

# ETUDE DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU CUIVRE ET DU CADMIUM DANS DEUX ECOSYSTEMES FORESTIERS

THESE No 916 ( 1991 )

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE GENIE RURAL

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

CATHERINE KELLER

Ingénieur diplômée ENSFA, diplôme d'études approfondies en sciences du sol  
originaire de Wasterkingen ( ZH)

acceptée sur proposition du jury :

Prof. J.C. Védý, rapporteur  
Dr G. Bourrié, corapporteur  
Dr J. Buffle, corapporteur  
Dr M. Robert, corapporteur  
Dr J. Tarradellas, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1991



*Que toutes les personnes ayant  
contribué à la réalisation de ce travail  
soient ici chaleureusement  
remerciées.*



## **TABLE DES MATIERES**

### ***Etude du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans deux écosystèmes forestiers.***

Résumé.....	I
Summary.....	II
Zusammenfassung.....	III
Riassunto.....	IV
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>Première partie: CADRE DE L'ETUDE.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I: Revue bibliographique.....</b>	<b>8</b>
1. Généralités.....	8
1.1. Sources naturelles.....	8
1.2. Impact anthropique.....	8
1.3. Toxicité des métaux lourds.....	9
2. La Suisse et les métaux lourds.....	9
3. Le cuivre et le cadmium: deux métaux à étudier.....	10
3.1. Le cadmium.....	10
-Le cadmium dans les sols.....	11
3.2. Le cuivre.....	11
- Le cuivre dans les sols.....	12
<b>Chapitre II: Les sites expérimentaux.....</b>	<b>13</b>
1. Critères du choix.....	13
2. Processus géochimiques de l'évolution des roches silicatées en climat tempéré: conséquences sur le comportement intrapédique des métaux lourds.....	14
3. Caractéristiques régionales.....	15
3.1 St-Cierges et le Jorat.....	15
3.1.1. Géographie.....	15
3.1.2. Climat.....	15
3.1.3. Géologie.....	15
3.1.4. Pédologie.....	16
3.1.5. Végétation.....	16
3.2. Champex et le Val d'Arpette.....	17
3.2.1. Géographie.....	17
3.2.2. Climat.....	17
3.2.3. Géologie - hydrologie.....	17
3.2.4. Pédologie.....	17
3.2.5. Végétation.....	19
<b>Chapitre III - Présentation des stations.....</b>	<b>20</b>
1- St-Cierges: une pessière sur sol brun acide.....	20
1.1. Situation géographique.....	20
1.2. Données climatiques.....	20
1.3. Végétation.....	21
1.3.1. Phytosociologie.....	21
1.3.2. Structure du peuplement.....	22
1.4. Géologie.....	22
1.5. Pédologie.....	22
1.5.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	22
1.5.2. Minéralogie des argiles.....	23
1.5.4. Extension géographique.....	23
1.6. En résumé.....	23
2. Champex: une forêt mixte de résineux sur podzol.....	23
2.1. Situation géographique.....	23
2.2. Données climatiques.....	23
2.3. Végétation.....	24
2.3.1. Phytosociologie.....	24
2.3.2. Structure du peuplement.....	24
2.4. Géologie.....	25
2.5. Pédologie.....	25

2.5.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	25
2.5.2. Minéralogie des argiles .....	26
2.5.4. Extension géographique .....	28
2.6. En résumé.....	28
3. Récapitulatif des caractéristiques principales des deux stations étudiées. .....	28
<i>Deuxième partie: EVALUATION DES STOCKS DE CUIVRE ET DE CADMIUM DANS LES DEUX ECOSYSTEMES.....</i>	
	29
Remarques.....	30
1. Protocole.....	30
* Prélèvement d'échantillons de la strate arborescente .....	30
* Prélèvement d'échantillons de la strate herbacée .....	30
* Prélèvement d'échantillons de sol.....	30
* Techniques analytiques.....	31
2. Résultats.....	31
2.1. Evaluation préalable des quantités de matière des écosystèmes au printemps 1989 et variations annuelles .....	31
2.1.1. Les stocks de matière sèche au printemps 1989 .....	31
2.1.1.1. La biomasse végétale.....	31
- La biomasse aérienne.....	31
- La biomasse souterraine.....	32
2.1.1.2. Les sols.....	32
2.1.2. Variations annuelles des stocks.....	32
2.1.2.1. La biomasse végétale.....	32
- La biomasse aérienne.....	32
- La biomasse souterraine.....	33
2.1.2.2. Les sols.....	33
2.2. Etudes des concentrations.....	33
2.2.1. Concentrations dans les différents organes végétaux.....	33
- Station de St-Cierges.....	33
- Station de Champex .....	35
2.2.2. Concentrations dans les sols.....	36
- Station de St-Cierges.....	36
- Station de Champex .....	36
2.2.3. Conclusions partielles.....	37
2.3. Etude des stocks de cuivre et cadmium.....	37
2.3.1. Stocks de Cu et Cd au printemps 1989.....	37
2.3.1.1. La biomasse végétale.....	37
- St-Cierges.....	37
- Champex.....	37
2.3.1.2. Les sols.....	38
- Le sol brun acide de St-Cierges.....	38
- Le podzol de Champex.....	38
2.3.2. Les variations de stocks.....	38
2.3.2.1. La biomasse végétale.....	38
2.3.2.2. Les sols.....	39
2.3.3. Synthèse.....	39
3. Discussion et conclusions.....	40
3.1. La végétation.....	40
3.2. Les sols.....	41
3.3. Comparaisons.....	41
<i>Troisième partie: ESTIMATION DES FLUX.....</i>	
	43
<i>Chapitre I. Matériels, méthodes et protocole expérimental.....</i>	
	44
1. Equipement général.....	44
1.1. Prélèvement des solutions destinées au calcul des flux.....	44
1.1.1. Analyse des contraintes liées au choix de l'appareillage.....	44
1.1.1.1. Caractéristiques générales des matériaux. .....	44

1.1.1.2. Contraintes spécifiques liées au prélèvement de la solution du sol.....	44
1.1.2. Description des dispositifs de prélèvement.....	45
* La pluie.....	45
* Les pluviolessivats.....	46
* La neige et les nivolessivats.....	46
* Les écoulements le long des troncs.....	46
* Les eaux gravitaires du sol.....	46
* Les retombées de litière.....	47
1.2. Equipement annexe.....	47
2. Mise en place de l'appareillage.....	47
2.1. Installation des collecteurs de surface.....	47
2.2. Plan d'installation et technique de mise en place des lysimètres. .....	47
3. Protocoles d'expérience et méthodes analytiques.....	50
3.1. Suivi dans le temps.....	50
3.1.1. Les solutions.....	50
3.1.2. Les retombées de litière.....	53
3.2. Prélèvements ponctuels.....	53
4. Traitements statistiques des résultats.....	53
4.1. Statistiques descriptives univariées.....	53
4.2. Comparaison par paire.....	53
4.3. Test de comparaison global.....	53
<i>Chapitre II: Résultats.....</i>	<i>54</i>
1. Le bilan de l'eau.....	54
1.1. St-Cierges.....	54
- Les précipitations.....	54
- Les pluviolessivats.....	54
- Les solutions de sol.....	56
1.2. Champex.....	57
- Les précipitations.....	57
- Les pluviolessivats.....	57
- Les solutions de sol.....	59
2. Etude des concentrations en cuivre et en cadmium.....	59
2.1. Concentrations moyennes en solution.....	59
2.1.1. St-Cierges.....	59
2.1.1.1. Cuivre.....	59
2.1.1.2. Cadmium.....	59
2.1.2. Champex.....	60
2.1.2.1. Cuivre.....	60
2.1.2.2. Cadmium.....	60
2.1.3. Concentrations moyennes en solutions: synthèse et conclusion.....	60
2.2. Variations temporelles des concentrations en solution.....	68
2.2.1. St-Cierges.....	68
2.2.1.1. Cuivre.....	68
2.2.1.2. Cadmium.....	68
2.2.2. Champex.....	68
2.2.2.1. Cuivre.....	68
2.2.2.2. Cadmium.....	69
2.2.3. Variations temporelles des concentrations en solution: synthèse et conclusion.....	69
2.3. Concentrations dans les chutes de litière: moyennes et variations saisonnières.....	76
2.3.1. St-Cierges.....	76
2.3.2. Champex.....	76
2.3.3. Concentrations dans les chutes de litière: synthèse et conclusion.....	76
2.4. Synthèse et conclusion: comparaison du cuivre et du cadmium .....	77
3. Flux totaux et variations saisonnières: Apports respectifs des différents compartiments à la dynamique de Cu et Cd dans les deux écosystèmes.....	78
3.1. St-Cierges.....	78

3.1.1. Cuivre.....	78
3.1.1.1. Flux totaux .....	78
3.1.1.2. Evolution saisonnière .....	79
3.1.2. Cadmium .....	80
3.1.2.1. Flux totaux .....	80
3.1.2.2. Evolution saisonnière .....	80
3.2. Champex.....	80
3.2.1. Cuivre.....	80
3.2.1.1. Flux totaux .....	80
3.2.1.2. Evolution saisonnière .....	80
3.2.2. Cadmium .....	85
3.2.2.1. Flux totaux .....	85
3.2.2.2. Evolution saisonnière .....	85
3.3. Synthèse et conclusion aux calculs de flux.....	85
3.3.1. ...pour la station de St-Cierges .....	85
3.3.2. ...pour la station de Champex .....	91
3.3.3. ...et pour les deux stations.....	91
4. Essai de calcul d'un bilan de matière.....	94
4.1. Présentation du modèle .....	94
4.2. Evaluation des bilans de Cu et Cd sur les deux années de mesure.....	94
4.3. Synthèse et conclusion.....	94
<i>Chapitre III: Discussions générales sur l'estimation des flux.....</i>	<i>96</i>
1. Discussion méthodologique.....	96
1.1. La technique lysimétrique .....	96
1.2. Représentativité des stations du point de vue hydrique.....	97
2. Discussion des résultats.....	97
2.1. Les concentrations.....	97
2.2. Les flux et les bilans de matière .....	100
3. Synthèse et comparaison entre les flux et les stocks. ....	101
<i>4ème partie: Formes d'existence et de transfert du cuivre et du cadmium dans les deux systèmes sol-végétation.....</i>	<i>105</i>
<i>Chapitre I: Distribution de Cu et Cd dans le sol.....</i>	<i>107</i>
1. Spéciation matricielle de Cu et Cd dans le sol brun acide et le podzol.....	107
1.1. Choix de la procédure et principe de l'extraction séquentielle .....	107
1.2. Choix des extractants .....	108
1.3. Protocole expérimental de l'extraction séquentielle.....	109
1.4. Résultats .....	111
1.4.1. St-Cierges. ....	111
* Le cuivre .....	111
* Le cadmium .....	111
* L'aluminium, le fer, le manganèse et le silicium .....	111
1.4.2. Champex.....	111
* Le cuivre.....	111
* Le cadmium .....	114
* L'aluminium, le fer, le manganèse et le silicium .....	114
2. Répartition de Cu et Cd dans les fractions granulométriques des horizons organo-minéraux du sol brun acide et du podzol.....	114
2.1. Intérêt du fractionnement physique et de l'extraction au pyrophosphate de sodium.....	114
2.2. Protocole expérimental.....	115
* Fractionnement physique.....	115
* Extractions au pyrophosphate de Na .....	115
2.3. Résultats.....	115
* Fractionnement physique.....	115
* Extractions au pyrophosphate de Na .....	119
3. Conclusions: discussion et apports respectifs de l'extraction séquentielle et du fractionnement physique.....	120
3.1. L'extraction séquentielle.....	120
3.1.1. Efficacité de l'extraction séquentielle.....	120
3.1.2. Sélectivité des extractants. ....	120

