas09	17.8	1.3	7.3	25.7	2.7	0.7	0.2	n	0.46	0.9	n	0.43	n	8	0	1	1	0	1.05	11	0	25	1	1
sas10	18.2	0.9	7.9	21	0	0.39	0.02	0	0.7	0.3	0.02	0.31	n	1.1	0	0	0.7	0.4	1.65	2.1	0	22	1.4	1.2
sas11	20.1	0.44	8.2	33.7	2.2	0.68	0.12	0	0.5	0.6	0.06	0.23	n	7.4	0.1	0	0.7	0.7	3.52	3.2	0	37	4.7	0.8
sas12	23	0.04		50.8	8	2	2.5	0	n	n	1.9	n	n	34	0.9	0.8	12	2.6	11.6	13	1.3	75	14	0.2
med				31.6	2.2	0.53	0.16	0	0.6	0.6	0.3	0.4	0.57	7.2	0	0	0.35	0.85	2.85	3.1	0	29	2	1.1
moy				32.7	3.13	0.72	0.45	0.03	0.87	0.73	0.51	0.54	0.57	9.81	0.25	0.1	1.8	0.96	3.63	12.2	0.16	37.6	3.76	1.65
mpond				27.4	1.51	0.47	0.13	0.01	0.5	0.46	0.23	0.43	0.55	4.5	0.04	0	0.11	0.23	2.26	6.94	0	27.2	2.12	2.03

COMPOSITION MOYENNE DES EAUX DE SOURCE

Majeurs en ppm		Ca	Si	Mg	K	Cl	NO3	Na	SO4	HCO3
ARG	12.59	3.415	0.603	1.047	0.16	0.927	1.633	8.523	32.9	
JUR	63.55	0.69	3.34	0.31	1.5	2.06	0.605	3.19	207	
LRY	44.45	5.73	4.92	0.365	1.715	3.61	2.31	13.25	152	
SAR	53.6	1.33	8.905	0.175	0.5	0.735	0.715	57.3	129	
MOS	37.5	0.84	2.7	0.35	0.15	0.5	0.21	4.61	117	
BOR	50.3	0.65	5.62	0.22	0	2.29	0.21	46.6	113	

Traces en ppb		B	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb	U
ARG	12.23	0.39	0	0	0.05	0	0.03	0.12	0	0.5	19.99	0.685	0	9.035	
JUR	2.25	0.31	0.02	3.59	0.31	0.69	0.13	0.77	2.8	0.67	66.5	2.72	0.6	0.25	
LRY	7.28	0.96	4.16	0.71	0.4	0.83	0.17	1.08	2.29	0.47	116	6.62	0	0.18	
SAR	2.61	0.04	1.66	18.5	0.15	2.29	0.1	0.71	3.2	0.27	424	10.8	0	0.48	
MOS	3.2	0.28	0	2.16	0.18	0	0.08	0	0	0.38	108	42.3	0	0.08	
BOR	1.72	0.19	0	6.06	0.1	0.05	0.07	0.3	0	0.13	347	16.2	0.94	0.43	

## **Annexe 4 : Caractéristiques chimiques des sols étudiés.**

Les pages suivantes présentent les résultats des analyses totales, des extractions Tamm et Acétate-EDTA effectuées sur les sols.

Ceux-ci sont repérés par leur initiales: Mo: profil des mousses, Bo: Les Bornells, Jp: Sol du Jura sous prairie et Jf sous forêt, Sa: sol de la Sarve, Lu: sol de Lutry, Ar: sol d'Argentières.

Ces deux lettres sont suivies de la profondeur de prélèvement en cm. A Argentières ce sont les horizons qui sont considérés. Le terme R.M signifie Roche-mère.

Les méthodes sont décrites dans le texte.

