



Université Louis Pasteur, Strasbourg I

Centre National de la Recherche scientifique
CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex



PROJET DE RECHERCHE DE MAITRISE
Années 1996 et 1997

**RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES PHYSICO-
CHIMIQUES DANS LES PLUIES ET LES SOLUTIONS DE SOLS EN
FRANCE. ETUDE DES DONNÉES MENSUELLES DE 1992 À 1995 DU
RÉSEAU RENECOFOR (OFFICE NATIONAL DES FORÊTS)**

par Guillaume Le Bricon

Responsables scientifiques :
Nathalie Fillion
Anne Probst
Jean-Luc Probst



Université Louis Pasteur, Strasbourg I

Centre National de la Recherche scientifique
CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex



PROJET DE RECHERCHE DE MAITRISE
Années 1996 et 1997

**RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES PHYSICO-
CHIMIQUES DANS LES PLUIES ET LES SOLUTIONS DE SOLS EN
FRANCE. ETUDE DES DONNÉES MENSUELLES DE 1992 À 1995 DU
RÉSEAU RENECOFOR (OFFICE NATIONAL DES FORÊTS)**

par Guillaume Le Bricon

Responsables scientifiques :

Nathalie Fillion

Anne Probst

Jean-Luc Probst

SOMMAIRE

1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS	2
2. DONNEES ET METHODES	3
2.1 Origine des données	3
2.2 Description des placettes	3
2.2.1 Types d'eaux analysées	3
2.2.2 Les différentes espèces d'arbres	5
2.2.3 Code des placettes	6
2.2.4 Choix de 7 placettes	6
2.3 Transformation des données brutes	6
2.3.1 Décomposition en 27 fichiers	6
2.3.2 Changements d'unités	6
2.3.3 Somme des cations et des anions	6
2.3.4 Calcul de l'alcalinité	7
2.3.5 Balance ionique	7
2.3.6 Autres paramètres	7
3. RESULTATS	8
3.1 Diagrammes ternaires	8
3.1.1 Cations	8
3.1.2 Anions	9
3.2 Bilan ionique	10
3.3 Alcalinité	10
3.3.1 Graphiques pH-Alcalinité	10
3.3.2 Graphiques Alcalinité mesurée-Alcalinité calculée	11
3.4 Carbone organique dissous	12
3.5 Aluminium	12
4. DISCUSSION	13
4.1 Composition des apports atmosphériques et des solutions de sols	13
4.1.1 Pluies hors couvert et sous couvert	13
4.1.2 Solutions de sols à 20 et 70 cm	15
4.2 Electroneutralité des solutions	18
4.3 Acidité-Alcalinité	20
4.3.1 Pluies hors couvert	20
4.3.2 Pluies sous couvert	21
4.3.3 Solutions de sols	22
4.3.4 Comparaison alcalinité mesurée-alcalinité calculée	22
4.4 Matière organique naturelle	22
4.5 Aluminium et pH	23
5. CONCLUSIONS	24
<i>Bibliographie</i>	25
<i>Remerciements</i>	25

1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS

Depuis fin 1992, la collecte d'échantillons de précipitations et de solutions de sols sur le territoire français est effectuée par l'O.N.F. (Office National des Forêts), à l'aide du sous-réseau CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels forestiers) du réseau RENECOFOR (Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers). L'objectif global est d'acquérir des connaissances sur l'impact des dépôts atmosphériques sur les écosystèmes forestiers en France. Une étude des données acquises a déjà été réalisée : elle concerne plus particulièrement les variations temporelles des apports atmosphériques (Ulrich et al., 1994). Ce projet de maîtrise s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche supporté par l'Union Européenne.

Les objectifs de cette étude sont :

- d'identifier les types d'apports atmosphériques
- de déterminer la contribution des acides organiques, des apports par les précipitations et des dépôts secs dans la composition chimique des pluviollessivats
- de mesurer l'importance de l'acidification des sols de certaines régions, et de déduire les éventuelles conséquences d'apports acides (augmentation des teneurs en aluminium)
- et d'essayer de préciser l'impact du type de végétation.

Des paramètres tels que l'alcalinité, le pH, le carbone organique dissous (COD) et l'aluminium par exemple, ont été sélectionnés plus particulièrement dans ce but. En effet, l'alcalinité et le pH permettent d'estimer le degré d'acidification des eaux de surface. Ainsi dans les régions qui reçoivent des pluies acides (par exemple, les Vosges), le suivi des processus d'acidification est très important, à cause de ses conséquences au niveau de la faune et de la flore, comme la disparition des truites dans certains ruisseaux vosgiens (Massabuau et al., 1990; Probst et al., 1990). Cependant, l'alcalinité est modifiée dans les eaux riches en carbone organique dissous. Le rôle du COD sur le pH et l'alcalinité a été étudié par différents auteurs (Sullivan et al., 1989; Driscoll et al., 1989; Oliver et al., 1983).

2. DONNEES ET METHODES

2.1 Origine des données

Les échantillons ont été collectés chaque mois durant trois ans, de 1993 à 1995, par le sous-réseau CATAENAT. Ces données proviennent de 27 stations (placettes de niveau 2 et 3) situées en régions forestières, réparties sur l'ensemble du territoire français (Fig. 1). Les analyses chimiques ont été effectuées par le laboratoire Wolff-Environnement à Evry. La pluviométrie, le volume des solutions de sols (en mm) ont été mesurés, et différents paramètres physico-chimiques ont été analysés :

- le pH
- la conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- la concentration des éléments majeurs (mg/l) et traces ($\mu\text{g}/\text{l}$) :
 - * Cl, SO_4 , NO_3 , Na, NH_4 , K, Mg, Ca, pour toutes les analyses
 - * F, Fe, Al, Mn, Si et COD, pour certains échantillons seulement
- l'acidité (en $\mu\text{eq}/\text{l}$).

Ces données ont été rassemblées et fournies sur un fichier EXCEL pour permettre une exploitation informatique.

2.2 Description des placettes

2.2.1 Types d'eaux analysées

- Les pluies hors couvert (notées PLHC) :

Ce sont les précipitations collectées en domaine ouvert (champs, clairières...). Deux sortes de collecteurs existent :

- HCT : hors couvert totalisateur : c'est un système ouvert en permanence, qui équipe toutes les placettes.
- HCP : ce système est pourvu d'une ouverture automatique collectant uniquement la pluie proprement dite, qui exclut donc les dépôts secs et occultes tels que les brouillards, aérosols... Il est employé dans quelques stations.

- Les pluiolessivats, ou pluies sous couvert (notées PLSC) :

Ce sont les précipitations collectées en domaine forestier. Deux systèmes de prélèvements existent :

- SCP : les collecteurs sont placés sous les arbres, et reçoivent les précipitations qui ont ruisselé sur les branches et les feuilles. Toutes les placettes en sont équipées.
- SCR : les collecteurs reçoivent l'eau qui a ruisselé sur le long du tronc des arbres. Seules quelques stations possèdent ce type de collecteur.

Ces PLSC ont une composition chimique spécifique, car il se produit des réactions chimiques entre les eaux des précipitations et les arbres. De plus, ces précipitations se chargent de dépôts secs qui se sont déposés sur les branches, les feuilles et aiguilles entre deux précipitations.

- Les solutions de sols :

Les solutions de sols n'ont été échantillonnées que dans certaines stations (placettes de niveau 3).

Deux profondeurs de prélèvements ont été choisies :

- à 20 cm de profondeur (SO 20) : les solutions sont proches de la surface, dans la litière forestière riche en matière organique (humus).
- à 70 cm de profondeur (SO 70) : les solutions sont proches de la roche mère.

C'est dans les solutions de sols qu'a été mesuré en particulier le carbone organique dissous (COD).

2.2.2 *Les différentes espèces d'arbres*

La composition chimique des pluiolessivats dépend en partie des espèces d'arbres. En effet, les réactions d'échanges entre arbres et précipitations, et la capacité à retenir les dépôts secs vont être différentes selon les espèces d'arbres. Chaque placette est placée sous un type d'arbre précis, qui correspond à l'espèce prédominante et typique de la région considérée. Les différentes espèces d'arbres sont :

- le chêne pédonculé (CHP) et le chêne sessile (CHS)
- le hêtre (HET)
- le sapin (SP)
- le douglas (DOU)
- le pin laricio (PL), le pin maritime (PM) et le pin sylvestre (PS).

2.2.3 Code des placettes

Chaque placette est codée selon : - l'espèce de l'arbre sous laquelle elle est située
- et le numéro du département.

Par exemple, HET 30 correspond à la station située dans le Gard, placée sous une hêtraie.

2.2.4 Choix de 7 placettes

L'étude a porté plus particulièrement sur sept placettes, qui ont été choisies pour leurs différences au niveau des apports atmosphériques (pluies acides, ammoniacales, riches en poussières, etc...). Les placettes sélectionnées sont SP 05 (Hautes-Alpes), EPC 08 (Ardennes), HET 30 (Gard), PM 40 (Landes), SP 57 (Moselle), EPC 63 (Puy de Dôme), et EPC 87 (Vienne).

2.3 Transformation des données brutes

2.3.1 Décomposition en 27 fichiers

Le fichier brut a été fractionné en 27 fichiers, chacun regroupant toutes les données d'une même placette.

2.3.2 Changements d'unités

En vue de calculs ultérieurs, les concentrations en mg/l des cations et anions ont été converties en mmol/l, en divisant par la masse molaire de l'ion considéré.

Les concentrations du fluor n'ont pas été recalculées car elles sont négligeables. Les concentrations du COD restent en mg/l. De plus, l'acidité en $\mu\text{eq/l}$ a été exprimée en terme d'alcalinité, en meq/l (Alcalinité mesurée = - Acidité). L'unité équivalent (eq/l) correspond à la concentration en mol/l multipliée par la charge de l'ion considéré.