3.1.3. Interprétation des résultats du cuivre et du cadmium .....	121
3.2. Intérêt du fractionnement physique .....	123
3.3. Cas particulier des horizons organiques et organo-minéraux .....	123
3.4. Finalement.....	124
<i>Chapitre II: Spéciation du cuivre et du cadmium en solution</i> .....	125
1. Introduction et généralités.....	125
2. Prédiction des espèces en solution par modélisation (modèle thermodynamique).....	126
2.1. Principe et programme de modélisation .....	126
2.2. Résultats .....	126
Station de St-Cierges.....	128
Station de Champex.....	128
3. Etude des espèces en solution par chromatographie d'échange ionique .....	128
3.1. Principaux avantages et inconvénients.....	128
3.2. Matériel et méthodes.....	129
3.2.1. Caractéristiques et préparation des résines:.....	129
3.2.2. Méthodes analytiques .....	130
3.3. Résultats .....	130
3.3.1. Séparation sur résine échangeuse d'anions.....	130
3.3.2. Séparation sur résine échangeuse de cations.....	131
3.3.3. Interprétation des résultats obtenus par les résines échangeuses d'ions.....	133
4. Mesure des propriétés complexantes de la matière organique par titration potentiométrique.....	137
4.1. Principe et domaine d'application. ....	137
4.2. Choix des échantillons.....	138
4.3. Protocole expérimental.....	138
4.4. Résultats .....	138
5. Discussion: Apports respectifs des trois techniques d'étude de la spéciation en solution.....	142
5.1. Comparaison des résultats obtenus par modélisation mathématique et par résines échangeuses d'ions.....	142
5.2. Comparaison des résultats par titrations potentiométriques et par résines échangeuses d'ions.....	143
5.3. Commentaires sur les résultats .....	145
<i>Synthèse de la quatrième partie</i> .....	147
<i>Conclusion générale</i> .....	151
<i>Références bibliographiques</i> .....	155
<i>Annexes</i> .....	171



## Résumé

Ce travail avait pour but l'étude du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans des milieux faiblement perturbés et situés hors de toute source importante de pollution. C'est pourquoi deux écosystèmes forestiers ont été choisis et suivis pendant deux ans: une pessière (*Picea abies*) sur sol brun acide et une forêt de résineux mélangés (*Picea abies*, *Pinus cembra*, *Larix decidua* et *Abies alba*) sur podzol; la première située sur le Plateau suisse (alt. 850 m) et la seconde sur la bordure orientale du Massif du Mont-Blanc (alt. 1650 m). Toutes deux sont caractéristiques de régions soumises à une faible pollution diffuse.

Les quantités stockées dans la végétation et le sol ont été évaluées. Les flux de métaux ont été mesurés grâce à un suivi des eaux gravitaires (pluie, pluviollessivats, écoulements sur troncs et solutions lysimétriques de sol) et des retombées de litière. Enfin, les formes d'immobilisation des métaux dans les sols et les formes de transfert de ces deux éléments en solution ont été étudiées par extraction séquentielle pour les premières et chromatographie d'échange ionique et électrode sélective pour les secondes. L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure d'une part sur le niveau moyen de pollution des stations et d'autre part sur les fonctionnements ponctuels et annuels de ces écosystèmes vis-à-vis du cuivre et du cadmium.

- Les concentrations et flux mesurés dans les différents compartiments des deux écosystèmes sont bas et permettent de confirmer l'hypothèse de départ postulant que les sites étaient peu pollués.

- La traversée d'un écosystème modifie de manière significative le chimisme des solutions. Les changements sont plus marqués pour Cu que pour Cd et dans ce cadre, le couple pessière/mull acide est plus efficace que la forêt mélangée/mor.

- Il n'est pas possible de mettre en évidence de véritables lois de variations saisonnières des concentrations ou des flux. Mais la diffusion d'un polluant métallique au travers de l'écosystème est quasiment instantanée.

- Le sol apparaît comme le lieu privilégié du stockage et de l'immobilisation des métaux. Les horizons organiques et organo-minéraux ont un rôle particulièrement actif dans ces processus.

- Les exportations hors de l'écosystème sont très limitées. Elles sont relativement plus importantes pour le podzol que pour le sol brun acide et plus élevées pour Cd que pour Cu.

- Les formes de transfert et de stockage, ainsi que les modes privilégiés d'apport au sol dépendent du métal considéré:

le cuivre arrive au sol principalement par les chutes de litière. Dans le sol il s'associe préférentiellement à la matière organique (si l'on excepte le compartiment silicaté). En phase soluble, il forme surtout des complexes avec les composés organiques en solution (acides fulviques de PM < 1000 dalton). Il est donc fortement immobilisé dans le sol et ne peut donc pas être aisément entraîné le long du profil.

A l'opposé, le cadmium est principalement véhiculé par voie liquide et est alors essentiellement présent sous forme ionique. Dans le sol il est moins fortement lié à la matrice que Cu: il s'associe principalement aux oxydes de Fe et Mn.

Pour les deux métaux, les concentrations en solution d'élément libre sont fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique dissoute. Celle-ci présente un caractère hétérogène et polyfonctionnel se traduisant par une capacité de complexation similaire pour tous les échantillons.

Les différences de comportement observées entre les deux métaux permettent d'expliquer la plus ou moins grande rapidité de diffusion d'un flux polluant de cuivre et de cadmium au travers d'un écosystème, puis vers les aquifères. Par contre, le sol intervient comme facteur discriminant lors de la comparaison des deux stations.

## Summary

The biogeochemical cycle of copper and cadmium has been studied in two forested ecosystems for two years. These two sites are: a) a Norway spruce forest (*Picea abies*) on an acid brown soil (FAO: Dystric cambisol) and b) a mixed coniferous forest (*Picea abies*, *Pinus cembra*, *Larix decidua* and *Abies alba*) on a podzol. Both of them are located on low heavy metal polluted sites: the Swiss Plateau (850 m a.s.l.) for the first one and the oriental edge of the Mont-Blanc Massif (1650 m a.s.l.) for the second one.

The Cu and Cd stocks in the vegetation and in the soil are evaluated. Heavy metal fluxes through the ecosystems are determined by analysis of concentrations and quantities of rain, throughfalls, stemflows, lysimetric soil solution and litterfall. In addition, the forms of Cu and Cd immobilization in soils are studied by means of sequential extraction, whereas immobilization forms in solution are studied by means of ion exchange chromatography and selective electrode.

The results obtained allowed us to draw conclusions concerning the general pollution level in the experimental sites and the annual and/or detailed behaviour of Cu and Cd in the ecosystems. The conclusions are the following:

- As expected, the sites are not polluted since concentrations and fluxes are low.
- The chemical composition of solutions is modified during transition through the ecosystem, especially the copper concentrations. The acid brown soil humic layer is more efficient than the podzol humic layer in modifying this composition.
- There is no significant seasonal variation of concentrations and fluxes. However, the metal diffusion through the ecosystem is almost immediate.
- The soil plays an essential role in the immobilization of the heavy metals. The organic and organo-mineral layers are particularly active in this process.
- Exportations out of the ecosystems are limited. They are relatively more important for the podzol than for the acid brown soil and higher for Cd than for Cu.
- Transfer and stocking forms, and the ways of input to the soil depend on the metal considered: Copper input to the soil is mainly due to litterfall. In the soil, the metal has a preference to be associated with organic matter. In solution, it forms complexes with dissolved organic matter (mainly fulvic acid of MW < 1000 dalton). So, it is strongly retained within the soil and it cannot be easily drained out of the soil profile. At the opposite, cadmium is mostly transported by liquid means (throughfalls). In solution, it is present as free cadmium ions. In the soil, it is less strongly fixed than Cu since Cd is mostly associated with Fe and Mn oxides. For both of the metals, the free ion concentration in solution depends on pH and the saturation rate of organic matter. The latter has a heterogenous and polyfunctional character which explains a similar complexing capacity for all the samples studied.

The differences observed in copper and cadmium behaviour can explain the variable diffusion of a polluting Cu and Cd flux through a given ecosystem and to the aquifer. The soil intervenes as a discriminating factor when the two experimental sites are compared.

## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es den biochemischen Kreislauf des Kupfers und des Cadmium in einem wenig perturbierten Milieu und ohne jegliche wichtige Verschmutzungsquelle zu untersuchen. Deshalb wurden zwei Waldökosysteme ausgewählt, die während zwei Jahren untersucht wurden: ein Fichtenwald (*Picea abies*) auf saurer Braunerde und ein Wald mit gemischten Nadelbäumen (*Picea abies*, *Pinus cembra*, *Larix decidua* und *Abies alba*) auf Podsol; das erste befindet sich im schweizer Mittelland (Höhe 850 m.) und das zweite an der Ostgrenze des Mont Blanc-Massifs (Höhe 1650 m.). Beide sind typisch für Regionen, die einer nur schwachen und diffusen Verschmutzung ausgesetzt sind.

Die in der Vegetation und im Boden eingelagerten Mengen an Kupfer und Cadmium wurden ermittelt. Der Fluss dieser Metalle wurde an Hand der Analyse verschiedener Lösungen (Regen, Bestandesniederschlag, Stammablaufwasser und lysimetrische Lösung des Bodens) und des Streufalls gemessen. Die immobilisierten Formen der beiden Elemente in den Böden wurden mit sequentiellen Extraktionen und ihre transferierten Formen in der Lösung mit Ionenaustauschchromatographie und selektiven Elektroden untersucht.

An Hand der Resultate können folgende Schlüsse über das mittlere Niveau der Verschmutzung dieser Stationen und über das augenblickliche und jährliche Funktionieren dieser Ökosysteme im Bezug auf Cu und Cd gezogen werden:

- die Konzentrationen und die gemessenen Flussraten der verschiedenen Teile der beiden Systeme sind niedrig und ermöglichen die Definition dieser Standorte als wenig verschmutzt;

- die Durchquerung eines Ökosystems verändert auf signifikante Art und Weise den Chemismus der Lösungen. Die Veränderungen sind beim Kupfer stärker ausgeprägt als beim Cadmium; das Paar Fichtenwald/saurer Mullhumus ist wirksamer als das Paar Mischwald/Rohhumus;

- es ist nicht möglich richtige Gesetze für die jahreszeitlichen Variationen der Konzentrationen oder Flussraten aufzuzeigen. In der Lösung ist der Transfer der Metalle durch ein Ökosystem fast augenblicklich;

- der Boden scheint ein privilegierter Ort für die Einlagerung und die Immobilisierung der Metalle zu sein. Vor allem die organischen und organo-mineralischen Horizonte haben eine besonders aktive Rolle;

- der Ökosystemaustrag ist begrenzt, oder sogar nicht existierend. Er ist wichtiger für den Podsol als für die saure Braunerde, und höher für Cd als für Cu;

- die Transfer- und Einlagerungsformen, wie auch die wichtigsten Eintragsarten zum Boden hängen von dem jeweiligen Metall ab: das Kupfer gelangt vor allem mit dem Streufall in den Boden; dort assoziiert es sich, abgesehen von den Silikaten, hauptsächlich mit den Humusstoffen. In der gelösten Phase formt es vor allem Komplexe mit löslichen organischen Substanzen (Fulvosäuren mit Molekulargewicht < 1000 Dalton). Es ist demnach im Boden stark immobilisiert und kann nicht leicht dem Profil entlang ausgewaschen werden.