## ELEMENTS TOTAUX EN POUR MILLE POUR LES MAJEURS ET PPM POUR LES TRACES.

	%cdr	Al	Fe	Si	Mg	Mn	Ti	Ca	K	Na	V	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Ba	Pb	Zr	S	Ce	Nd	La	Y
mo5	79.4	49.9	24.9	287	6.6	0.52	2.16	3.42	14.3	8.74	87	54	6	4	1	56	9	113	36	114	28	144	314	33	10	21	7
mo15	93.3	55.2	28.5	344	7.11	1.04	2.26	0.95	16.9	9.98	84	58	8	9	1	57	9	119	33	100	23	173	126	50	14	17	10
mo45	95.8	50.3	25.2	365	6.58	0.73	2.15	0.94	14.7	7.67	73	58	10	6	1	46	8	101	27	172	13	185	77	55	18	18	15
mo85	97.7	42.6	22.4	383	6.79	0.57	1.7	0.71	15.8	6.7	62	58	20	6	1	53	7	84	20	122	12	169	49	68	21	20	16
bo10	61.7	72.4	33.9	165	13.3	1.05	3.48	19.5	16.5	2.14	128	72	30	17	28	506	8	96	65	1	97	107	708	91	37	54	18
bo20	65.3	73.7	36.4	175	14.3	1.1	3.77	23.9	15.6	2.1	140	76	32	18	27	519	9	105	76	1	102	122	714	96	41	43	20
bo30	67.6	76	37.1	176	15.3	1.06	3.92	33.7	16.7	2.13	138	78	32	16	25	503	9	104	82	1	96	119	693	88	41	48	20
bo40	69.8	76.7	37.3	177	15.5	1.12	3.98	45.6	16.3	2.3	144	82	34	16	26	516	11	111	100	1	100	130	714	85	36	45	22
boFM	67.1	2.77	1.66	6.84	8.07	0	0	454	0.26	0	5	8	1	12	1	39	1	10	588	78	1	44	596	20	24	1	5
jf3	74.7	70.3	40.5	232	7	1.01	4.91	15.8	9.38	3.56	137	110	57	18	1	161	9	95	64	36	29	279	293	117	61	75	46
jf8	79.2	74.8	43.4	247	7.31	1.09	5.13	14.5	9.83	3.72	146	118	63	21	1	159	11	93	73	111	24	286	248	113	59	69	51
jf15	80.6	77.9	43.7	242	7.48	1.03	5.09	28	10.1	3.8	103	91	44	12	1	111	7	69	112	63	8	204	421	71	43	40	36
jf25	75.1	53.3	31.7	173	6.22	0.74	3.56	146	7.41	2.55	141	111	46	18	9	190	9	102	66	110	31	335	283	118	61	79	54
jp5	81	70.1	38.6	266	6.09	1.12	5.61	8.82	11.7	4.02	134	110	46	17	1	167	9	99	63	85	16	315	218	117	64	84	55
jp15	80.8	69.2	37.3	265	5.98	1.13	5.33	11.6	12.1	4.17	142	112	46	18	1	176	9	109	70	140	21	336	263	110	55	77	57
jp25	83.2	68.9	38.9	270	6.21	1.21	5.55	19.6	12.4	4.23	4	26	9	2	4	16	2	10	218	3	6	19	995	30	18	5	10
juRM	57.1	2.63	1.55	6.66	3.22	0.11	0.14	388	0.44	0	4	26	9	2	4	16	2	10	218	3	6	19	995	30	18	5	10
sa8	82.1	85.8	42.3	246	10.3	1.21	4.74	11.9	16.9	5.85	140	113	43	20	1	218	13	126	87	266	29	216	250	107	73	93	83
sa15	84.6	80.1	41.8	241	11.5	1.66	4.76	43.6	17.5	5.38	136	115	62	19	1	208	11	129	124	246	10	211	234	104	106	136	130
saFM	66.6	8.48	4.73	26.9	5.2	0.3	0.25	409	3.4	0.32	1	11	1	4	1	22	1	23	469	41	1	48	463	31	26	10	14
lu4	75.7	42.1	18.2	285	3.82	0.44	2.05	3.52	13	8.37	44	77	15	6	1	50	4	72	65	126	46	144	435	55	18	16	8
lu14	92	52.8	21.4	344	4.64	0.66	2.32	3.57	15.7	12	55	100	20	9	1	45	7	89	73	232	10	168	147	53	16	22	9
lu30	94.4	56.3	22.2	352	5.08	0.94	2.45	3.67	16.4	10.4	54	94	21	10	1	48	6	88	71	197	4	156	114	57	18	22	10
lu50	96.2	57.3	22.7	356	5.25	0.84	2.44	3.75	17.6	14.2	56	106	26	11	1	50	9	103	77	315	6	156	130	59	22	28	13
lu70	96.4	56.8	22.4	360	5.23	0.75	2.43	3.55	17.2	10.7	59	99	30	12	1	49	9	102	78	288	5	168	136	55	22	17	13
lu90	97	59.1	23.6	358	6.38	0.68	2.44	3.75	18.2	11.6	59	118	36	11	1	47	8	100	78	280	3	167	70	61	20	31	15
lu110	97.3	59.3	24.3	358	7	0.62	2.33	3.5	19.2	12.2	55	105	41	13	1	47	9	96	76	246	4	153	51	52	23	22	14
lu130	97.3	58.2	24.7	358	7.65	0.5	2.49	3.83	19.3	12.1	55	121	42	13	1	50	9	99	77	296	5	158	39	56	21	26	17
lu150	97.7	58.7	26.5	356	8.11	0.79	2.18	3.56	21	13.4	51	110	35	11	1	44	6	95	75	265	1	128	1	64	27	29	19
LuRM	96	48.6	27.4	338	11.7	0.57	1.42	28.2	20.8	13.7	53	122	55	10	1	41	5	91	138	341	1	91	77	50	24	20	23
ara0	13.6	12.4	4.11	43.3	1	0.05	0.73	3.33	3.46	1.62	9	18	10	7	34	77	1	33	37	1	51	64	852	39	16	16	8
ara1	43.3	35.8	5.73	151	1.52	0.11	1.95	2.6	12.2	7.55	28	18	2	1	12	21	3	69	57	1	3	139	674	55	23	29	11
are	94	67.4	6.63	341	1.88	0.19	2.26	3.58	28.2	20.9	29	9	0	0	1	3	13	129	79	256	14	182	47	47	16	19	15
arbh	79.1	64.2	44.6	252	2.83	0.25	3.94	5.82	22.4	15.1	92	30	0	15	1	9	14	107	78	206	20	134	258	64	25	31	19
arbs	86	71.9	41.9	275	3.71	0.34	2.7	7.77	24.8	17.4	56	32	0	12	1	20	11	122	93	318	12	140	167	67	31	30	25
arbs	95.5	78.1	21.9	322	4.92	0.42	2.46	9.65	28.6	20.1	41	22	5	5	1	32	13	151	121	427	12	170	24	68	30	30	30
arFM	98.6	77.8	23.4	335	6.65	0.42	2.51	8.71	28.8	20	43	26	7	5	1	44	16	173	105	481	13	151	51	52	26	22	32