2.3.3 Somme des cations et des anions

- $\Sigma \text{ cations} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] + [\text{H}^+]$
avec $[\text{H}^+] = 1000 \times 10^{-\text{pH}}$ (en meq/l)

- $\Sigma \text{ anions} = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{RCOO}^-]$

donc $\Sigma \text{ anions} = [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{H}^+] + \text{Alcalinité mesurée}$ (cf §2.3.4)

2.3.4 Calcul de l'alcalinité

Il existe deux manières de définir l'alcalinité (appelée aussi capacité de neutralisation acide) :

- par le titrage par un acide fort: c'est l'alcalinité mesurée
- par le calcul : c'est l'alcalinité calculée. Le calcul est basé sur la définition de l'alcalinité (d'après Sullivan et al., 1989) :

Alcalinité calculée = Σ cations inactifs - Σ anions inactifs (ions issus de bases fortes).

$$\text{Donc Alcalinité calculée} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] \\ - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Il est également possible de l'écrire ainsi (avec RCOO^- représentant les anions organiques) :

$$\text{Alcalinité} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{RCOO}^-] + [\text{Autres accepteurs de protons}] - [\text{H}^+]$$

En effet, l'électroneutralité des solutions impose : Σ cations = Σ anions

2.3.5 La balance ionique (BI)

Elle exprime l'électroneutralité de la solution, et devrait donc théoriquement être égale à 0 dans tous les cas. Elle s'exprime : - en méq/l : $\text{BI} = \Sigma$ cations - Σ anions

$$\text{- en \% : } \text{BI} = \frac{2 (\Sigma \text{cations} - \Sigma \text{anions})}{\Sigma \text{cations} + \Sigma \text{anions}} \times 100$$

2.3.6 Autres paramètres

Pour les 7 placettes sélectionnées, d'autres paramètres ont été calculés afin de pouvoir construire les diagrammes ternaires (cf §3.1) :

- différents groupes d'ions (meq/l) : par exemple, Σ cations bivalents = $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}]$
- L'alcalinité théorique : Alcalinité théorique = $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$. Elle est calculée uniquement à partir du pH à l'aide d'une formule empirique, développée au Centre de Géochimie de la surface (Fillion, thèse en cours).
- Les anions organiques RCOO^- : Alcalinité mesurée = Alcalinité théorique + RCOO^-
donc $\text{RCOO}^- = \text{Alcalinité mesurée} - \text{Alcalinité théorique}$
- Carbonates + bicarbonates : $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = \text{Alcalinité théorique} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$

3. RESULTATS

Différents exemples ont été choisis pour illustrer la description des résultats. Mais ces derniers seront commentés de façon plus approfondie avec la discussion dans le paragraphe 4.

3.1 Diagrammes ternaires

Des diagrammes ternaires permettent de visualiser la distribution des charges totales cationiques, ou anioniques. En effet, chaque ion (ou groupe d'ions) en meq/l est exprimé en % par rapport à la charge totale (cationique ou anionique), et placé dans le diagramme ternaire. Plusieurs diagrammes ternaires ont été réalisés pour chacune des 7 placettes. Chaque type de diagramme a été construit deux fois : l'un regroupe les PLHC et les PLSC, l'autre concerne les SO 20 et SO 70 (lorsque les données sur les sols existent).

3.1.1 Cations

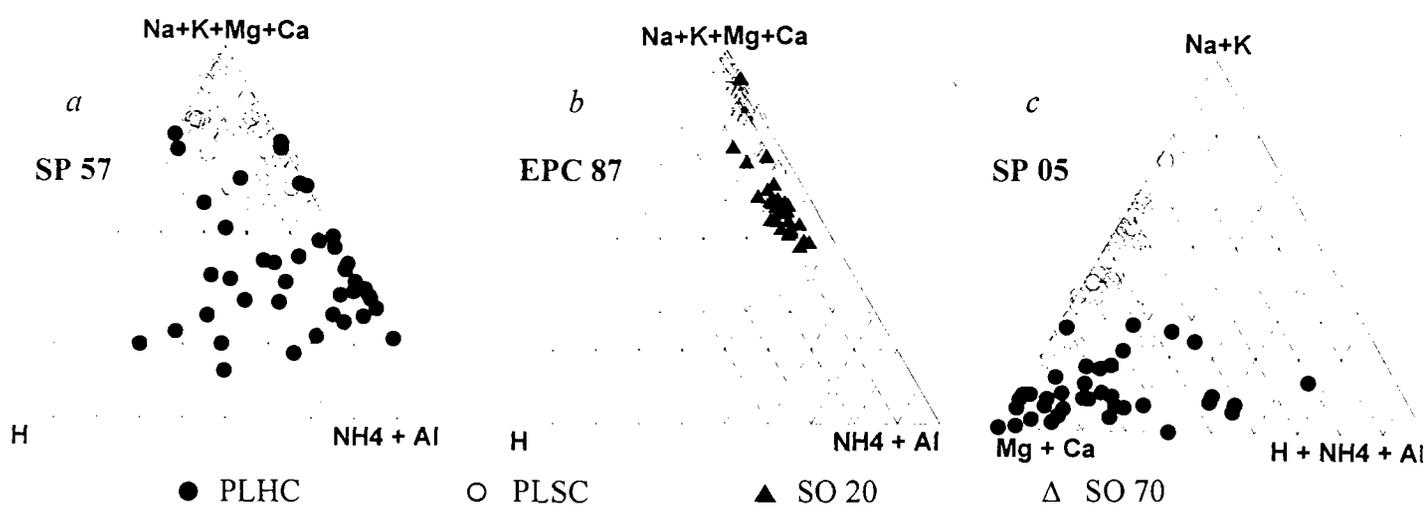


Figure 2 : Diagrammes ternaires de distribution des charges cationiques

Afin de caractériser le degré d'acidité des eaux, un premier type de diagramme (Fig. 2a et 2b) a été construit avec les pôles suivants :

- $\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}$ (c'est-à-dire $[\text{Na}^+]+[\text{K}^+]+2[\text{Ca}^{2+}]+2[\text{Mg}^{2+}]$) : c'est le pôle des éléments alcalins et alcalino-terreux.
- H^- : c'est le pôle des protons, caractérisant l'acidité
- NH_4+Al (c'est-à-dire $[\text{NH}_4^+]+3[\text{Al}^{3+}]$) : NH_4 peut être présent dans les PLHC et les PLSC, mais reste relativement négligeable dans les solutions de sols. C'est l'inverse pour l'aluminium.

Dans le deuxième type de diagramme (Fig. 2c), les alcalins (Na+K) et les alcalino-terreux (Ca+Mg) forment 2 pôles distincts, H+NH₄+Al étant le troisième pôle. Il est ainsi possible de distinguer de façon plus précise si la chimie des eaux est plutôt marquée par les cations monovalents ou bivalents. Dans les sols, les divalents caractérisent souvent l'altération, et les monovalents peuvent indiquer les échanges cationiques et l'altération.

3.1.2 Anions

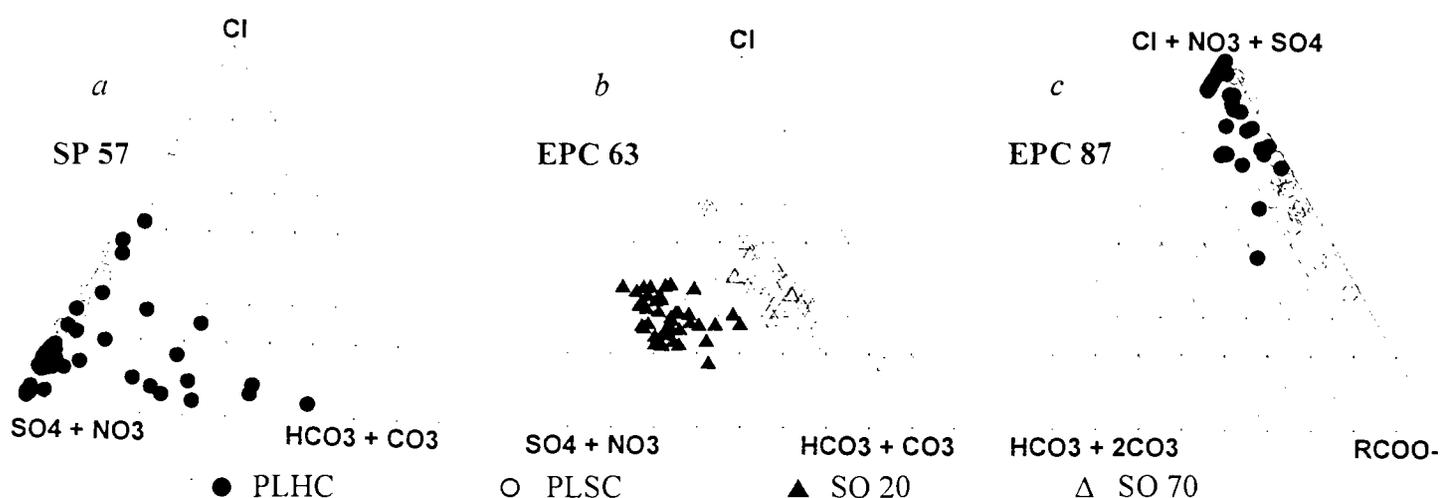


Figure 3 : Diagrammes ternaires de distribution des charges anioniques

Le but du premier type de diagramme (Fig. 3a et 3b) est de distinguer les différents groupes d'anions inorganiques, et de voir si les eaux sont neutres (bien tamponnées), acides ou basiques. Il permet également d'estimer le type de pollution affectant ces eaux. Les 3 pôles choisis sont donc :

- Cl : le chlore est d'origine naturelle dans ces stations
- SO₄+NO₃ (c'est-à-dire 2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]) : ces anions sont principalement d'origine anthropique (pollution), même si une partie des sulfates est d'origine naturelle (surtout en bord de mer).
- HCO₃+CO₃ (c'est-à-dire [HCO₃⁻]+[CO₃²⁻]) : ce pôle représente l'alcalinité.