Im Gegensatz dazu wird Cd hauptsächlich durch die flüssigen Wege transportiert, es ist also vor allem in ionischer Form vorhanden. Im Boden bindet es sich weniger stark an die Matrizie als Cu, es assoziiert sich hauptsächlich an die Fe- und Mn-Oxyde.

Für beide Metalle sind die Konzentrationen der Metallionen in der Lösung Funktion des pH und der Saturationsrate der gelösten organischen Substanzen. Diese zeigen einen heterogenen und polyfunktionalen Charakter, der sich durch eine für alle Proben ähnliche Komplexationsfähigkeit bemerkbar macht.

Die Unterschiede im Verhalten, die zwischen den beiden Metallen beobachtet werden, können die mehr oder weniger grosse Diffusionsgeschwindigkeit eines Verschmutzungsflusses durch ein Ökosystem, und schliesslich bis zu dem Grundwasser, erklären. Die Unterschiede zwischen den beiden Standorten betreffend das Verhalten von Kupfer und Cadmium hängen jedoch hauptsächlich vom Faktor Boden ab.

## **Riassunto**

Nel corso di uno studio della durata di due anni, è stato osservato il ciclo biogeochimico del rame e del cadmio in due ecosistemi forestali: un' abetaia su suolo bruno acido e una foresta mista di resinose su podzol, situate in regioni poco sottomesse agli effetti di un inquinamento diffuso.

Le quantità dei metalli accumulati nella vegetazione e nel suolo, sono state valutate e i loro flussi quantificati attraverso la misurazione delle acque gravitazionali (pioggia, soluzioni di scorrimento lungo i tronchi e attraverso la copertura vegetale e soluzioni raccolte da lisimetri nel suolo) e degli apporti di lettiera.

Infine, le forme di immobilizzazione di Cu e Cd e le loro forme di transfert in soluzione, sono state studiate mediante estrazione sequenziale, rispettivamente cromatografia di scambio ionico e elettrodo selettivo.

L'insieme dei risultati ottenuti permette di trarre delle conclusioni, da un lato, sul livello medio di contaminazione delle parcelle e dall'altro sui funzionamenti globali e puntuali dei due ecosistemi per ciò che concerne Cu e Cd:

- le misurazioni dei flussi e delle concentrazioni effettuate ai differenti livelli degli ecosistemi, permettono di definire questi ultimi come poco inquinati.

- Il suolo è il luogo privilegiato dello stoccaggio e dell'immobilizzazione dei metalli. Gli orizzonti organo-minerali e organici possiedono, a questo proposito, un ruolo di primaria importanza.

- Le migrazioni fuori dall'ecosistema sono molto limitate o addirittura nulle. Esse sono relativamente più importanti per il podzol che non per il suolo bruno e più elevate per il Cd che non per il Cu.

- L'attraversamento di un ecosistema (e in particolare dello strato di humus), modifica significativamente il chimismo delle soluzioni. I cambiamenti sono più marcati per Cu che per Cd e, in questo contesto, la coppia abetaia/mull acido si rivela più efficace della foresta mista/mor.

- Non è possibile stabilire una legge di variazione stagionale; la diffusione dei flussi di Cu o Cd è pressochè istantanea.

- Le forme di transfert e di immobilizzazione come pure le modalità di apporto al suolo, sono legate al tipo di metallo.

I flussi di Cu sono fortemente modificati durante l'attraversamento degli ecosistemi; il metallo presenta una notevole affinità per la materia organica: arriva al suolo principalmente con gli apporti di lettiera e nel suolo si associa di preferenza alla materia organica. In soluzione, è presente soprattutto legato alla materia organica solubile, con cui forma dei complessi. Il forte bloccaggio nel suolo pregiudica notevolmente la sua mobilità e dunque la possibilità di migrazione fuori dal profilo.

Per contro, il Cd è veicolato principalmente sotto forma liquida come ione. Nel suolo è legato meno stabilmente del Cu alla matrice. Esso si associa soprattutto agli ossidi di Fe e Mn.

Per i due metalli, le concentrazioni d'elemento libero in soluzione sono in funzione del pH e del tasso di saturazione della materia organica dissolta. Questa possiede un carattere eterogeneo e multifunzionale che si traduce in una capacità di complessazione paragonabile in tutti i campioni.

Le diversità di comportamento osservate su Cu e Cd permettono di spiegare la più o meno grande rapidità di diffusione di un flusso inquinante attraverso un ecosistema e in seguito verso il sistema imbrifero. Per contro, le differenze riscontrate tra le due parcelle per ciò che concerne il comportamento dei due metalli, sono dovute principalmente al fattore suolo.

## INTRODUCTION

La pollution (air, eau, sol...) est aujourd'hui un phénomène suffisamment bien établi pour que chercheurs d'une part et instances gouvernementales d'autre part se penchent sur ses impacts à court, moyen et long termes sur l'environnement et sur la santé humaine.

Les métaux lourds entrant dans l'environnement aux cours de processus naturels ou industriels (de l'exploitation minière jusqu'à l'utilisation et/ou le rejet du produit fini) s'accumulent dans la biosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère. Ces métaux s'accumulent le long de la chaîne alimentaire et au-delà d'un certain seuil, ils peuvent avoir des conséquences néfastes sur le fonctionnement des écosystèmes. En particulier, ils sont apparus comme un facteur important pouvant porter atteinte à la qualité des sols, et représentent à ce titre un facteur de dégradation des sols de la même manière que l'érosion, la fatigue des sols, l'acidification ou ... l'urbanisation.

Dans la plupart des pays occidentaux, la dégradation qualitative et quantitative de la couverture pédologique est aujourd'hui prise en considération. Mais selon les pays, cette préoccupation aboutit à une prise en charge très variable du problème et débouche encore rarement sur une protection active et globale des sols (HÄBERLI et al, 1986). Dans ce contexte, le problème plus spécifique de la pollution par les métaux lourds est peu abordé. Cependant, afin d'aboutir à une approche commune du problème, les pays membres de la Communauté Economique Européenne ont adopté le 12 juin 1986 une directive proposant des intervalles de valeurs limites de concentrations en métaux lourds pour les sols supportant l'épandage de boues d'épuration, pour les boues d'épuration elles-mêmes, et fixant les quantités annuelles maximales de boues épandables.

En Suisse, la prise de conscience des atteintes portées à l'environnement s'est concrétisée par la loi du 7 octobre 1983 (loi sur la protection de l'environnement) dont les articles 33 et 34 du chapitre 4 concernent directement la protection des sols. Les ordonnances OBOUE (8/4/81), OPAIR (16/12/85) et OSUBST (9/6/86) favorisent indirectement la protection des sols vis-à-vis des pollutions. L'ordonnance d'application OSOL (1/9/86) s'attache à définir des valeurs indicatives de concentration en métaux lourds et en fluor dans les sols, au-dessus desquelles "l'intégrité et la fertilité à long terme des sols" ne sont plus garanties. Elle règle également l'observation et l'évaluation de la charge en polluant. Les valeurs proposées ne constituent cependant pas des limites absolues et s'adressent plus particulièrement aux sols à vocation agricole (sol dont la teneur en humus n'excède pas 15%).

Or selon sa nature (diffuse ou ponctuelle), la pollution métallique peut avoir un impact à une échelle plus ou moins grande et peut donc toucher diversement les écosystèmes naturels. L'effet négatif sera fonction des quantités apportées, du rythme des apports, des caractéristiques du (des) métal (aux) et de celles du milieu.

Les pollutions ponctuelles, facilement localisables géographiquement et en général suffisamment concentrées pour que les effets toxiques apparaissent à court terme et de manière aiguë, ont été et sont encore bien étudiées. La pollution diffuse par les métaux lourds d'écosystèmes naturels tels que les écosystèmes forestiers, bien que non spectaculaire, pose cependant la question de l'impact à moyen et long termes de ce type de pollution sur le fonctionnement de ces écosystèmes et la pollution des aquifères. Il est important de connaître comment ces apports anthropiques s'intègrent au cycle naturel de ces métaux. A plus longue échéance, on peut s'interroger sur les perturbations éventuelles des cycles biogéochimiques de la matière voire de la pédogénèse, qui peuvent en découler.

C'est pourquoi il nous est apparu intéressant de suivre le devenir de quelques métaux lourds dans des écosystèmes forestiers soumis à une pollution diffuse, afin d'évaluer d'une part leur degré de pollution et corrélativement leur fragilité, et d'autre part leur capacité de rétention et/ou de mobilisation de ces métaux.

C'est pourquoi, pour ce travail nous avons décidé de suivre la démarche ci-dessous:

- évaluation de la composition en métaux lourds (cuivre et cadmium) de l'écosystème,
- mise en évidence d'un fonctionnement moyen et de fonctionnements ponctuels en réponse à des impulsions extérieures,

- détermination des facteurs pouvant expliquer ce fonctionnement.

L'écosystème forestier en général englobe la faune, la flore et le sol jusqu'à la roche-mère. Tous les apports par retombées atmosphériques sont considérés comme entrées dans l'écosystème, et tout ce qui part du sol par drainage, ruissellement ou érosion constituent les sorties. Les autres mouvements de métaux représentent des transferts internes à l'écosystème.

Dans une première étape nous évaluerons donc à un instant donné  $t_0$ , les quantités de métal existantes dans l'ensemble de l'écosystème sol-végétation (la faune n'est pas prise en compte) à partir de leurs poids de matière sèche et de leurs concentrations en Cu et Cd. Ces quantités ou *stocks* se répartissent de manière variable dans les différents *compartiments* de la végétation des strates arborescente et herbacée (organes ou groupes d'organes des végétaux) et du sol (horizons). Elles sont calculées à partir de mesures ou d'estimations des concentrations et quantités de matière.

Ces stocks sont susceptibles de varier dans le temps de diverses manières:

- par accumulation dans un (ou des) compartiment(s) de l'écosystème, des métaux apportés par les retombées atmosphériques et le cycle biogéochimique des éléments (altération de la roche libérant des métaux, absorption racinaire...). Cette accumulation peut être proportionnelle à l'accroissement de la biomasse, ou peut se faire par augmentation des concentrations dans un des compartiments.

- par exportation hors de l'écosystème par drainage hors du profil, coupe de la végétation, ruissellement et érosion.