RESULTATS DES EXTRACTIONS AU REACTIF TAMM (OXALATE), LES RESULTATS SONT EXPRIMÉS EN PPM HORMIS AL ET FE EN POUR MILLE

	pH	%MO	Al /..	Fe /..	Si	Mn	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Pb	Sr	Ba	Pb
bo10	6.2	38.3	4.34	6.74	200	720	8.8	0.2	422	25.2	2.4	0	54.4	0	0	0	8.2	2
bo20	7.1	34.7	4.34	6.56	208	600	19	1	704	45.2	5.6	20.4	101	0	0	16	0	5
bo30	7.1	32.4	4.38	6.52	232	600	12	0.8	428	30.2	3.8	14.2	55.6	0	0	0	0	0.8
bo40	7.6	30.2	4.74	6.8	328	626	15.2	0	615	43.2	3.2	18.6	66.8	0	0	0	0	2.4
juf3	5.6	25.3	3.74	3.68	146	566	3.8	1	214	8	1.2	6.8	24.4	0.06	0.08	0	2.2	1.4
juf15	7	19.4	4.06	3.82	232	620	4.4	1.4	235	8.4	1.3	6.4	23.2	0.1	0	0	2	0.8
juf25	7.7	24.9	2.98	2.74	214	444	4.6	1.6	222	8	1.28	9.6	34.6	0	0	0.06	3.2	0.52
jup5	5.4	19	4.04	8.06	110	842	5.6	1	195	10.4	0.8	6.2	22.6	0	0.2	0	2.4	2.6
jup15	6.5	19.2	4.46	7.46	180	810	4.8	1.4	198	10.2	0.92	5.4	18.4	0	0.14	1.2	2.66	2
jup25	6.9	16.8	4.34	7.46	194	840	4.6	0.9	192	9.8	0.5	0	0	0	0	0	0	0.8
lu10	3.7	24.3	2.76	4.9	148	180	4.4	4.4	152	23.4	0.64	21.2	13.4	0.4	0.7	5.8	5	38.4
lu20	4.3	8	3.8	5.02	140	398	3.8	4.6	300	20.8	1.48	0.66	1.4	0.5	1.4	0	1.3	20.4
lu40	4.4	5.6	3.94	4.88	220	600	3.8	4.8	465	20.6	2.1	11.4	5.2	0.4	1	3.2	4.2	15.2
lu60	4.5	3.8	3.48	4.5	300	526	2.8	3.4	315	13.4	1.2	0.3	0.2	0.4	1.24	0.08	5.6	8.4
lu80	4.5	3.6	4	4.54	500	480	2.8	4.4	300	16.2	1.8	0.34	1.1	0.4	1.2	0.12	6.4	6.4
lu100	4.6	3	3.62	3.32	512	356	1.6	3.8	156	8.6	1	0.1	0	0.2	0.4	0	6.2	5.6
lu120	4.6	2.7	2.96	3	380	330	1.8	3	146	7.4	1.16	0.12	0	0.2	0.3	0	4.2	5.2
lu140	4.6	2.7	2.88	3.06	344	214	1.8	3.6	78.6	6.6	0.6	0	0.2	0.1	0.4	0.06	3.6	4.4
lu160	4.9	2.3	2.14	2.62	216	582	1.2	1	177	4.8	1.1	0.06	0.06	0	0.1	0.2	2.2	3.4
ara0	3.7	86.4	1.8	1.504	10	8	1	0	6.8	9.2	0.66	19.8	26.4	0.28	5.3	5.2	10.4	10.8
ara1	3.8	56.7	1.798	1.248	6	2	0.6	0.2	2	9.2	0.2	23.4	13.6	0.32	6	8.2	8	8.2
are	4	6	0.844	0.808	40	0	1.2	0.2	0.8	5	0	17.4	5.4	0.4	0.72	5.4	2.4	14.4
arbh	4.1	20.9	7.58	24.8	220	6	13.8	4.2	1445	77.4	0.08	8.8	3.2	2	0.66	3.6	2.6	29.8
arbhs	4.6	14	10.2	25	340	6	4.6	4	1241	71.2	0.04	6.2	2.8	0.86	0.24	2.6	2	19.8
arbs	4.9	4.5	5.34	4.36	420	6	0.72	1	3.02	15.2	0	8.6	3.6	0.1	0.54	3.2	4	8.6