Le but du deuxième type de diagramme (Fig 3c) est de mettre en évidence d'éventuels enrichissements en acides organiques. Cl+NO₃+SO₄ forme le pôle des acides inorganiques forts, HCO₃+CO₃ forme celui des acides inorganiques faibles, et RCOO⁻ représente le troisième pôle, celui des acides organiques faibles.

3.2 Bilan ionique (BI)

Des diagrammes de fréquence des pourcentages de BI ont été réalisés, afin de vérifier l'électroneutralité des différentes solutions aqueuses. Des schémas généraux (tous types d'eaux confondus), puis détaillés (types d'eaux séparés) ont été construits pour l'ensemble des 27 placettes, pour l'ensemble des 7 placettes sélectionnées (Fig. 4), et pour chacune des 7 placettes.

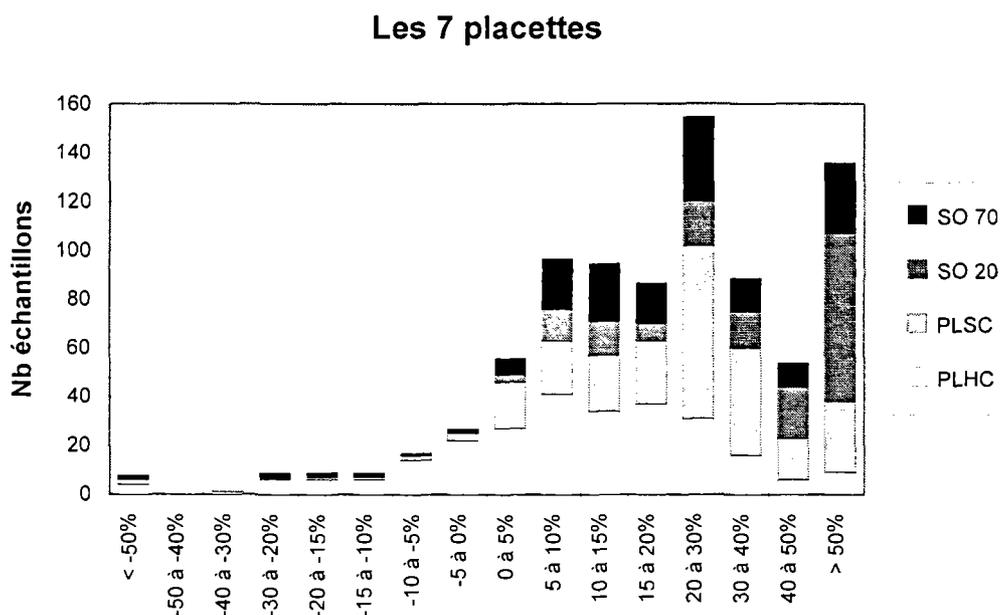


Figure 4 : Diagramme de répartition des bilans ioniques avec séparation des différents types d'eaux

3.3 Alcalinité

3.3.1 Relation pH-Alcalinité

La neutralité d'une eau naturelle en équilibre avec le CO_2 atmosphérique correspond à une alcalinité de 0 ($\text{Alcalinité} \approx [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] = 0$), soit un pH de 5,56. En plaçant chacune des 27 placettes sur un graphique pH-Alcalinité mesurée, il est donc possible de les situer par rapport à la neutralité. Le couple de points (0;5,56) correspond au point d'inflexion de la courbe. Les eaux avec une alcalinité > 0 sont des milieux bien tamponnés, capables de neutraliser une acidité incidente. Leur pH est $> 5,56$. Les eaux avec une alcalinité négative ont perdu leur pouvoir tampon ($\text{Alcalinité} \approx -[\text{H}^+]$) et sont caractérisées par une forte acidité ($\text{pH} < 5,56$). Leur capacité de neutralisation chimique vis à vis d'apports acides est très faible.

Sur les graphiques des 7 placettes, les différents types d'eaux (PLHC, PLSC, SO 20, SO 70) ont été séparés (Fig. 5). Ensuite l'ensemble des données PLHC des 7 placettes a été regroupé sur un même graphique. Ce graphique pH-Alcalinité a été reproduit avec les données PLSC.

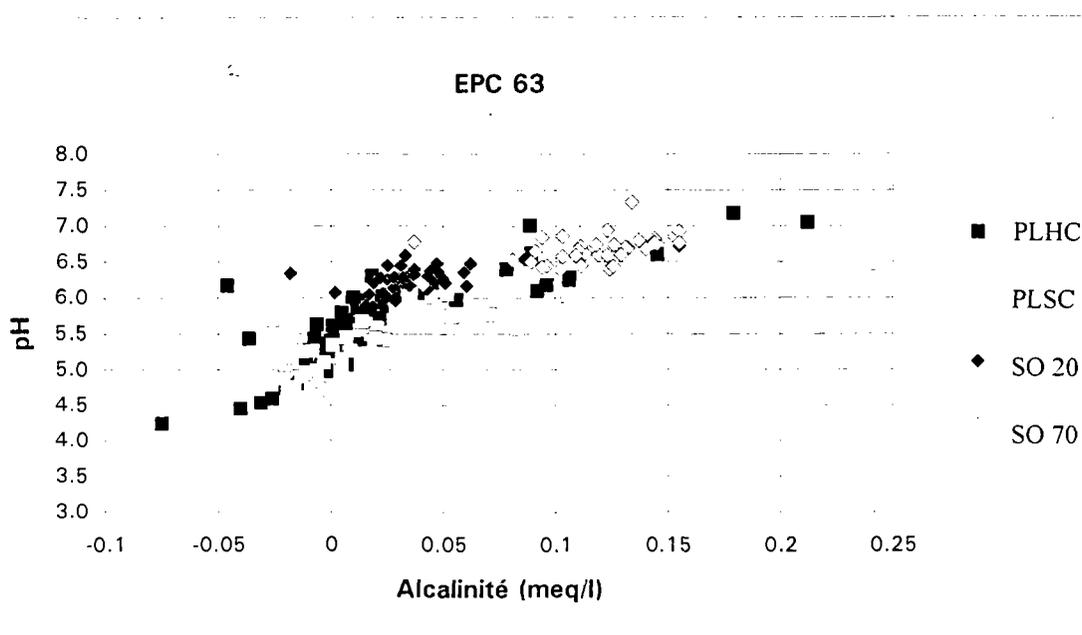


Figure 5 : Relation pH-Alcalinité par types d'eaux séparés

3.3.2 Graphiques Alcalinité mesurée-Alcalinité calculée

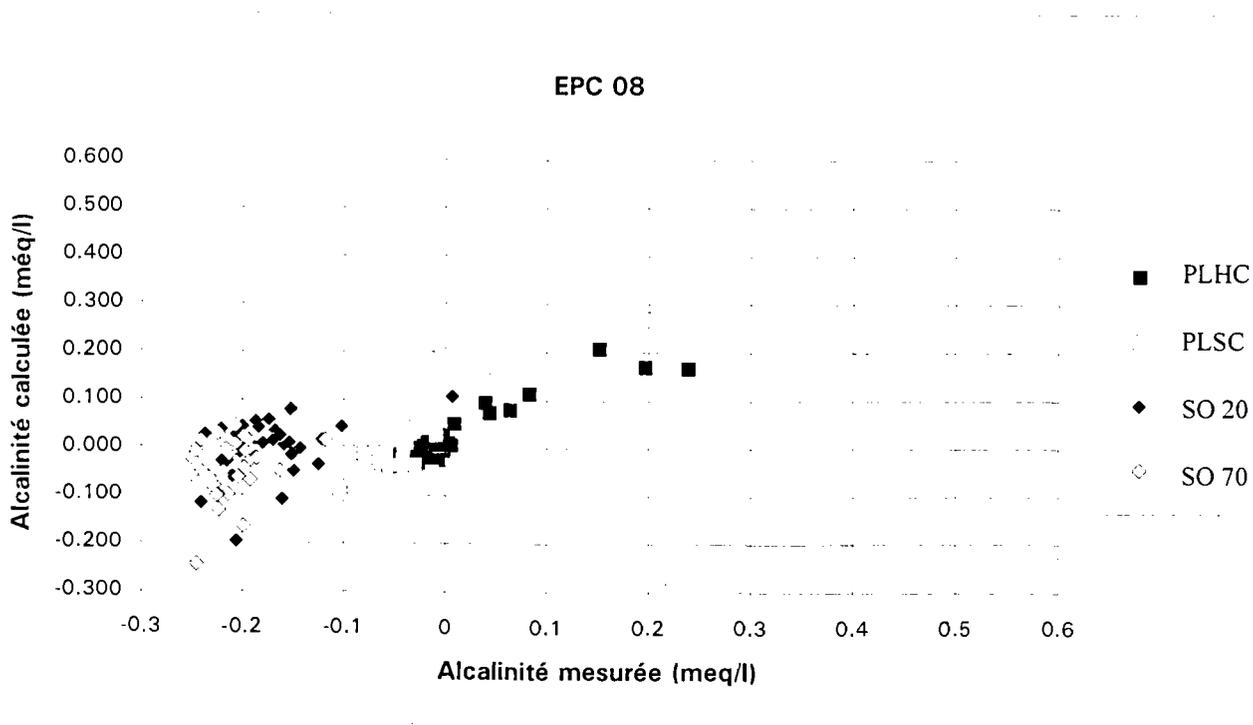


Figure 6 : Relation Alcalinité mesurée-Alcalinité calculée pour les différents types d'eaux

L'objectif est de comparer les valeurs de l'alcalinité mesurée avec celles de l'alcalinité calculée. Tout d'abord, des graphiques alcalinité mesurée-alcalinité calculée ont été construits pour chacune des 27 placettes, toutes eaux confondues. Puis, pour les 7 placettes, le détail des différents types d'eaux a été mis en évidence (Fig. 6).