L'évaluation des apports/exportations au niveau de l'écosystème global et des transferts entre les différents compartiments de celui-ci constitue la seconde étape de ce travail:

Elle implique le suivi au cours du temps (dans notre cas pendant deux ans) des *flux*, c'est-à-dire des quantités de métaux 1) apportées à l'écosystème par les retombées atmosphériques sous forme de pluie, 2) transitant au travers de l'écosystème sous forme soluble et solide 3) sortant de l'écosystème par drainage (les autres facteurs sont négligés). Ces flux peuvent être approchés grâce à la mesure des concentrations en métal et des masses des "vecteurs" (eaux gravitaires récoltées au-dessus et aux différents niveaux de l'écosystème, chutes de litière). La redistribution des métaux au sein de l'écosystème par l'intermédiaire de la végétation n'est pas mesurée directement mais peut éventuellement être approchée par l'établissement d'un bilan de matière.

Les connaissances acquises par l'évaluation des stocks et la mesure des flux restent cependant descriptives. Pour pouvoir, en particulier, les généraliser à d'autres situations- car on ne peut mener d'étude aussi détaillée qu'en un nombre limité de points et pendant un temps restreint- il faut disposer de données complémentaires, au premier rang desquelles la spéciation des éléments étudiés. Cette spéciation peut être effectuée sur la matrice du sol -afin de déterminer le mode de liaison du métal au sol- ou sur les solutions participant au transfert des métaux -les formes préférentielles de transfert conditionnant la mobilité des métaux au travers de l'écosystème et leur disponibilité pour les plantes.

Toutes ces étapes nécessitent au préalable de replacer dans un contexte général, la problématique de la pollution diffuse par les métaux lourds. C'est d'elle dont dépendent partiellement les critères présidant au choix de stations susceptibles de permettre une telle étude. C'est elle qui a déterminé le choix des métaux.

La démarche énoncée ci-dessus et schématisée ci-contre constitue le cadre du travail que nous présentons ici.

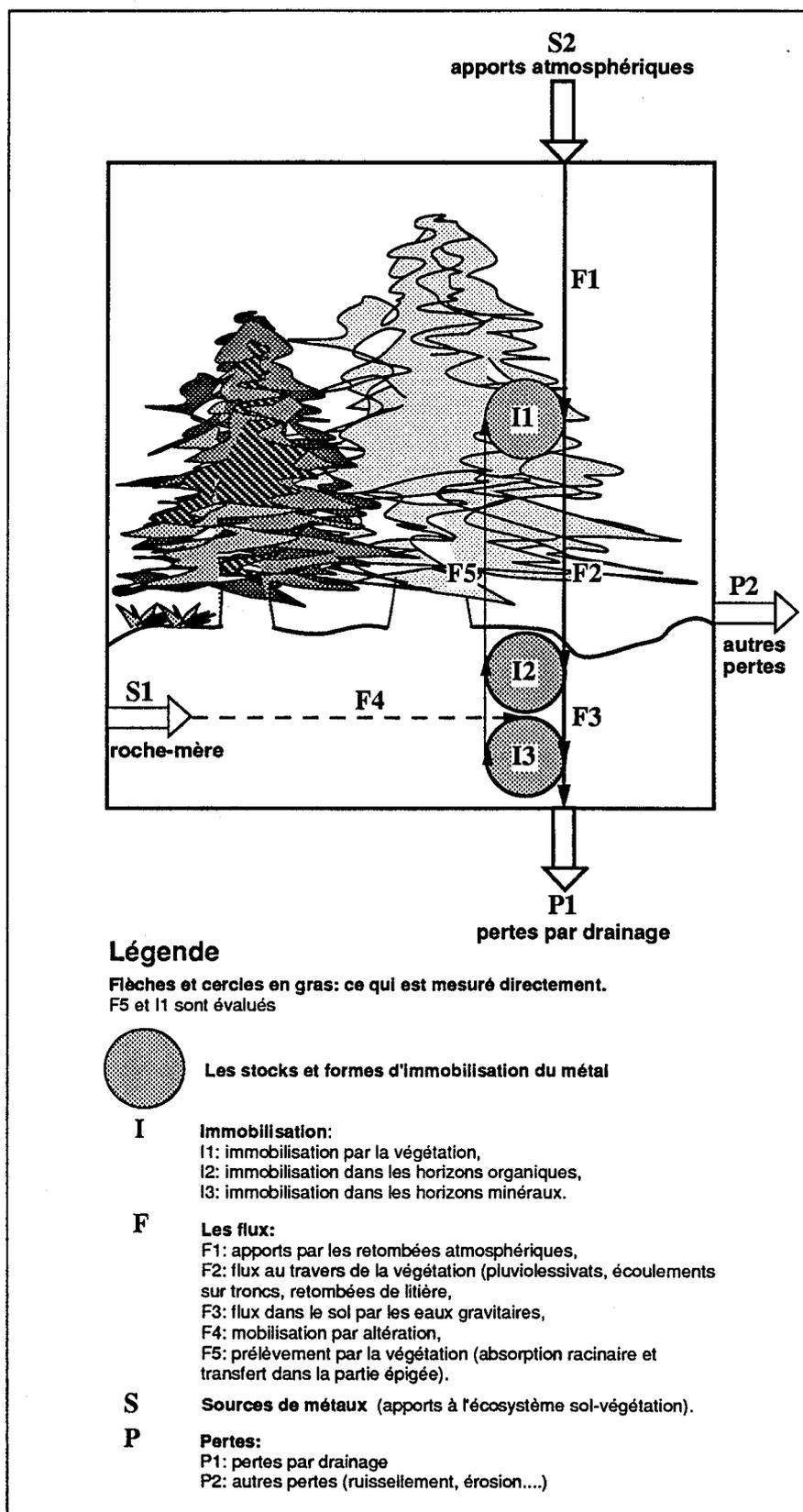


Schéma simplifié du cycle des métaux dans un écosystème sol-végétation.



**Première partie**

**CADRE DE L'ETUDE**



## **Chapitre I: Revue bibliographique.**

### **1. Généralités**

#### **1.1. Sources naturelles**

Les métaux lourds sont habituellement définis comme des éléments métalliques de densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Ce groupe inclut 70 éléments y compris les éléments artificiels. En faibles quantités, ils peuvent être essentiels à la vie (Cu, Ni, V, Zn...) et font partie des oligo-éléments; à concentrations élevées, ils provoquent des dysfonctionnements biologiques.

Dans les conditions naturelles, les métaux lourds sont présents en faibles concentrations à la fois dans la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère (Annexe 1, tab. 1): traditionnellement les teneurs en métaux lourds dans les océans sont infimes et sont la conséquence de leur faible mobilité géochimique, elle-même résultant de leur solubilité restreinte. Leurs concentrations dans la lithosphère varient selon la génèse des roches. Dans les sols, la composition en éléments traces est directement héritée de la roche-mère durant les phases d'altération, puis progressivement la pédogénèse introduit une dynamique propre au sol. Dans les végétaux, les concentrations en métaux lourds dépendent approximativement de celles des sols sur lesquels ils croissent.

Les magmatites (18% de la croûte terrestre) constituent la principale source de métaux lourds (MATTHESS, 1984).

Les émissions volcaniques représentent une autre source naturelle de métaux traces (cas du cadmium). Il semble aussi que les végétaux puissent libérer des quantités non négligeables de plomb et zinc dans l'atmosphère (BEAUFORT et al, 1975).

#### **1.2. Impact anthropique**

L'activité humaine, en libérant brutalement des quantités importantes d'éléments traces dans la biosphère a modifié, parfois à l'échelle mondiale, le cycle de ces éléments. Ainsi selon LANTZY et MAC KENZIE (1979) et GALLOWAY et al (1982), les dépôts atmosphériques de As<sup>\*1</sup>, Cd, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se\*, Ag, V et Zn sont contrôlés par les activités anthropiques. Ceux de Al\* ne dépendent encore qu  des sources naturelles tandis que ceux de Be\*, Co, Mo, Sn, Te\* et Tl ne sont pas suffisamment connus. Pour ZOLLER (1984), par contre, les activités humaines n'auraient pas encore d'impact mesurable sur le cycle de Cd, même à l'échelle de l'hémisphère nord. Mais globalement, PACYNA et al (1984) considèrent qu'en Europe les émissions naturelles d'éléments traces sont insignifiantes en regard des sources anthropiques.

La principale source de pollution par les métaux lourds est la consommation d'énergie et de matière minérale. L'agriculture et les rejets non contrôlés de déchets peuvent dans certains cas être à l'origine de pollutions ponctuelles des sols (Cd des engrais phosphatés, Cu de la bouillie bordelaise, métaux lourds contenus dans les déchets organiques de ferme ou dans les déchets industriels).

L'effet de la pollution par les métaux lourds varie selon les caractéristiques physico-chimiques de l'élément considéré, le type d'émission et la quantité  mise. La pollution peut être ponctuelle, localisée autour de la source (quelques dizaines de mètres à quelques km) ou diffuse (  longue distance) impliquant alors le transport dans l'atmosphère des métaux sous forme gazeuse ou particulaire sur des centaines ou des milliers de km (pollution des glaces des pôles).

Les pollutions ponctuelles posent des problèmes aigus de contamination des sols, de phytotoxicité et finalement d'intoxication humaine, soit par émissions atmosphériques, soit par dépôts des résidus industriels, boues d'épuration ou pollution des eaux de surface par les eaux résiduaires.

Les pollutions diffuses ont un impact plus controversé: leur étendue a cependant pu être montrée par des études menées sur les glaces des pôles (BOUTRON, 1986; G RLACH et al, 1989) et en Scandinavie (RAMBAEK et al, 1980; HVATUM et al, 1983; STEINNES, 1984 et 1987; ADMUNDSEN et al, 1989).

---

<sup>1</sup> \*Il s'agit d'éléments traditionnellement étudiés, mais ne répondant pas à la définition des métaux lourds. Sont considérés comme éléments traces les éléments dont la concentration dans les roches et les sols n'excède pas 1%.

Dans tous les cas, une augmentation des concentrations en métaux lourds conduit à des phénomènes de toxicité humaine, animale et végétale. Les seuils de toxicité ne sont pas clairement définis; ils dépendent du métal et du milieu dans lequel celui-ci se trouve.

### 1.3. Toxicité des métaux lourds

BOWEN (1979) considère qu'un élément devient potentiellement toxique lorsque le taux d'extraction de cet élément excède le taux naturel de son cycle d'un facteur dix ou plus; dans ces conditions, les éléments traces potentiellement les plus dangereux pour la biosphère sont: Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Te\*, W et Zn. Actuellement pourtant, dix éléments seulement sont considérés à haut risque pour la santé de l'environnement (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1984). Ils diffèrent quelque peu de ceux de la liste précédente: Be\*, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se\*, V et Zn. Mis à part Be et Se, il s'agit donc uniquement de métaux lourds.

D'un point de vue général, les polluants inorganiques ont en commun certaines caractéristiques environnementales:

- bioaccumulation affectant plus particulièrement la composition des plantes, sans causer de dommages facilement détectables,

- réaction dans les tissus vivants: perturbation du métabolisme et réduction de la photosynthèse.