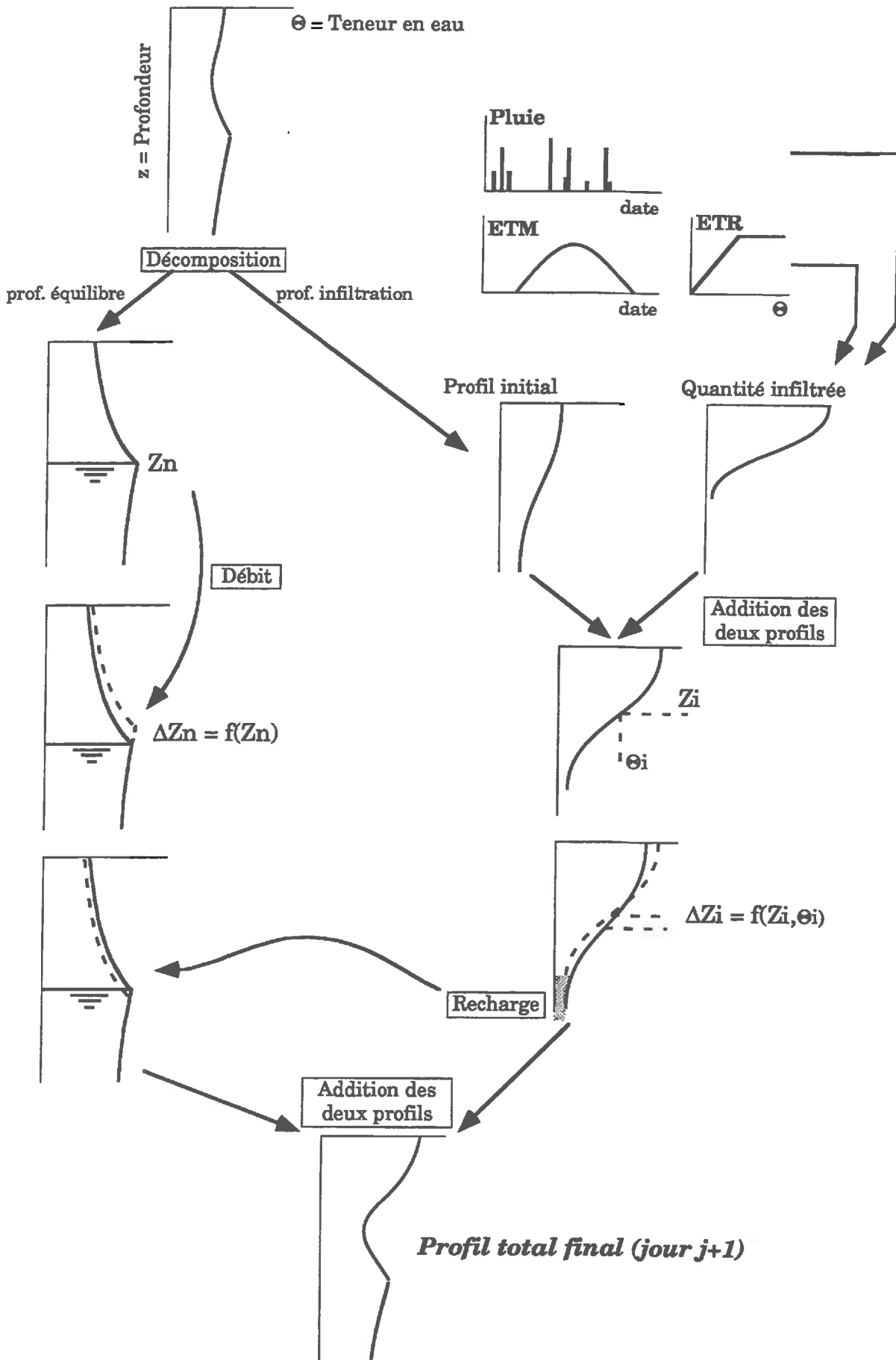


RESULTATS DES EXTRACTIONS A L'ACETATE D'AMMONIUM-EDTA EN PPM DE SOL TOTAL.

	pH	%MO	Al	Fe	Si	Mn	Ca	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Ca	Pb	Sr	Ba	Pb
bo10	6.2	38.3	150	503	27	284	hi	0.1	0	55	1	0.4	0.55	12.7	0.01	0.02	3	1	6.3
bo20	7.1	34.7	106	425	34.6	246	hi	0.1	0	42.5	0.8	0.3	0.45	8.8	0.02	0.02	3.25	1	4.45
bo30	7.1	32.4	74	380	40	230	hi	0.15	0	36.9	0.7	0.25	0.4	7.4	0.01	0.02	3.75	0.9	3.7
bo40	7.6	30.2	51	312	46	200	hi	0.1	0	26.3	0.65	0.2	0.35	6.05	0.04	0.2	5.1	1.2	2.4
juf3	5.6	25.3	411	561	19	360	hi	0.05	0	29.3	0.35	0.13	0.05	3.6	0.02	0.05	3	0.85	1.45
juf15	7	19.4	224	293	54.4	250	hi	0.05	0	19	0.14	0.08	0	3.3	0.02	0.03	0.5	1.15	0.75
juf25	7.7	24.9	58.5	108	42	76	hi	0.08	0	6	0.14	0.02	0	0	0.04	0.1	2.85	1.95	0.3
jup15	6.5	19.2	345	271	26	197	hi	0.05	0	14.4	0.13	0.05	0.07	0	0	0.1	0.03	0.55	0.6
jup25	6.9	16.8	221	257	31	202	hi	0.07	0	14.4	0.13	0.05	0.07	0	0.02	0.09	0.23	0.85	0.6
lu10	3.7	24.3	1250	1700	11	64	320	0.43	1.2	43.2	0	0.2	0.65	5.05	0.16	0.95	0	0	19.3
lu20	4.3	8	1000	330	10	36	73	0.13	0.45	21.6	1.4	0.25	0.4	0.95	0.1	0.85	0	2.05	4.1