3.4 Le carbone organique dissous (COD)

La matière végétale et animale produit des acides organiques qui se dissolvent dans les solutions aqueuses. Le COD existe sous de nombreuses formes (acides humiques, acides fulviques, acides carboxyliques, etc...) dont les caractéristiques acides-bases sont très variées. Ils peuvent donc contribuer à l'acidification des eaux de surface. Cependant, leur pKa est souvent faible (3 à 5). En conséquence, les anions organiques ont un pouvoir tampon non négligeable : ils peuvent neutraliser une acidité incidente à des pH plus faibles que pour les bicarbonates (dont le pKa est de 6,3). Il est donc également difficile de quantifier leur contribution à l'alcalinité, car le dosage doit descendre à des pH très faibles (proches de 2), ce qui n'est pas réalisable techniquement. Pour chacune des 27 placettes, un diagramme des BI en fonction du COD (des solutions de sols) a été réalisé. Ensuite, l'ensemble des données du COD des 7 placettes retenues a été placé dans 3 types de diagrammes : BI en fonction du COD, alcalinité mesurée en fonction du COD, et alcalinité calculée en fonction du COD.

3.5 L'aluminium

Dans les eaux de surface, on s'intéresse particulièrement à l'aluminium car c'est un élément toxique, notamment pour les poissons. Le seuil de toxicité pour une eau potable a été fixé à 200 ppb par l'Union Européenne. Dans les sols qui ne sont pas acides, l'aluminium est complexé mais se situe aussi en position échangeable. L'apport d'acide désature ces complexes, ce qui libère l'aluminium sous forme ionique en solution. Pour essayer de mettre en évidence le rôle de l'acidification dans la mise en solution de l'aluminium, deux diagrammes ont été réalisés pour l'ensemble des données des 7 placettes :

- Al en fonction du pH, en séparant PLSC et solutions de sol (Fig. 7)
- H^+ en fonction de Al (en séparant PLSC, SO 20 et SO 70).

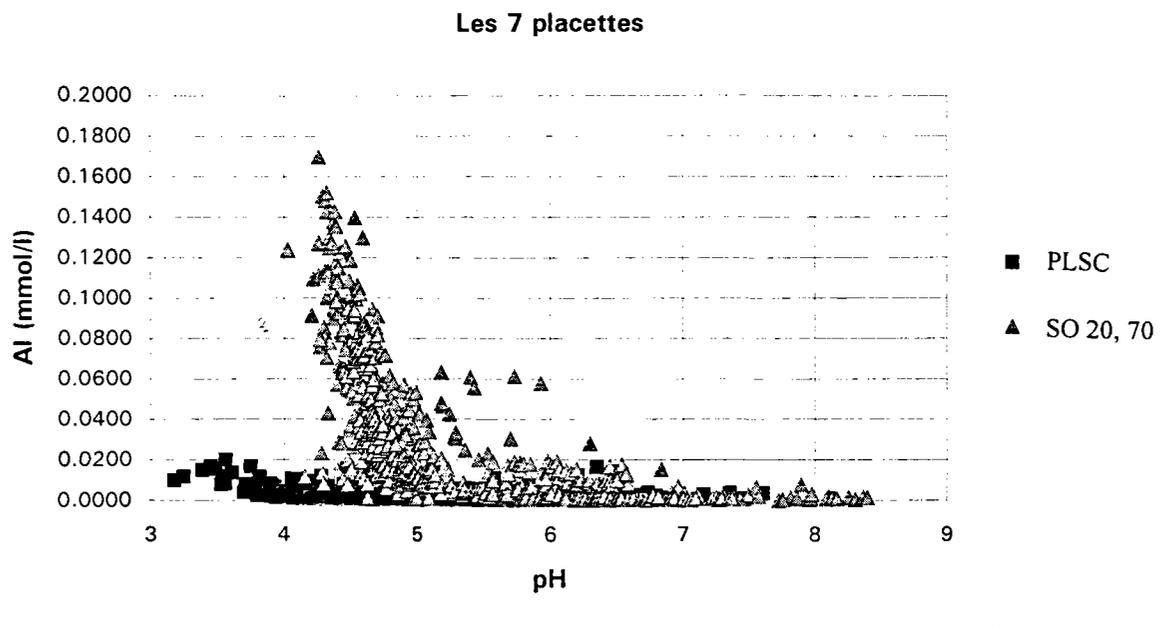


Figure 7 : Relation Al-pH dans les 7 placettes, PLSC et solutions de sols séparés

4. DISCUSSION

4.1 Composition des apports atmosphériques et des solutions de sols

4.1.1 Pluies hors couvert et sous couvert

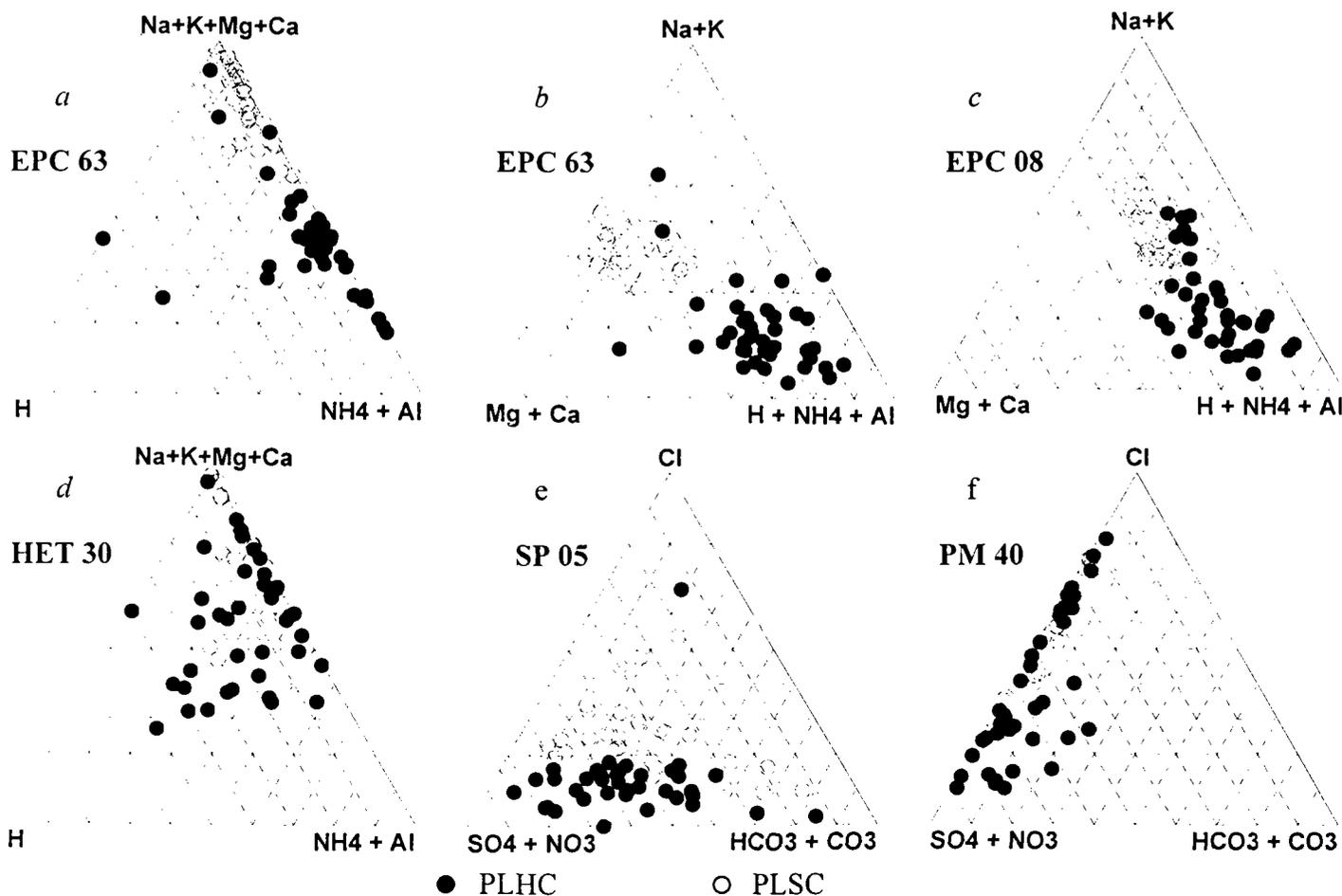


Figure 8 : Diagrammes ternaires des PLHC et PLSC

- Diagrammes ternaires $\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca} / \text{H} / \text{NH}_4+\text{Al}$

Les données sont dans l'ensemble assez éparpillées, la contribution des différents éléments n'est donc pas constante. Concernant les PLHC, on peut distinguer 4 grands groupes de stations :

- PLHC à pollution ammoniacale et acide modérée, neutralisée par la présence de poussières : SP 05
- PLHC ammoniacales : EPC 63 (Fig. 8a)
- PLHC ammoniacales et acides : EPC 08 et SP 57 (Fig. 2a)
- PLHC parfois acides : HET 30 (Fig. 8d), PM 40 et EPC 87

Quant aux PLSC, elles se regroupent nettement au pôle $\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}$, on a donc un fort enrichissement en ces éléments, accompagné d'une baisse de NH_4 comme le confirment les valeurs brutes. Cette tendance est moins nette pour HET 30, SP 57 et EPC 08. En effet, pour SP 57 et EPC 08, la concentration en H^+ et NH_4^+ est telle que, en proportion, l'enrichissement en cations alcalins et alcalino-terreux est moins marqué que pour les autres placettes. Mais pour HET 30, il est évident qu'en plus l'espèce de l'arbre entre en jeu, car c'est la seule placette située sous des feuillus, les autres étant toutes sous des résineux (au feuillage persistant). L'enrichissement a une double origine, mais il est difficile de faire la part entre les deux :

- les dépôts secs, qui peuvent contribuer à augmenter ou à diminuer le pH selon leur nature (par exemple, les poussières carbonatées de SP 05 augmentent le pH)
- les échanges eau-feuillage : ils ont tendance à faire augmenter le pH, principalement par un rejet de cations basiques tels que K et Mg.