En ce qui concerne la santé humaine, divers cas d'intoxication ont déjà été recensés à travers le monde. On peut ainsi citer, en zone urbaine, les concentrations élevées de plomb et de cadmium ayant provoqué en Grande-Bretagne et en Belgique des troubles neurologiques (NEEDLEMAN et al, 1979; NEEDLEMAN, 1980; FULTON et al, 1989) et rénaux (ROELS et al, 1981). Des rejets d'eaux résiduaires contaminées en Hg et Cd dans les eaux de surface ont eu des conséquences désastreuses à Minamata (Hg) et sont à l'origine de la maladie de Itai-Itai au Japon (KATO et al, 1978).

Le principal effet des pollutions diffuses semble s'exercer sur les micro-organismes du sol (TYLER et al, 1989) et en particulier sur les bactéries fixatrices d'azote, les bactéries ammonifiantes (toxicité de Cd, Hg, As) (STRZELEC et KOTHS, 1980) et celles responsables de la minéralisation du phosphore (toxicité de Cu) (TYLER, 1976). Les champignons sont également très sensibles. C'est l'activité enzymatique qui semble être la première touchée.

Finalement la pollution à longue distance n'est pas considérée comme la source principale de charge en métaux lourds des sols: bien que les apports augmentent (la quasi totalité des éléments ont un facteur d'accumulation dans le sol >1), ils restent faibles en regard des quantités déjà présentes. Dans ce contexte le sol apparaît donc comme un compartiment très spécial situé à l'interface biosphère/lithosphère agissant à la fois comme un puits géochimique pour les contaminants et comme un tampon naturel contrôlant le transport des éléments chimiques vers l'atmosphère, l'hydrosphère et la biomasse. Les effets de la pollution diffuse sur l'environnement seraient donc plutôt dus à des changements de mobilité pouvant intervenir par exemple lors de pluies acides (STEINNES et al, 1989). Or la mobilité potentielle est une caractéristique variable selon les métaux et différents auteurs ont proposé les ordres de mobilité suivants: Selon TYLER (1978) on a:  $Mn \geq Zn \geq Cd > Ni > Cu > V > Cr > Pb$ ; pour MAYER et HEINRICHS (1980), la libération des métaux lourds par décomposition de la litière du sol se fait dans l'ordre  $Mn > Ni > Cd > Cu > Cr \approx Zn > Co \approx Fe \approx Pb$ . A long terme, le devenir de ces métaux dans les sols reste donc hypothétique. Mais quelles que soient leurs sources, les métaux lourds et plus généralement les éléments traces, atteindront finalement la surface du sol et leur destin dépendra des propriétés physico-chimiques du sol.

## 2. La Suisse et les métaux lourds

En Suisse, la pollution diffuse et ponctuelle par les métaux lourds constitue un problème majeur lié principalement à la gestion des déchets. Des études (ZOBRIK, 1983; HERTZ et al, 1988; rapports Sanasilva) ont montré l'étendue de la pollution diffuse sur le territoire suisse. Cependant, selon VOGEL et al (1989), les concentrations moyennes en métaux lourds mesurées dans les 20 premiers cm des sols de l'ensemble de la Suisse, sont encore largement en-deçà des valeurs indicatives proposées par l'OSOL (en ppm : Pb=23.8; Cd=0.23; Cu=23.3; Ni=23.5 et Zn=56.1).

Dans le Bassin lémanique qui nous intéresse plus particulièrement, des études ponctuelles ont permis de situer l'état général de pollution des eaux et des sols à un niveau relativement bas: les eaux du Léman ont des teneurs en métaux lourds très faibles (voire non détectables pour Pb et Cd), inférieures aux valeurs recommandées par l'OMS pour la boisson, tandis que les sédiments du lac ont vu leurs concentrations diminuer depuis dix ans et finir par se stabiliser à un niveau acceptable. Seule exception au tableau: Cd dont les teneurs ont continué à augmenter régulièrement depuis dix ans (CIPEL, 1989). En comparaison, les sédiments du Rhône ont des concentrations plus faibles, tandis que ceux des autres rivières vaudoises présentent en général les valeurs les plus élevées en éléments traces. Toutes ces teneurs sont par ailleurs non négligeables comparées aux valeurs de la littérature (TESSIER et al, 1979).

Dans les sols vaudois, les métaux lourds sont en concentrations relativement basses (tableau 1), bien que l'horizon de surface porte souvent la marque de la pollution environnante (FERNEX, 1985).

Niveau du sol	Cu en ppm	Zn en ppm	Cd en ppb
0 - 5 cm	5 - 12	45 - 75	120 - 200
horizon C	6 - 13	45 - 75	120

*Tableau 1: concentrations moyennes en Cu, Cd et Zn dans les sols du Plateau vaudois (FERNEX, 1985)*

En Valais, les teneurs des sols en Pb, Cd, Cr, Ni, Hg, Th et Zn restent très faibles et toujours inférieures aux valeurs indicatives (Service de l'Environnement du Canton du Valais). Le Haut-Valais se distingue du Bas-Valais par des teneurs moyennes en cuivre plus réduites (en général <50 ppm dans le Haut-Valais contre 40 à plus de 60 ppm dans le Bas-Valais). Le fluor, avec des concentrations supérieures à la valeur indicative constitue une pollution importante de ce canton bien qu'il ne fasse pas partie des métaux lourds. Les analyses effectuées près des gisements métallifères font ressortir ponctuellement des teneurs plus élevées qu'ailleurs. Tandis que les sols de vignoble présentent en surface des teneurs en Cu toujours très élevées (100 ppm et plus).

Dans les sols du canton de Genève, les concentrations de plomb et mercure sont très variables et peuvent être localement élevées (Pb=400 ppm; Hg=1300 ppb); elles ne sont jamais inférieures à 14 ppm pour Pb et 50 ppb pour Hg (LANDRY, 1979).

Le bassin lémanique et les cantons riverains sont donc globalement peu pollués en métaux lourds.

D'après des analyses de concentrations de métaux lourds dans les aiguilles et les feuilles des arbres (Sanasilva, 1986), les concentrations les plus élevées se rencontrent cependant dans les zones les plus densément peuplées.

Selon ce même rapport, la pollution par les métaux lourds s'accompagne également d'apports d'azote atmosphérique qui fragilise et diminue la diversité des écosystèmes forestiers. D'une manière globale des signes de dépérissement forestier sont apparus depuis quelques années ce qui a suscité la mise sur pied de programmes nationaux de recherche sur la pollution de l'air et les dégâts aux forêts (PNR 14+, PNR 22) (FLÜHLER et al, 1990). Mais d'ores et déjà, des mesures de limitation des émissions polluantes ont été prises (généralisation de l'essence sans plomb, utilisation de filtres à poussières plus performants, décharges contrôlées...), en conséquence des mesures législatives (HÄBERLI, 1987).

### **3. Le cuivre et le cadmium: deux métaux à étudier**

Il apparaît d'après ce qui suit que le cadmium et le cuivre constituent deux exemples de polluants, suffisamment différents dans leur comportement et leur histoire pour permettre une approche des différents mécanismes intervenants lorsqu'un de ces éléments entre dans un écosystème.

Ce bref rappel sur Cd et Cu précise leur caractéristiques, afin de mieux évaluer leur impact respectif et les problèmes spécifiques liés à leur utilisation.

Le cuivre et le cadmium appartiennent respectivement aux groupes I B et II B du tableau périodique. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 2 de

l'annexe 1. Ce sont elles qui vont en grande partie conditionner le comportement du métal dans l'environnement.

### 3.1. Le cadmium

On ne reconnaît au cadmium aucune fonction essentielle à la vie. Il est toxique pour les plantes, les animaux et l'homme. Le cadmium en excès dans les sols provoque sur la végétation chlorose, brunissement des feuilles et des racines (inactivation de certains enzymes et blocage de la photosynthèse). Le seuil de phytotoxicité se situerait entre 3 et 8 ppm.

Il n'existe pas de cadmium pur dans la nature: seule la greenockite (sulfure de Cd), rare et sans valeur commerciale, contient 76% de Cd. Le cadmium, dont la production mondiale s'est stabilisée à 18 000 t/an, est utilisé (et il est souvent irremplaçable) pour les revêtements cadmiés, dans les colorants, comme stabilisant des PVC, dans les batteries Ni/Cd et les alliages divers.

La pollution par Cd peut être d'origine naturelle (volcanisme, altération de certains calcaires) ou anthropique. On distingue 3 types d'activités à l'origine des pollutions par le cadmium: les industries de production (mines de Zn/Cd, Cu, Pb), les industries de transformation et les industries où Cd est une impureté (traitement des déchets, combustibles fossiles, sidérurgie, agriculture). En Europe les industries de transformation sont la source majeure de la pollution en cadmium (HUTTON, 1982); le sol est le milieu le plus directement touché (94% des rejets de Cd). Les émissions dans l'atmosphère ne représentent que 2% en Europe (HUTTON, 1982) et 12.8% aux Etats-Unis (YOST et MILES, 1979) de la totalité des rejets. Au niveau mondial on a mesuré des apports atmosphériques allant de 2 g/ha.an (Suède) (TYLER, 1978 et 1981) à 21 g/ha.an (Tennessee, EU) (VAN HOOK et al, 1977). En Europe, il arrive sur les sols agricoles 2 à 5 g Cd/ha.an, et 30 à 60% du cadmium des plantes viennent directement de l'atmosphère.

D'une manière générale, il apparaît que les apports atmosphériques de Cd sont toujours supérieurs aux sorties mesurées, et ceci même en zones forestière ou rurale (VAN HOOK et al, 1977; HANSEN et TJELL, 1978; ZOTTL et al, 1979; MAYER et HEINRICH, 1980).

En Suisse, l'importation moyenne est de 120 tonnes/an de Cd pur (il n'y a pas d'industries lourdes). La pollution s'effectue principalement par l'intermédiaire des déchets urbains qui sont en partie déposés sur les sols (2 tonnes), tandis que 5 à 6 t atteignent les sols par les précipitations et 1 t provient des engrais phosphatés (KELLER et BRUNNER, 1983). En moyenne, il arrive par les précipitations 2 µg Cd/m<sup>2</sup>.jour, tandis que l'air a une concentration moyenne de 10 ng/m<sup>3</sup>.

#### -Le cadmium dans les sols

La concentration moyenne dans les sols oscille entre 0.07 et 1.1 ppm, avec une moyenne de 0,5 ppm, des valeurs supérieures indiquant, d'après KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1984) un impact anthropique. Pourtant, des essais au Danemark (KOFOED et SONDERGARD KLAUSEN, 1983) ont montré qu'on n'observait pas d'accumulation de Cd dans des sols agricoles traités ou non avec des boues d'épuration riches en Cd. Dans ce cas, la concentration de Cd dans les sols semblait principalement contrôlée par la composition chimique de la roche-mère.