lu40	4.4	5.6	900	103	27	24	51	0.1	0.4	17.1	0.5	0.11	0.2	0.45	0.14	0.95	0	4.3	2.05
lu60	4.5	3.8	643	93	37.5	36	50	0.1	0.04	20	0.35	0.14	0.13	0.1	0.18	1.2	0	6.25	1.15
lu80	4.5	3.6	627	88	46	21	40	0.1	0	10.1	0.25	0.08	0.05	0.05	0.15	0.9	0	5.9	0.8
lu100	4.6	3	600	66	47.5	6	44	0.05	0	2	0.12	0	0.15	0.1	0.1	0.4	0	4.1	0.45
lu120	4.6	2.7	578	63.5	42	12	41	0.05	0	3.35	0.1	0.04	0	0	0.1	0.3	0	4	0.4
lu140	4.6	2.7	591	80.4	37	11	46	0.04	0	2.5	0.1	0.02	0	0	0.08	0.25	0	2.85	0.35
lu160	4.9	2.3	572	87	24	70	150	0.01	0	6.65	0.03	0.05	0	0	0.01	0.05	0	1	0.15
ara0	3.7	86.4	455	585	4	3	1060	0.5	0	5.4	7.3	0.7	2.3	28.1	0.24	6.4	5	4.4	31.4
ara1	3.8	56.7	408	426	2	1	316	0.26	0	1.4	5	0.4	0.7	7	0.2	4.1	1.9	2.9	6.6
are	4	6	362	164	2	0	96.5	0.13	0	0.3	1	0.05	0.1	0.85	0.05	0.5	0.4	0.9	5.4
arbh	4.1	20.9	2300	2250	9	1	103	0.65	0.15	224	18.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.25	0	0	3.75
arbhs	4.6	14	3200	3250	28	0	69	0.1	0.55	206	15.3	0.1	0	0.75	0	0.25	0	0	1.9
arbs	4.9	4.5	1400	308	29	0	40	0.03	0	15.6	0.85	0	0.05	0.2	0	0.35	0	0.5	1.75