- Diagrammes ternaires $\text{Na}+\text{K} / \text{Mg}+\text{Ca} / \text{H}+\text{NH}_4+\text{Al}$

Pour l'acidité et la teneur en ammonium des PLHC, on retrouve les résultats précédents :

- les données de SP 05 (Fig. 2c) sont relativement concentrées vers $\text{Mg}+\text{Ca}$
- celles de SP 57, EPC 08 (Fig. 8c) et EPC 63 (Fig. 8b) sont plus regroupées vers le pôle $\text{H}+\text{NH}_4+\text{Al}$
- celles de HET 30, EPC 87, PM 40 sont plus diffuses.

Dans l'ensemble, pour SP 57, EPC 08 (Fig. 8c), EPC 87 et SP 05, des PLHC aux PLSC, l'enrichissement en cations Na et K semble plus important que celui en Ca et Mg. Cependant, EPC 63 (Fig. 8b), HET 30 et PM 40 restent plus équilibrés entre les deux pôles. La proportion de $\text{H}+\text{NH}_4+\text{Al}$ baisse à cause de l'enrichissement en cations alcalins et alcalino-terreux et la perte d'ions ammonium.

- Diagrammes ternaires Cl / SO₄+NO₃ / HCO₃+CO₃

Pour la plupart des PLHC, SO₄+NO₃ représente de 40 à 90% de la charge en anions, montrant ainsi une pollution générale en nitrates (provenant des épandages d'engrais et de la circulation automobile) et sulfates (provenant de la combustion des hydrocarbures fossiles). Cependant, deux stations se démarquent :

- les PLHC de SP 05 (Fig. 8e) contiennent également des acides tels que H₂SO₄ et HNO₃, mais ils sont neutralisés par la présence de bicarbonates provenant des poussières carbonatées.
- les PLHC de PM 40 (Fig 8f) ont de fortes valeurs en Cl par rapport aux autres stations, dû à la proximité de l'océan.

Pour les PLSC, comparé aux PLHC, il existe peu de changements dans les proportions entre Cl et SO₄+NO₃, sauf pour PM 40 qui s'enrichit encore plus en Cl. Les stations possèdent parfois de l'alcalinité dans les PLHC, comme SP 57 (Fig. 3a), mais une perte quasi-systématique de cette alcalinité dans les pluviollessivats est observée (excepté pour SP 05 qui reste toujours bien tamponnée et pour HET 30). Cela peut être attribué aux dépôts secs acides, et aussi à la libération d'acides organiques par le feuillage.

- Diagrammes ternaires Cl+SO₄+NO₃ / HCO₃+CO₃ / RCOO⁻

Ces graphiques révèlent une imprécision dans la détermination des RCOO⁻, car les PLHC ne devraient pas contenir d'anions organiques (faibles valeurs de DOC en général). Malgré tout, on peut noter une tendance à l'enrichissement en RCOO⁻ des PLHC aux PLSC (par exemple, pour EPC 87 (Fig. 3c)), sauf pour les stations acides (SP 57 et EPC 08).

4.1.2 Solutions de sols à 20 et 70 cm

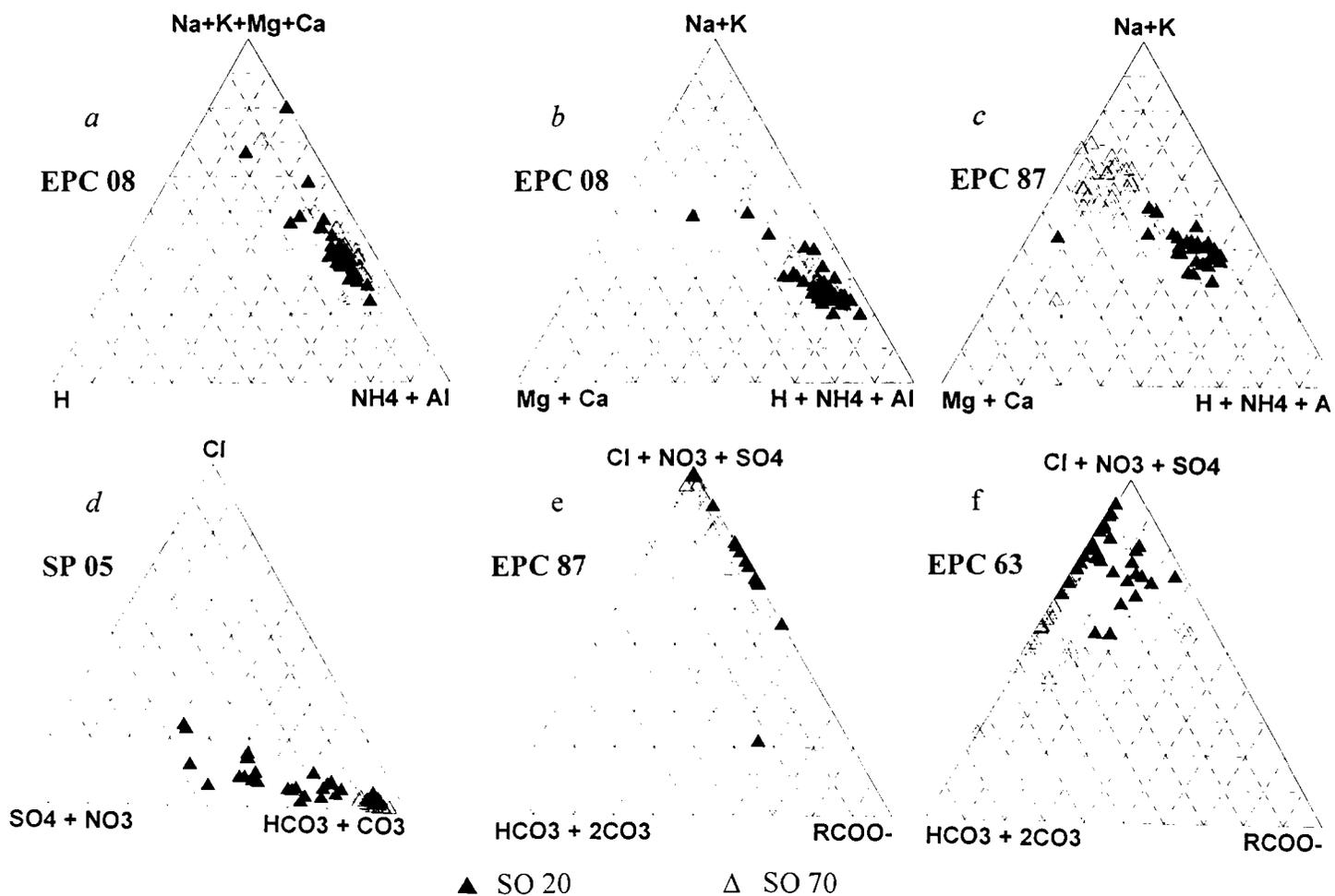


Figure 9 : Diagrammes ternaires des SO 20 et SO 70

- Diagrammes ternaires Na+K+Mg+Ca / H / NH₄+Al

Trois types de placettes peuvent être séparés :

- Les solutions sont bien tamponnées dès 20 cm : elles ne contiennent ni protons ni aluminium, les charges cationiques proviennent donc uniquement de Na, K, Mg et Ca. C'est le cas de EPC 63 et SP 05.
- Les solutions sont mieux tamponnées en profondeur qu'en surface. Le sol a normalement une forte capacité d'échange cationique. Les protons, notamment, peuvent se substituer aux cations dans les complexes argilo-humiques du sol jusqu'à saturation. Ici, à 20 cm il reste des protons libres, mais à 70 cm près de la roche mère, l'acidité n'existe plus. C'est le cas de HET 30 et EPC 87 (Fig. 2b).
- Que ce soit à 20 ou 70 cm, les protons et l'aluminium sont en forte proportion : le flux de protons est trop important, les échanges cationiques sont faibles car le sol a peu de sites d'accueil. Les protons circulent donc librement dans les sols de SP 57 et EPC 08 (Fig. 9a).

- Diagrammes ternaires Na+K / Mg+Ca / H+NH₄+Al

Concernant l'acidité des sols (avec H+Al), ces graphiques confirment les précédents, car :

- pour SP 57 et EPC 08 (Fig. 9b) : il existe peu de différences entre SO 20 et SO 70. Mg et Ca ne représentent que 10 à 30% des charges cationiques, Na et K seulement 20 à 30%. Les échanges cationiques sont donc très faibles.
- pour SP 05 et EPC 63 : le système est peu perturbé, tout apport d'acide est bien neutralisé que ce soit au niveau du sol ou de la roche mère. Le substratum carbonaté de SP 05 libère beaucoup de Ca+Mg, le substratum volcanique de EPC 63 libère plus de Na+K (issus des feldspaths).
- pour HET 30 et EPC 87 (Fig. 9c) : ils sont dans une situation intermédiaire aux deux extrêmes précédents : encore acides à 20 cm, ils sont mieux tamponnés à 70 cm. Le sol et le substratum jouent tous les deux le rôle de tampon, car le rapport %Mg+Ca/%Na+K reste constant en passant de 20 à 70 cm. Cependant, le sol est très acide en surface.

- Diagrammes ternaires Cl / SO₄+NO₃ / HCO₃+CO₃

Le paramètre Cl reste constant car il n'est pas utilisé par les plantes. Normalement, les concentrations en SO₄+NO₃ diminuent et celles en HCO₃+CO₃ augmentent, car les nitrates (et dans une moindre mesure les sulfates) sont absorbés par les plantes ou transformés par les bactéries, et les bicarbonates sont libérés près de la roche mère par altération chimique. Cela s'observe bien pour SP 05 (Fig. 9d) et EPC 63 (Fig. 3b), mais pas du tout pour SP 57 et EPC 08 où les sols sont saturés de cations d'acides forts sur toute leur profondeur. EPC 87 est dans une situation intermédiaire.