Dans les sols, la solubilité de Cd est largement dépendante du pH, mais la nature des surfaces adsorbantes et des ligands ont également leur importance: d'une manière générale, alors que l'activité de Cd est fortement contrôlée par le pH, la matière organique et les sesquioxides peuvent contrôler la solubilité de Cd dans les sols acides, tandis que dans les sols alcalins elle est contrôlée par des processus de précipitation. Finalement Cd est surtout mobile dans des sols acides dont le pH varie entre 4.5 et 5.5.

A long terme l'accumulation de cadmium dans l'environnement peut donc poser de réels problèmes de toxicité.

### 3.2. Le cuivre

Le cuivre est le troisième métal après le fer et l'or à avoir été utilisé par l'homme. Ses applications vont des conduites d'eau et d'électricité aux appareillages divers, aux toitures, à la médecine et à l'agriculture. Sa production mondiale s'élève à 8.5 millions de tonnes/an. Le cuivre se rencontre principalement dans les roches magmatiques contenant 52 à 66% de SiO<sub>2</sub>.

Contrairement au cadmium, le cuivre est un élément essentiel à la vie. Dans les plantes, on sait qu'il intervient dans le processus photosynthétique et dans le métabolisme des protéines et des hydrates de carbone; mais son rôle reste encore assez mal connu.

Une carence en Cu (il s'agit toujours de carence primaire) induit sur les plantes des problèmes de lignification et une réduction des panicules (ces carences sont fréquentes dans les sols podzoliques). Un excès pose des problèmes racinaires et limite l'absorption du phosphore et du fer (chlorose ferrique).

Comme pour le cadmium, les apports atmosphériques de cuivre sont toujours supérieurs aux exportations hors des écosystèmes. Ils peuvent aller de 18 g/ha.an dans la Forêt Noire (RFA) (ZÖTTL et al, 1979) à 224 g/ha.an dans la forêt de Solling (RFA) (MAYER et HEINRICH, 1980).

#### - Le cuivre dans les sols

Selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1984), les concentrations moyennes dans les sols naturels oscillent entre 6 et 60 ppm.

Le principal danger de la pollution par le cuivre vient de son accumulation à la surface des sols. Les concentrations dans les horizons de surface peuvent donc très rapidement atteindre des seuils critiques. D'après des travaux de l'INRA Bordeaux (DELAS, 1963; JUSTE, 1970), le cuivre devient phytotoxique à partir de concentrations en Cu échangeable de 25 ppm dans les sols sableux très acides; le risque de toxicité est réel avec 50 ppm pour des pH < 5 et avec 100 ppm pour des pH inférieurs à 6.

Le cuivre est inclus dans des minéraux facilement altérables: il est considéré comme faisant partie des métaux lourds les plus mobiles dans les processus hypergènes. Il réagit facilement avec les composés minéraux et organiques du sol et peut précipiter avec les sulfures, les carbonates et les hydroxydes, ce qui immobilise Cu dans le sol. Les processus contrôlant la fixation de Cu par les sols sont donc: l'adsorption sur les oxydes et hydroxydes, les processus de précipitation et copréciptation, mais surtout la chélation et la complexation: la capacité de fixation du cuivre par un sol et la solubilité de Cu dépendent de la quantité et de la nature des composés organiques présents. Selon BLOOM et MAC BRIDE (1979) et BLOOMFIELD (1981)  $\text{Cu}^{2+}$  est immobilisé par coordination directe avec les oxygènes fonctionnels des substances organiques, contrairement aux autres cations bivalents.

## **Chapitre II: Les sites expérimentaux.**

### **1. Critères du choix**

Le sujet de ce travail dicte divers impératifs dans le choix des sites d'étude: le suivi de la pollution diffuse implique des contraintes d'ordres méthodologique et pratique, qui déterminent un certain nombre de critères:

- Des écosystèmes forestiers ont été choisis car, contrairement aux agrosystèmes, ils sont soumis à des interventions humaines minimales. S'ils sont de surcroît éloignés de sources ponctuelles de pollution, ils constituent le cadre le plus adéquat pour l'étude des pollutions diffuses par les métaux lourds.
- Les sites ont été choisis de manière à être caractéristiques d'une grande unité géographique, homogène d'un point de vue phytosociologique et pédologique et représentatifs des écosystèmes existant dans les cantons de Vaud et Valais.
- La périphérie des zones urbaines et la proximité de zones industrielles polluantes ont été évitées afin de limiter les effets d'une pollution ponctuelle et... les risques de vandalisme. Les stations ont donc été recherchées en zone agricole ou touristique.
- Les sols les plus favorables à l'étude de transferts sont les sols dans lesquels la mobilité des métaux lourds est maximale. Les sols à pédogénèse acide répondent à ce critère. Les plus courants comprennent les sols bruns acides et les sols podzolisés. Afin d'observer le maximum de différence et d'établir le rôle de la pédogénèse dans la redistribution des métaux le long des profils, un sol brun acide et un podzol ont été choisis. Le fonctionnement général de ces types de sols est d'autre part bien connu et les cycles des éléments majeurs et mineurs ont été largement étudiés (JUSTE, 1965; ROBIN, 1979; BRUCKERT, 1970; SOUCHIER, 1971; DE CONINCK, 1980; DUCHAUFOR, 1983). Ces types de sols se rencontrent sur le Plateau vaudois et dans les Alpes centrales.

Afin de faciliter le suivi, les sols doivent remplir un certain nombre de conditions:

- ne pas être hydromorphes car la présence d'une nappe temporaire induit des processus complexes propres à ces milieux,
- être profonds et suffisamment différenciés pour permettre une étude par horizon.
- avoir des caractéristiques physiques facilitant la pose d'appareils de récolte de la solution du sol (taux d'argile et charge en cailloux faibles).
- Des peuplements forestiers bien établis, si possible naturel, ont été recherchés. Le peuplement forestier initial sur podzol a pu facilement être trouvé dans les Alpes centrales. Par contre, le Plateau vaudois où se rencontrent principalement les sols bruns acides, a subi des modifications anthropiques importantes (BARDET, 1971), et la monoculture d'épicéas a remplacé la plupart des groupements originaux: ainsi les sapinières-hêtraies climax du Jorat (étage montagnard) ne se rencontrent plus qu'en quelques points restreints du Plateau et dans le Jura. La station à sol brun acide, située sur le Plateau et supportant une pessière, est donc représentative de cette évolution.
- D'un point de vue climatique il était important de se trouver dans une région où le brouillard est un phénomène mineur. Celui-ci est en effet connu pour être à l'origine d'apports polluants concentrés (concentrations en métaux lourds et acidité multipliées par 10 à 50) (SIGG et al, 1985; LOVETT et al, 1982) et son prélèvement est délicat. Bien que FUHRER (1986) évalue la contribution du brouillard à une augmentation de 2 à 3% des dépôts totaux de soufre, azote et chlorure sur le Plateau central (région agricole au sud de Berne), une grande partie du Plateau vaudois est cependant fréquemment envahie par un stratus bas de l'automne au début du printemps (PRIMAULT, 1972), et il nous est apparu plus prudent de nous affranchir de ce facteur. Dans ce contexte l'altitude est déterminante: situées respectivement à 1650 m (Alpes) et 850 m (Plateau) d'altitude, les deux stations échappent à la stagnation prolongée des nuages bas et du brouillard.

Finalement les deux sites suivants ont été retenus (figure 1):

- Une monoculture d'épicéas sur sol brun acide à St-Cierges, Plateau vaudois (canton de Vaud).
- Une forêt mixte d'épicéas, mélèzes, sapins blancs et pins cembro sur podzol dans le vallon de Champex, sur la bordure orientale du Massif du Mont-Blanc (canton du Valais).

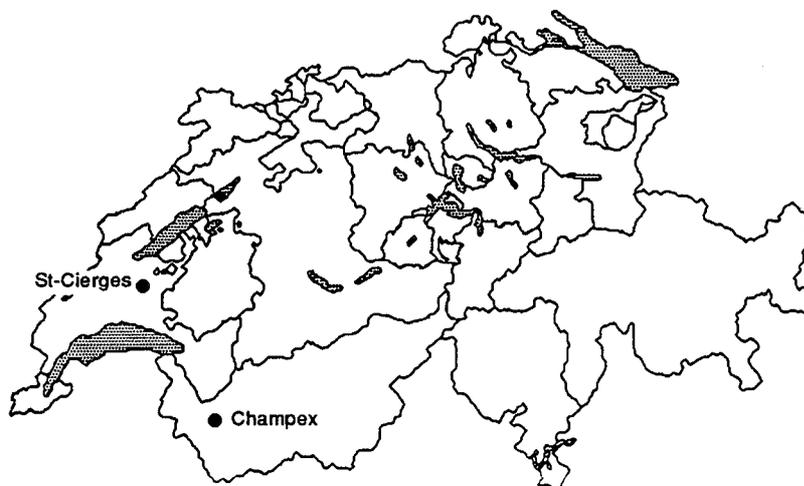


Figure 1: localisation des sites d'étude de St-Cierges (VD) et Champex (VS).

## 2. Processus géochimiques de l'évolution des roches silicatées en climat tempéré: conséquences sur le comportement intrapédique des métaux lourds.

Le fonctionnement de systèmes (agro- ou écosystèmes forestiers) terrestres en milieu moyennement à fortement pollué a déjà fait l'objet de nombreuses études (RÜHLING et TYLER, 1973; HEINRICHS et MAYER, 1980, 1982; INYANG, 1982; GRANT et OLESEN, 1983; HOVMAND, 1983; KOFOED et SONDERGARD KLAUSEN, 1983; LARSEN, 1983; JUSTE et TAUZIN, 1986). Mais l'étendue et l'impact des pollutions anthropiques diffuses sont encore mal appréciés (GALLOWAY et al, 1982; ZOLLER, 1984): bien que le phénomène concerne certainement de vastes surfaces très éloignées des sources de pollution (jusqu'aux glaces des pôles), on ne connaît pas exactement la dynamique des métaux apportés en faible quantité. Les études menées dans ce domaine sont peu nombreuses à proposer une vision globale des mécanismes (BERGKVIST, 1987a, b; SCHULTZ, 1987) intervenant dans les écosystèmes lors d'apports de métaux lourds. BERGKVIST et al (1989) ont effectué dans le domaine une compilation bibliographique très complète, et ont mis en évidence les nombreuses lacunes et difficultés rencontrées. Le sol lui-même est particulièrement délicat à étudier puisque il s'agit d'un milieu complexe où les métaux présents ont soit une origine anthropique, soit une provenance pédogénétique.

Le devenir des éléments majeurs en fonction du type d'altération est globalement bien connu. Selon les conditions de milieu, les réactions géochimiques intervenant dans le sol peuvent être variées et plus ou moins complètes (altération ménagée ou massive) (PEDRO, 1987). Un processus pédogénétique, accompagné de paragénèses aboutit à des types de sols qui lui sont caractéristiques.

D'une manière générale, sous nos climats tempérés humides ( $P > E$ ) deux processus interviennent préférentiellement:

- Un appauvrissement total ou partiel en éléments dans des conditions d'hydrolyse ou acidolyse intense aboutissant à des situations de décalcification et de carences.
- En conditions d'acidolyse ménagée, un appauvrissement relatif conjuguant une perte en cations majeurs (K, Na, Ca, Mg) et un enrichissement relatif en Al, Fe ou Mn pouvant aboutir à des phénomènes de toxicité.