# Annexe 5 : Organigramme du programme de bilan hydrique

*Profil total initial (jour j)*



Olivier Atteia  
Av. Echallens 77,  
1004 Lausanne  
tel.pr:021/693.37.79  
dom. 021/ 24.62.11  
né le 12.12.1963  
à Grenoble (France).

## Ingénieur Agronome

### Formation

---

- 83-86:** *Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Montpellier*, option "Hydraulique des sols". Les matières traitées sont: l'agroclimatologie, la pédologie, l'Hydrodynamique et l'Hydrochimie, l'irrigation et le drainage.
- 81-83:** Classe préparatoire, lycée Pierre de Fermat, Toulouse. Approfondissement des connaissances en mathématiques, physique, chimie et biologie. cette préparation suit un baccalauréat de série C, mention bien.

### Expérience Professionnelle

---

- 89-Mars 92:** Assistant à L'*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne* sur le projet du Fonds National de la Recherche Suisse nommé Aquisol, complété d'un doctorat intitulé: "Comportement géochimique des éléments traces dans quelques bassins versants de Suisse Romande". Le But de ce travail est de définir le rôle du sol dans la composition chimique de l'eau alimentant les aquifères. L'étude est orientées vers l'analyse de la rétention des polluants tels que les métaux lourds et vers l'analyse des traces spécifiquement produites par le sol. Les sites sont situés sur des roches allant du calcaire au granite.

**Publications:** "Soil influence on the physical-chemical evolution of recharge water of aquifers: Aquisol project". Mémoires du 22<sup>ème</sup> congrès IAH, Vol. XXII, Lausanne 1990.

"Behaviour of Ba and Sc in soil solutions and groundwater: potential use for weathering studies", Actes du II<sup>ème</sup> congrès Environmental chemistry, Uppsala, Suède, 1991.

"Reliability of soil solutions extracted with porous cups", en cours de publication.

"Behaviour of trace elements in different types of soil" en cours de publication.

**Références:** Prof. Védy, pédologie, GR-EPFL, Prof. Parriaux, Geolep, GC-EPFL.

**87-88:** Service en coopération en Bolivie pour l'ORSTOM (Organisation Scientifique et Technique Outre-Mer). Sujet de travail: Effet des contraintes climatiques sur les cultures. Les thèmes développés sont l'agroclimatologie, le transfert de l'eau dans les sols (modélisation), la résistance des plantes. Deux approches complémentaires sont appliquées: mesures de terrain et enquêtes en milieu rural.

**86:** Stage de fin d'étude de 6 mois en Inde (Pondichéry) intitulé: "Etude de la répartition de l'eau sur les parcelles du delta de la rivière Kouvéry".

## **Divers**

---

**Langues:** Anglais et Espagnol courants.

**Informatique:** Pratique courante de nombreux logiciels sur Macintosh (Word, Excel, Systat, Deltagraph) et sur PC (Lotus, Statgraphics, Dbase III.). Programmation en Basic et Fortran.