- Diagrammes ternaires Cl+SO₄+NO₃ / HCO₃+CO₃ / RCOO⁻

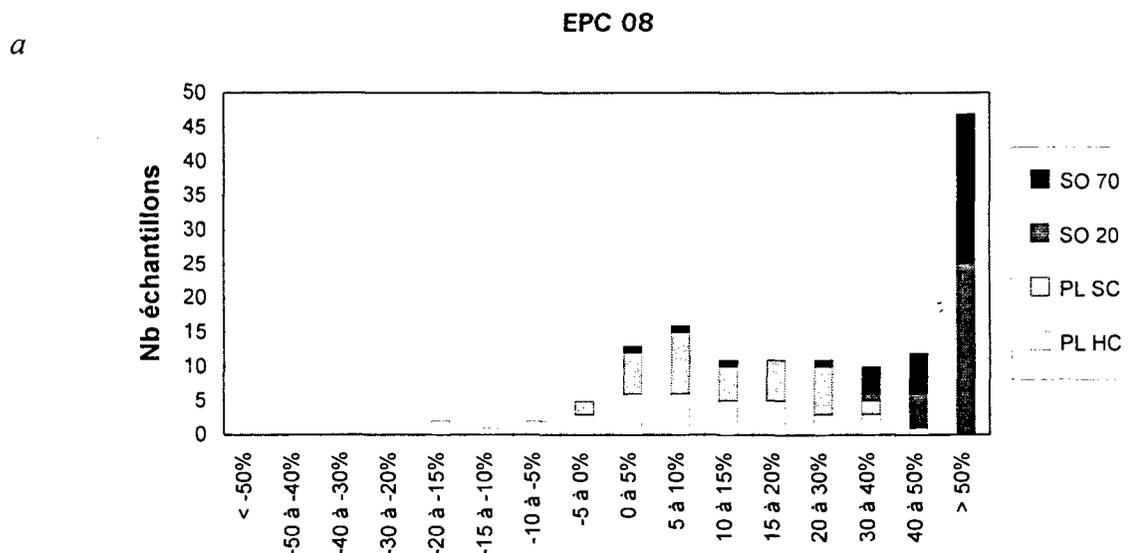
D'une manière générale, une baisse de la proportion de RCOO⁻ est observée de 20 à 70 cm de profondeur. Cela paraît normal car la teneur en matière organique près du substratum est plus faible. Quatre groupes peuvent être séparés :

- SP 57 et EPC 08 : les sols acidifiés contiennent surtout des anions inorganiques forts, et quelques anions organiques faibles à 20 cm.
- HET 30 et EPC 87 (Fig. 9e) : de façon générale, les sols sont riches en anions inorganiques forts et pauvres en anions organiques faibles. Cependant, à 70 cm, la teneur en HCO₃⁻ est plus élevée du fait de l'altération.

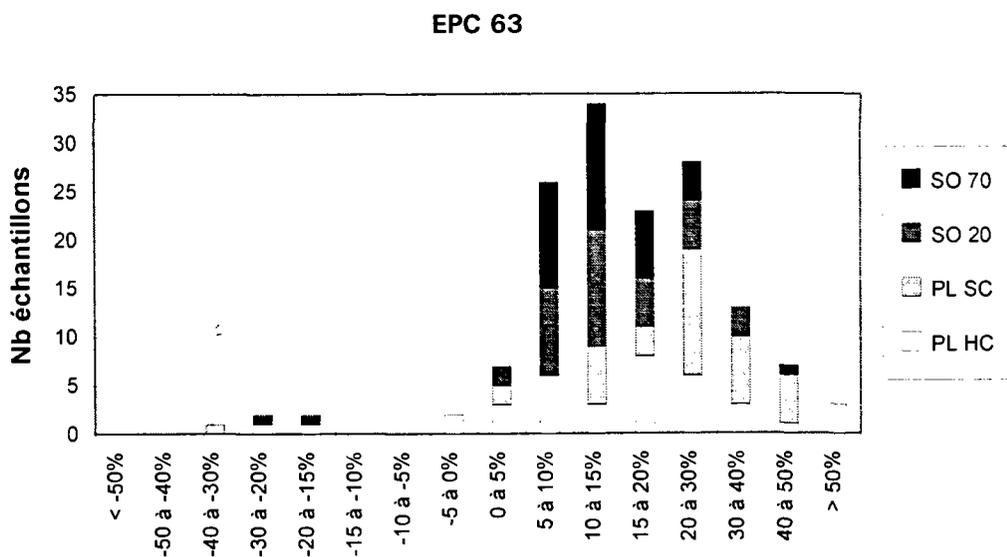
- SP05 : à 20 cm, les anions RCOO^- et HCO_3^- dominant, et à 70cm la proportion de HCO_3^- augmente.
- EPC 63 (Fig. 9f) : à 20 cm les anions inorganiques forts sont en quantité importante alors que les bicarbonates sont faiblement présents. A 70 cm, la proportion de bicarbonates augmente, comme pour les placettes HET 30, EPC 87 et SP 05.

4.2 Electroneutralité dans les solutions

Il est possible d'étudier indifféremment les diagrammes de répartition des BI concernant l'ensemble des 27 placettes, ou ceux regroupant les 7 placettes (Fig. 4). En effet, les graphiques des 7 et des 27 placettes sont quasiment identiques, aussi bien tous types d'eaux confondus que par types d'eaux. Les 7 placettes choisies sont donc bien représentatives de l'ensemble des 27 stations. Sur le graphique représentant tous les types d'eaux, la très grande majorité de BI est positive, caractérisant un déficit anionique. Ce déficit de charge anionique peut être relié à des problèmes sur la mesure de l'alcalinité, dû à la présence de COD et/ou d'aluminium. En effet, les dosages de l'alcalinité, optimisés pour les PLHC (norme météo), ne conviennent pas aux PLSC, SO 20 et SO 70 qui contiennent de la matière organique et de l'Al en fortes concentrations (les hydroxydes d'Al tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ peuvent neutraliser des protons). Les dosages ne descendant pas à un pH assez bas (ils ne vont que jusqu'à 4), les anions faibles et hydroxydes d'Al ne seront pas dosés complètement. Les mesures d'alcalinité sont donc sous-estimées.



b



c

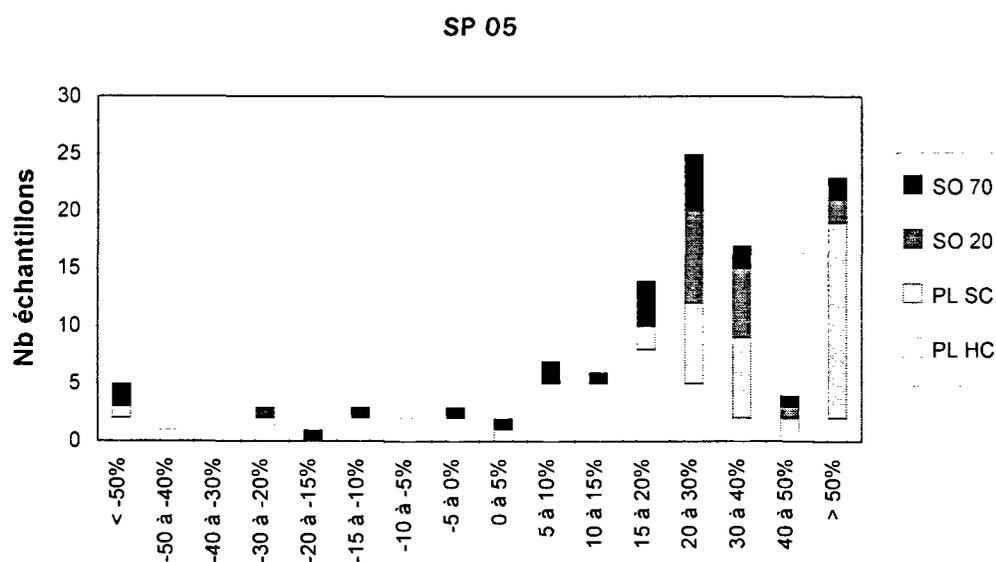


Figure 10 : Diagrammes de répartition des bilans ioniques avec séparation des types d'eaux

Selon les types d'eaux, le déficit anionique est donc plus ou moins important :

- Les PLHC ont un déficit anionique qui n'est pas très marqué. En général, leurs BI sont situées entre +5 et +10% : le COD y est normalement inexistant.
- Les PLSC connaissent un déficit anionique plus fort, puisque la plupart des BI sont situées entre +20 et +30%. Ceci peut être dû à la présence d'acides organiques libérés par les arbres.
- Pour les SO 20, une grande partie des mesures a un très fort déficit anionique (+ de 50%) : le COD y est abondamment présent, ainsi que l'aluminium.

- Pour les SO 70, le déficit anionique est moins important que pour SO 20, mais reste encore élevé. On approche de la neutralité en profondeur, car il y a moins de matière organique et d'aluminium.