En climat tempéré humide, les métaux traces tels que Cu, Zn, Co, Ba, Sr, Ti ou Mn peuvent donc globalement suivre soit un schéma d'appauvrissement similaire à celui des cations majeurs cités précédemment, soit un schéma d'enrichissement du type de celui de Al ou Fe. Il reste à définir dans le détail le comportement des sols vis-à-vis de ces éléments, en particulier lorsqu'ils sont présents en faible quantité et établir si l'on peut assimiler leur dynamique à celle d'éléments majeurs ou mineurs. Il s'agit donc de comprendre la dynamique à long terme de ces métaux.

La solubilité de Cu et Cd est en grande partie fonction du pH et de la complexation par la matière organique. Elle va donc dépendre du type de pédogénèse impliquée. De ce qui précède, on peut déduire qu'un processus d'acidolyse intense ou d'hydrolyse ménagée acide tels que ceux intervenant dans les sols que nous avons choisis, va favoriser la migration de Cu et Cd par élimination hors du profil, ou enrichissement dans un horizon. L'opposition entre ces deux pédogénèses (podzolisation et feraluminisation) permettra d'évaluer l'importance de la pédogénèse dans la redistribution de ces deux éléments le long d'un profil de sol.

Les études proposant une approche globale des écosystèmes sur plusieurs années, ont montré le déséquilibre existant entre les apports et les exportations de métaux lourds dans des écosystèmes forestiers (mesures effectuées sur plusieurs années). Bien que le rapport input/output varie largement en fonction du métal considéré et du degré de pollution, VAN HOOK et al (1977), HEINRICHS et MAYER (1977, 1980), MAYER et HEINRICHS (1980), ZÖTTL et al (1979) ont montré que ces écosystèmes agissent en majorité comme des pièges, tandis que TYLER (1975; 1981) a observé le phénomène inverse pour une pessière sur sol podzolique. Ce sont des observations à long terme dont les résultats peuvent être modulés selon les facteurs du milieu et surtout qui ne permettent pas d'estimer les phénomènes intervenant dans un compartiment déterminé de l'écosystème, et dans le sol en particulier.

Plus précisément et à l'échelle de l'épisode pluvieux, il est possible que l'on puisse assister à des fonctionnements contradictoires tels que des phases successives de rétention/mobilisation (en particulier dans le sol) des métaux contrôlés par des facteurs tels que l'activité biologique, la saison, la quantité des précipitations etc..., phénomènes déjà mis en évidence pour les sesquioxides dans les horizons spodiques de podzol (BUURMAN, 1987)...

*Dans cette optique il apparaît important de connaître, en plus des quantités totales accumulées ou éliminées, la répartition dans le temps des apports de métaux (Cu et Cd) ainsi que la nature des formes de transfert puisque celles-ci conditionnent la mobilisation ou l'immobilisation des métaux au cours du temps.*

### 3. Caractéristiques régionales

#### 3.1 St-Cierges et le Jorat

##### 3.1.1. Géographie

St-Cierges se situe sur la bordure orientale du Moyen Pays: c'est le pays de la Molasse, formation recouvrant la moitié du canton de Vaud entre Alpes et Jura et constituant le Plateau vaudois. Les formations plus élevées s'étendant selon un axe N-S le long du sillon subjurassien et culminant à près de 900 m appartiennent au Jorat, massif qui abrite la station.

##### 3.1.2. Climat

Le Plateau est soumis à un climat tempéré humide à tendance continentale avec un hiver froid et sec et un été relativement chaud et humide. Les précipitations augmentent avec l'altitude: de 950 mm au bord du Léman (alt. 400 m) à 1200 mm au sommet du Jorat (alt. 900 m). Les températures annuelles moyennes varient dans la même fourchette altitudinale de 10 à 7°C et on compte en moyenne 80 jours de gel (PRIMAULT, 1972).

##### 3.1.3. Géologie

A la hauteur du village de St-Cierges, le massif du Jorat est compris dans la zone de la molasse<sup>2</sup> haute, gréseuse, d'origine marine et datant du Burdigalien (HÄBERLI, 1971). Au quaternaire, le glacier du Rhône a déposé des moraines de fond dont on retrouve les restes dispersés sur l'ensemble du Plateau. Le matériau donnant naissance aux sols est donc constitué de molasse désagrégée et d'un faible pourcentage de dépôts morainiques (figure 2).

---

<sup>2</sup> \*Au sens strict, la molasse est un grès feldspathique micacé à ciment calcaire ou calcaire argileux (Cayeux, 1929 in Gratier, 1980). Au sens large, on assimile à la molasse tous les faciès d'accumulation qui accompagnent le grès (Giot, 1973 in Gratier 1980). Ainsi les molasses sont composées de bancs alternés de marnes, marno-grès et grès.

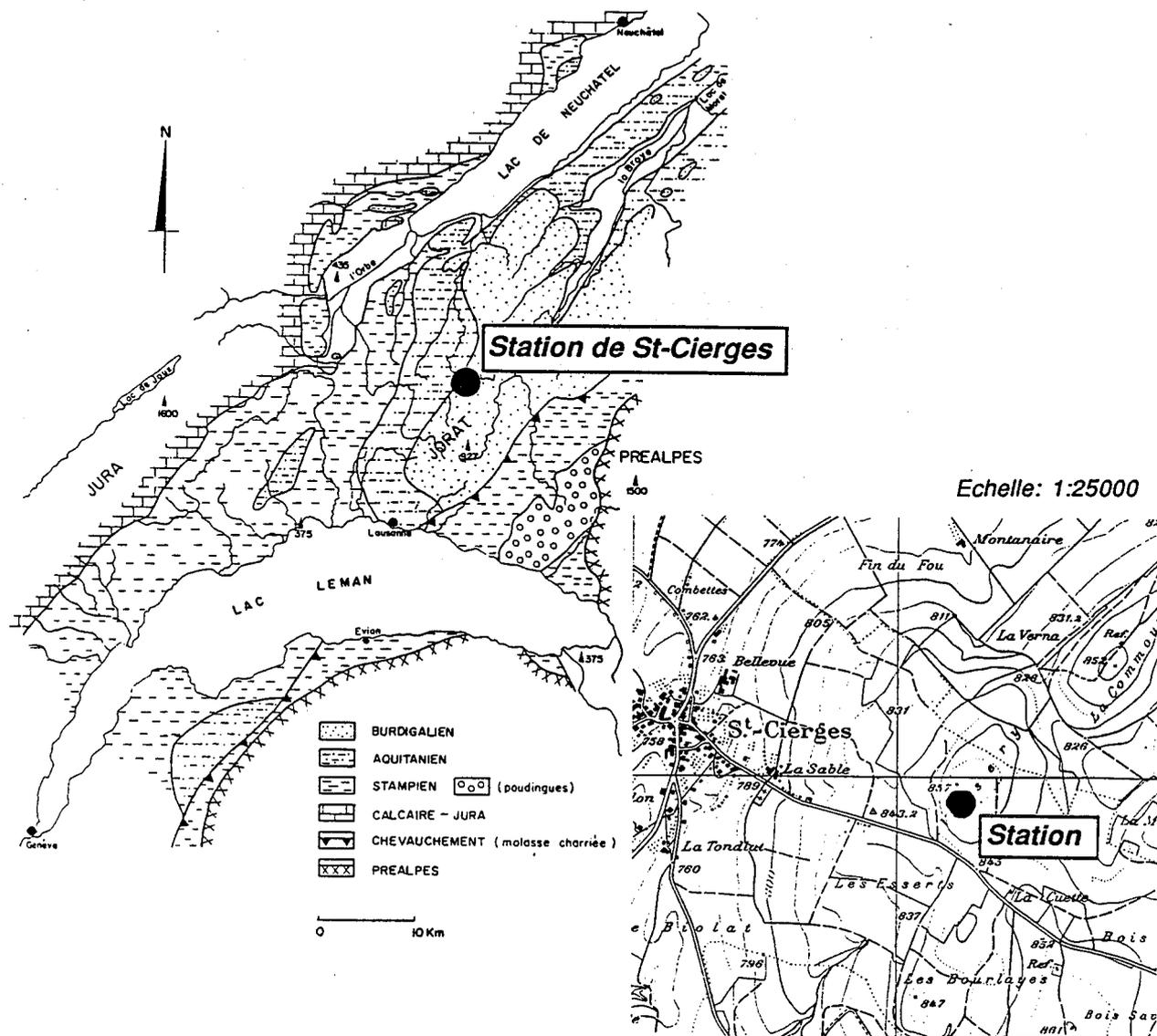


Figure 2: Nature des substrats géologiques du Plateau vaudois (d'après GRATIER, 1980) et situation topographique de la station.

### 3.1.4. Pédologie

(D'après GRATIER 1980)

Les sols qui en dérivent sont généralement des sols bruns acides se rencontrant surtout en forêt, dans le massif du Jorat au-dessus de 700 m. Lorsque la molasse est présente à la base du profil, elle est alors décarbonatée sur au moins 50 cm et il est fréquent d'observer au sommet de cet horizon C des glébulles ferrugineux. Ces sols acides peuvent être plus ou moins dégradés jusqu'à former des sols bruns à pseudogley acides, en particulier lorsqu'ils se développent à partir d'un mélange moraine de fond-molasse (figure 3).

### 3.1.5. Végétation

La région du Plateau est agricole. Les forêts couvrant auparavant la totalité du plateau ne subsistent plus que sur les reliefs tels que le Jorat et dans les vallées. Les forêts climaciques (étage collinéen : domaine de la chênaie-charmaie; étage montagnard: domaine de la hêtraie-sapinière) ont été progressivement remplacées par des monocultures d'épicéas dont celle de St-Cierges est un exemple typique.

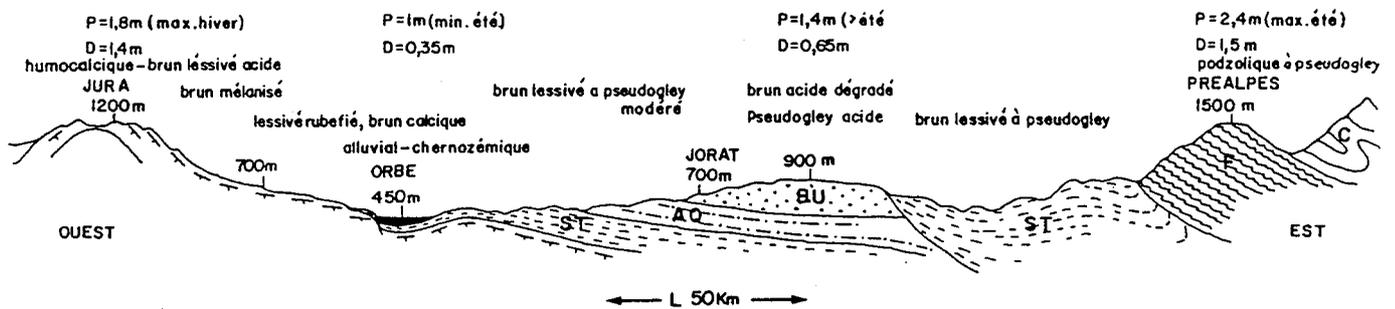


Figure 3: structure géologique et répartition des précipitations et des sols du Plateau vaudois (d'après GRATIER, 1980).