De plus, des différences entre les placettes sont observées :

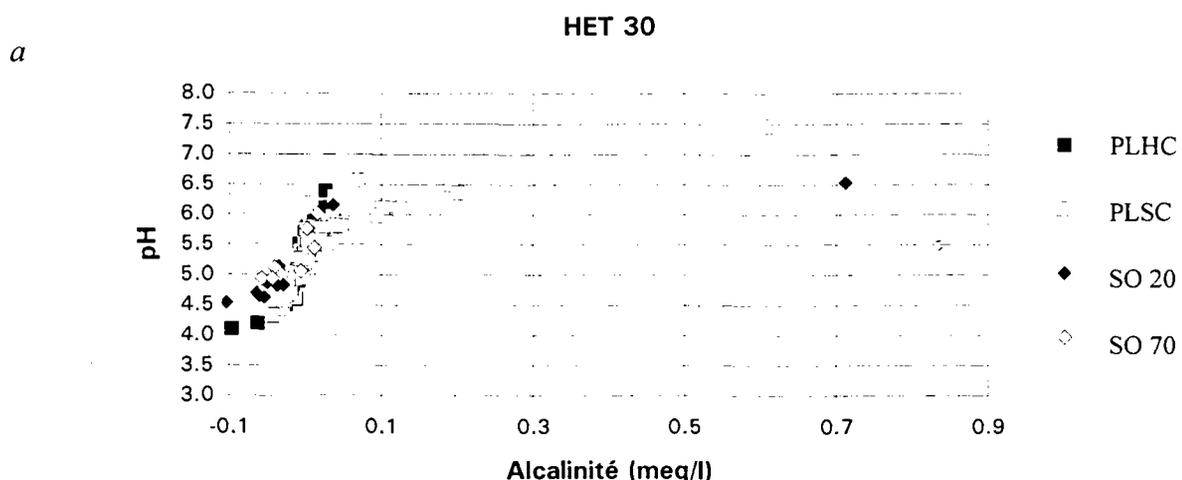
- SP 57 et EPC 08 (Fig. 10a) ont d'importants déficits anioniques, imposés par les solutions de sols très acides, donc très alumineuses.
- EPC 63 (Fig. 10b) est la placette qui se rapproche le plus de l'électroneutralité
- HET 30, PM 40 et EPC 87 sont dans une situation intermédiaire
- SP 05 (Fig. 10c) connaît aussi de forts déficits anioniques, mais imposés ici par les PLSC : leur pH étant basique, la majorité des anions organiques est dissociée. Lors du dosage, un pourcentage important de ces anions ne sera donc pas analysé.

4.3 Acidité-Alcalinité

4.3.1 Pluies hors couvert

Appuyant les tendances observées dans les diagrammes ternaires, les graphiques pH-Alcalinité permettent de distinguer trois groupes de stations, celles recevant :

- peu de pluies acides : EPC 63 (Fig. 5) et SP 05, dont les PLHC ont un pH moyen basique (6,1) : dans cette région au climat sec, les précipitations captent donc des poussières alcalines atmosphériques.
- assez régulièrement des pluies acides : EPC 87 > HET 30 (Fig. 11a) > PM 40
- beaucoup de pluies très acides (pH<5,56) : SP 57 et EPC 08 (Fig. 11b).



b

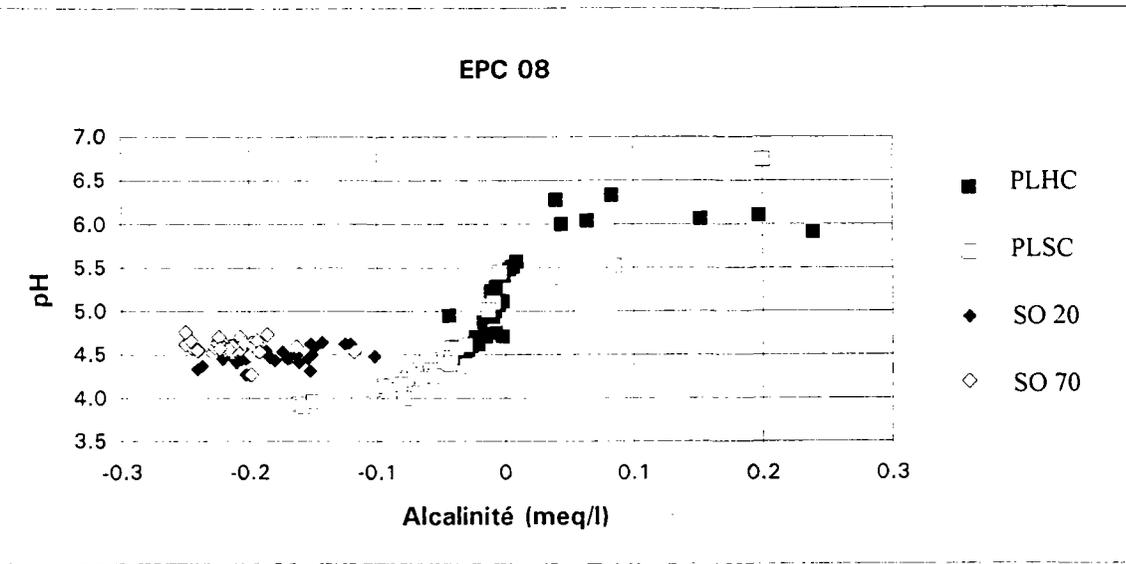


Figure 11 : Relation pH-Alcalinité avec séparation des types d'eaux

4.3.2 Pluies sous couvert

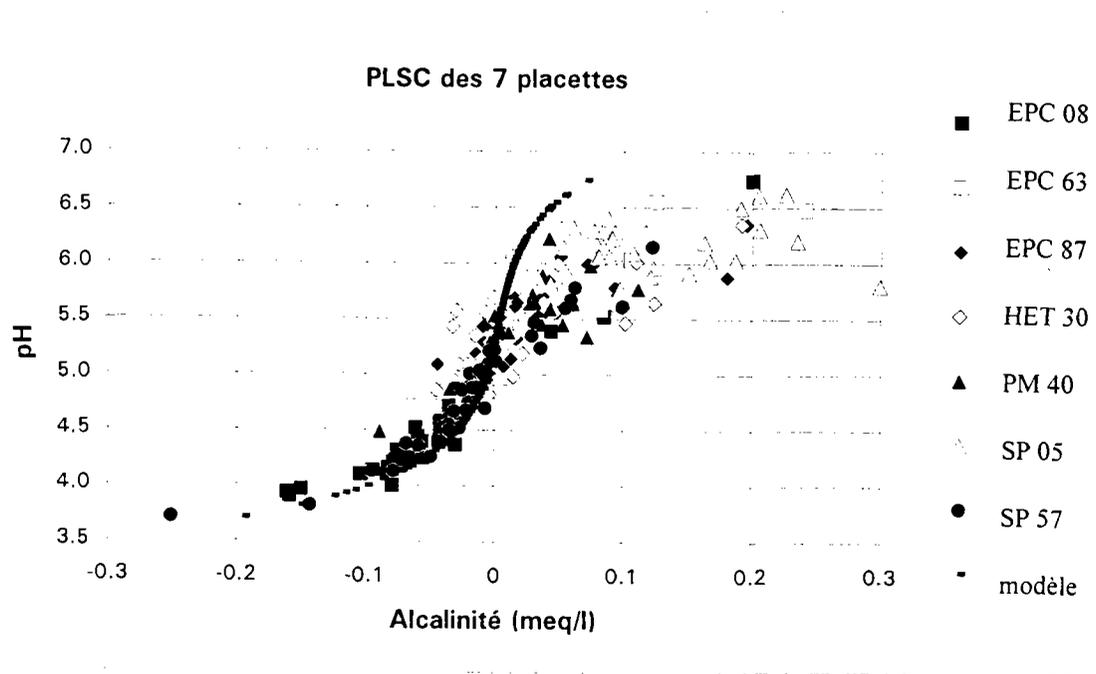


Figure 12 : Relation pH-Alcalinité regroupant les données PLSC des 7 placettes

Après le lessivage des feuilles ou des aiguilles, les PLSC des stations HET 30, PM 40 et EPC 87 présentent une alcalinité proche de la neutralité (Fig. 12). Celles de SP 57 et EPC 08 sont devenues encore plus acides, alors que celles de SP 05 sont restées basiques. Ainsi l'importance des dépôts secs peut être mise en évidence. En effet, des PLHC aux PLSC, le pH de EPC 08 et SP 57 a diminué de

0,5 unité pH, ce qui souligne la fragilité de ces 2 écosystèmes face aux apports acides. L'effet des acides organiques n'est pas visible ici, car pour une même espèce d'arbre (par exemple, les épicéas), le pH peut évoluer différemment : il baisse pour EPC 08 et EPC 63 alors qu'il a tendance à augmenter pour EPC 87 (qui est plus proche de la neutralité pour les PLSC que pour les PLHC). Le pH des PLSC de HET 30 a aussi augmenté, à cause des dépôts secs ou des échanges avec le feuillage de hêtre (moins acides que les épicéas).

4.3.3 Solutions de sols

L'étude des diagrammes pH-Alcalinité de chacune des 7 placettes met en évidence un problème analytique sur les solutions de sols. En effet, les points sont situés à gauche de la courbe, ce qui est normalement impossible. Cela est particulièrement visible pour les stations fortement acides (SP 57 et EPC 08 (Fig. 11b)), mais cela se remarque aussi sur les stations moins acides comme EPC 87 et HET 30. Le pH étant normalement correctement analysé, c'est au niveau de l'alcalinité que se situe le problème analytique, comme cela a été remarqué précédemment (§4.2) : ce sont les fortes concentrations en COD et en Al dans les solutions de sol qui posent un problème lors du dosage.

4.3.4 Comparaison alcalinité mesurée-alcalinité calculée

Ces diagrammes (Fig. 6) confirment les résultats précédents :

- l'alcalinité des précipitations hors couvert est correctement mesurée : Alcalinité calculée = Alcalinité mesurée
- l'alcalinité calculée des PLSC est toujours plus ou moins surestimée par rapport à l'alcalinité mesurée, pour toutes les placettes. Ici, seul le COD est en cause.
- l'alcalinité calculée des SO 20 et SO 70 est toujours fortement surestimée par rapport à l'alcalinité mesurée, sauf pour EPC 63 et SP 05. Là c'est le COD et l'Al qui entrent en jeu.

4.4 Matière organique naturelle

Le manque de données concernant les PLSC ne permet pas de quantifier la contribution du COD à l'alcalinité. Les diagrammes de BI en fonction du COD ne montrent pas de corrélation évidente, tout comme le diagramme du COD en fonction de l'alcalinité par classes de pH.

4.5 Aluminium et pH

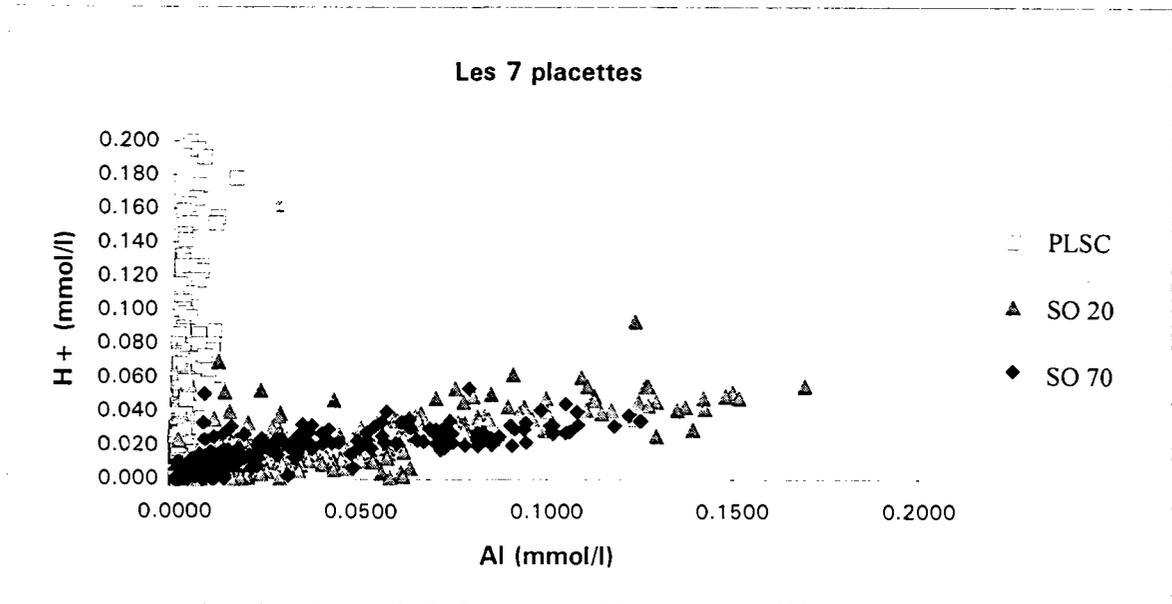


Figure 13 : Relation H^+ -Al pour les PLSC, SO 20 et SO 70 de l'ensemble des 7 placettes

Le graphique pH-Al (Fig. 7) montre deux choses :

- les PLSC sont très pauvres en Al (<10 μ mol/l en général)
- les solutions de sols, pour des pH>5,5 environ, ont très peu d'Al en solution. Mais lorsque le pH est inférieur à 5,5 la concentration en Al augmente rapidement et peut atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à 160 μ mol/l).

Dans le diagramme H-Al (Fig. 13), SO 20 et SO 70 ont été séparés. Les points de ces solutions montrent une tendance linéaire. Leur linéarisation a donné les équation suivantes :

- SO 20 : $H^+ = 0,36 \text{ Al} + 0,0033$ avec $r^2 = 0,64$ et $n = 412$
- SO 70 : $H^+ = 0,30 \text{ Al} + 0,0049$ avec $r^2 = 0,67$ et $n = 290$
- SO 20+SO 70 : $H^+ = 0,34 \text{ Al} + 0,0039$ avec $r^2 = 0,64$ et $n = 702$

L'erreur sur les pentes se situe autour de 0,01 et l'erreur sur les ordonnées à l'origine est de l'ordre de 0,0005. La pente de SO 20 est plus forte que celle de SO 70, la mise en solution de l'Al se fait donc plutôt en subsurface. Une différence de comportement peut être observée entre les PLSC et les solutions de sols : il existe une relation entre H^+ et Al pour les SO, alors qu'il ne semble pas y en avoir pour les PLSC. Cela pourrait donc indiquer un équilibre entre Al dissous et Al solide (hydroxydes d'Al) dans le cas des solutions de sols, mais qui n'existerait pas dans les PLSC où l'Al solide y est absent.

5. CONCLUSIONS

1- Les 7 stations peuvent être classées en quatre catégories : celles dont les précipitations reçues sont constamment très acides (SP 57 et EPC 08), souvent acides (PM 40, HET 30, EPC 87), neutres mais ammoniacquées (EPC 63), neutres voire basiques (SP 05).

2- Un problème analytique sur l'alcalinité a pu être mis en évidence pour les PLSC (dû à la présence de COD) et surtout pour les solutions de sols (à cause de la présence du COD et de l'Al).

3- La composition chimique des pluviollessivats, qui dépend d'abord de celle des précipitations, est aussi fortement influencée par l'incorporation de dépôts secs. Selon leur nature, ceux-ci peuvent aggraver l'acidité des précipitations (SP 57 et EPC 08) ou augmenter leur alcalinité (SP 05). Dans tous les cas, ils apportent également des cations tels que Na, K, Mg et Ca, dont une partie peut aussi provenir des échanges eau-feuillage. La quantification de la contribution des acides organiques à l'alcalinité n'a pas été possible du fait du manque de données.

4- Les solutions de sols à 20 et 70 cm montrent l'état d'avancement de l'acidification des sols : les sols de EPC 63 et SP 05 ne présentent pas d'acidité, alors que ceux de SP 57 et EPC 08 sont saturés en protons. Entre les deux, les sols de EPC 87 et HET 30 sont acides à 20 cm, mais sont bien tamponnés à 70 cm. Cette classification des solutions de sols est donc analogue à celle des PLHC : cela souligne le fort niveau d'acidité des stations EPC 08 et SP 57, un niveau que pourraient atteindre les forêts de EPC 87 et HET 30 si l'acidité des précipitations s'intensifiait dans l'avenir.

5- L'acidification des sols entraîne une mise en solution de l'aluminium, surtout dans les horizons supérieurs du sol. Deux relations linéaires entre H^+ et Al^{3+} ont pu être modélisées, l'une pour SO 20 et l'autre pour SO 70.

6- L'incidence du type de végétation sur la composition des pluviollessivats et des solutions de sol n'a pas pu être clairement observée. Les dépôts secs, notamment, occultent cette incidence.

BIBLIOGRAPHIE

- DRISCOLL C.T., FULLER R.D., et SCHECHER W.D., 1989. The role of organic acids in the acidification of surface waters in the eastern U.S. *Water, Air, and soil pollution*, 43, 21-40.
- MASSABUAU J.-C., et PROBST A., 1990. L'acidification des eaux de surface dans les Vosges. *T.S.M.-L'eau*, 2, 109-111.
- OLIVER B.G., THURMAN E.M., et MALCOM R.L., 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 47, 2031-2035.
- PROBST A., MASSABUAU J.-C., PROBST J.-L., et FRITZ B., 1990. Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 311, Série II, 405-411.
- SULLIVAN T.J., DRISCOLL C.T., GHERINI S.A., MUNSON R.K., COOK R.B., CHARLES D.F., et YATSKO C.P., 1989. Influence of aqueous aluminium and organics acids on measurement of acid neutralizing capacity in surface waters. *Nature*, 338, 408-410.
- ULRICH E., et LANIER M., 1994. Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions de sols (sous-réseau Cataenat). Rapport scientifique sur l'année 1993. ONF, 118 p.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet "Meilleure connaissance des apports atmosphériques acides et de la sensibilité des milieux forestiers à l'échelle du territoire français" n° 96.60.FR.004.0, grâce au soutien financier de la CCE DGVI. Je tiens particulièrement à remercier Mr E. Ulrich de l'ONF pour la mise à disposition de toutes ces données, ainsi que Mr et Mme Probst pour leur soutien dans ce projet. Un très grand merci aussi à Nathalie Fillion pour m'avoir encadré avec patience tout au long du projet, et cela toujours dans la bonne humeur. Je remercie également Wolfgang Ludwig, le deuxième occupant de la salle 361.

RESUME

Le but de ce projet est d'étudier les analyses chimiques de précipitations et de solutions de sols, qui ont été échantillonnées sur 27 sites forestiers en France par le réseau CATAENAT de L'ONF. L'étude de diagrammes ternaires montre que toutes les régions sont soumises à des pluies acides, mais de grandes disparités existent entre elles : certaines reçoivent peu de pluies acides et leur sol n'est pas acide (par exemple, le Massif Central), alors que d'autres en reçoivent beaucoup aggravant l'acidité de ces sols (cas des Ardennes). Cependant, dans le cas des Hautes-Alpes, des poussières atmosphériques alcalines neutralisent l'acidité des précipitations. Lors du ruissellement sur les arbres, les précipitations s'enrichissent en cations tels que Na, K, Mg et Ca, dont une partie provient des dépôts secs, l'autre part provient des échanges eau-feuillage. Elles s'enrichissent également en anions organiques. Une relation entre H^+ et Al^{3+} montre que le processus d'acidification des sols entraîne une mise en solution de l'aluminium. L'incidence du type de végétation sur la composition des pluviolessivats et des solutions de sols n'a pas pu être clairement observée, en raison de l'importance des dépôts secs.

ABSTRACT

The aim of this project is to study chemical data on precipitations and soil solutions, which have been sampled on 27 forest sites in France by the CATAENAT network (ONF). The study of ternary diagrams shows that all areas receive acid rains, but important disparities occur : some areas receive not substantial acid precipitations and their soils are not acidic (Massif Central, for instance), whereas others receive important input of acid rains, influencing soil acidification (Ardennes). However, in the case of Hautes-Alpes, atmospheric alkaline dusts buffer the acidity of the precipitations. When precipitations enters the canopy, they are enriched in base cations such as Na, K, Mg and Ca, which come from dry deposits and from water-foilage exchanges. An enrichment in organic anions is also observed on ternary graphs. A relationship between H^+ et Al^{3+} shows that the acidification process makes Al soluble. The influence of the vegetation type on throughfalls and soil solutions could not be clearly observed, due to the dry deposits.