$P$ =précipitations annuelles moyenne;  $D$ =drainage climatique moyen= $P-ETP$ .

## 3.2. Champex et le Val d'Arpette

### 3.2.1. Géographie

Le site d'étude se trouve dans le val d'Arpette, à 15 km au sud de Martigny, sur la commune d'Orsières. Le Val d'Arpette s'allonge depuis le sillon Martigny-Champex vers le sud-ouest entre les aiguilles d'Arpette et les clochers d'Arpette jusqu'au col des Ecardies qui le sépare du glacier du Trient. Il s'ouvre à l'est sur le village de Champex-lac.

Géographiquement Champex et le Val d'Arpette appartiennent au bassin des Drances.

### 3.2.2. Climat

D'un point de vue climatique, la région de Champex ne se situe pas dans une unité climatique bien définie, mais plutôt à la confluence de deux régimes climatiques; ainsi "le régime atlantique du Bas-Valais y rencontre le régime continental du Valais Central en créant un type intermédiaire qui abrite un aspect particulier de la végétation" (HAINARD et JACQUEMOUD, 1975). Nous nous bornerons donc à détailler les données météorologiques particulières à la région dans les données stationnelles.

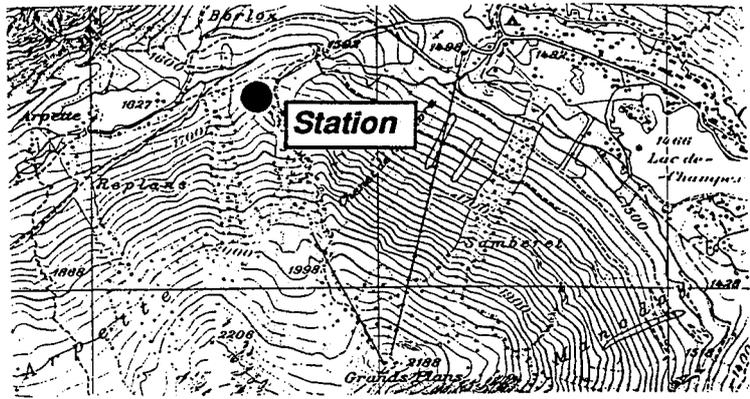
### 3.2.3. Géologie - hydrologie

Géologiquement, le val d'Arpette se situe dans le Massif du Mont-Blanc, entre le granite du Mont-Blanc proprement dit et la bordure orientale du Massif constituée de gneiss anatectique à porphyre (carte géologique 1/50 000) recouvert de rhyolite (figure 4) (MARRO, 1987). Mais l'érosion et les glaciers ont remodelé le paysage de telle sorte qu'éboulis et moraines couvrent une grande partie des versants. La localisation des moraines ainsi que l'histoire des périodes glaciaires de la région ont pu être reconstituées (BURRI, 1974) et permettent d'établir que le glacier du val Ferret n'a jamais eu une extension suffisante pour atteindre le val d'Arpette (BLESS, 1984). En conséquence, la composition hétérogène des moraines et éboulis des versants du val d'Arpette est directement héritée de la diversité des roches du Massif du Mont-Blanc.

Le Durnand d'Arpette, torrent prenant sa source dans le val du même nom, et les versants du vallon de Champex alimentent les sources du Marioty situées en aval: pour cette raison, le val d'Arpette est inclus dans la zone de protection SIII et la station d'étude dans la zone de protection rapprochée SII du captage.

### 3.2.4. Pédologie

A notre connaissance la région n'a fait l'objet d'aucune étude pédologique du côté suisse. La partie française du Massif du Mont-Blanc a été plus étudiée (LEGROS et CABIDOUCHE, 1977; ROBERT et al, 1980; DAMBRINE, 1987). Ces études ont montré que les phénomènes d'altération intense et rapide aux étages subalpin et alpin mettent en cause l'acidocomplexolyse: il en résulte dans la vallée de Chamonix la différenciation de sols de la série podzolique, depuis le sol cryptopodzolique brun (à 1000 m), le podzol humo-ferrugineux (à 1700 m) jusqu'au ranker (>2300 m) sur les versants nord et du sol brun acide, sol ocre podzolique (à 1900 m) jusqu'au ranker sur les versants sud.



Echelle: 1:25000

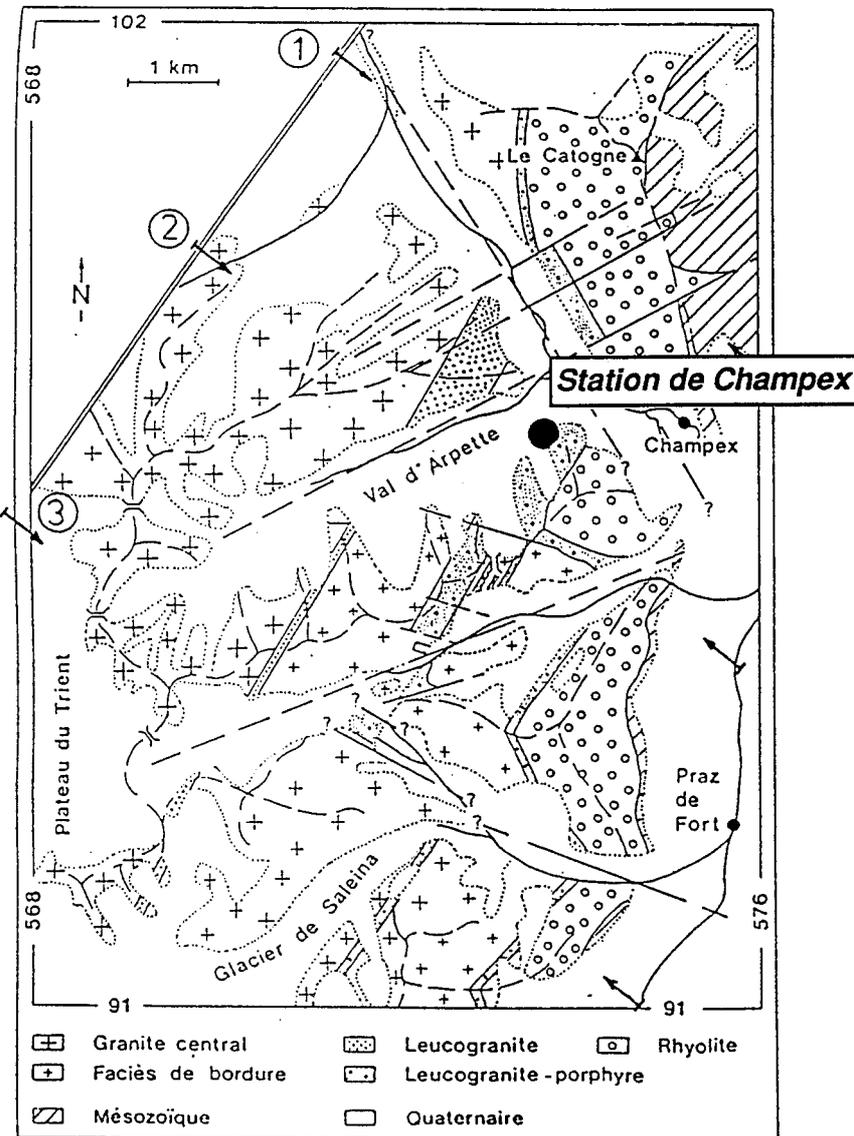


Figure 4: carte géologique du secteur suisse de l'intrusion granitique du Mont-Blanc (d'après MARRO, 1987) et situation topographique de la station.

Les sondages effectués dans le val d'Arpette concordent globalement avec ces observations. On note cependant l'apparition des podzols dès 1500 m soit légèrement plus bas; la végétation associée, caractéristique du climat particulier au vallon diffère également quelque peu de celle de la vallée de Chamonix. On rencontre sur les versants sud des sols très peu épais de type ranker sur éboulis; dans le fond de la vallée du Durnand des sols colluviaux hydromorphes plus ou moins profonds tandis que sur le versant nord se développent des sols de la série podzolique.

### 3.2.5. Végétation

Le bassin des Drances auquel appartient le val d'Arpette se situe à la confluence de plusieurs domaines floristiques, reflet des régimes climatiques différents qui s'y rencontrent. Ainsi, "...cette région qui n'appartient pas au Bas-Valais, ne peut pas être non plus assimilée au Valais Central dont elle se distingue floristiquement par la coexistence dans une aire restreinte d'espèces se rattachant aux flores méditerranéenne, subatlantique et continentale dans les étages supérieurs, sans omettre les éléments alpins méridionaux...". Le vallon de Champex se distingue encore par l'originalité de sa végétation : "...sur les versants abrités s'est installée la curieuse sapinière à rhododendron (*Rhododendron-Abietetum*) quasiment subalpine, dont l'originalité a été établie et recitée ... par de nombreux auteurs" (HAINARD et JACQUEMOUD, 1975).

De part sa situation, le vallon de Champex et avec lui le val d'Arpette constitue donc un carrefour géologique, climatologique et floristique.

## Chapitre III - Présentation des stations

### 1- St-Cierges: une pessière sur sol brun acide

#### 1.1. Situation géographique

Le village de St-Cierges, situé à 35 km au nord de Lausanne, est perché sur un épaulement dominant le Sillon subjurassien. Le site d'étude se situe à l'ouest du village.

La station, située au lieu-dit Vusery (coordonnées: 547.250 - 170.875), est en position subsommitale à 840 m d'altitude. La pente, faible (7%), est orientée SW.

#### 1.2. Données climatiques

Afin de cerner le climat régnant sur la station, différents types de données ont été exploitées:

-La station officielle de Fey, à 5 km au SW de St-Cierges a fourni les données de température, pluviométrie et ETP pour la période d'étude 87-89 (figure 5).

-La station pluviométrique officielle de Thierrens située à 1.5 km du site d'étude a permis d'évaluer la validité des mesures de Fey dans l'interprétation des résultats du site expérimental.

-L'Institut d'Aménagement des Terres et des Eaux (Hydrologie et Aménagement) de l'EPFL a fourni des données pluviométriques partielles sur la base de mesures effectuées au village de St-Cierges.

-Le site d'étude a été équipé de pluviomètres hors et sous couvert végétal ainsi que de thermohygrographes qui ont permis d'obtenir des données ponctuelles sur le climat de la station.

Le climat des 3 années sur lesquelles s'est étendue l'étude, se différencie quelque peu de la moyenne: 1987 et 1988 ont été des années relativement plus arrosées (resp. 1294 et 1249 mm) que la moyenne 1901-1960 (1064 mm) à Lausanne (figures 5 et 6). A l'opposé, les 6 premiers mois de 1989 (376 mm) ont été plus secs que la moyenne (477 mm). Les principales différences sont observables sur la répartition des pluies sur l'année: le maximum des pluies est décalé sur le printemps. D'autre part, les mois de mai, juin et juillet 1989 accusent un large déficit hydrique dû à des précipitations exceptionnellement faibles.

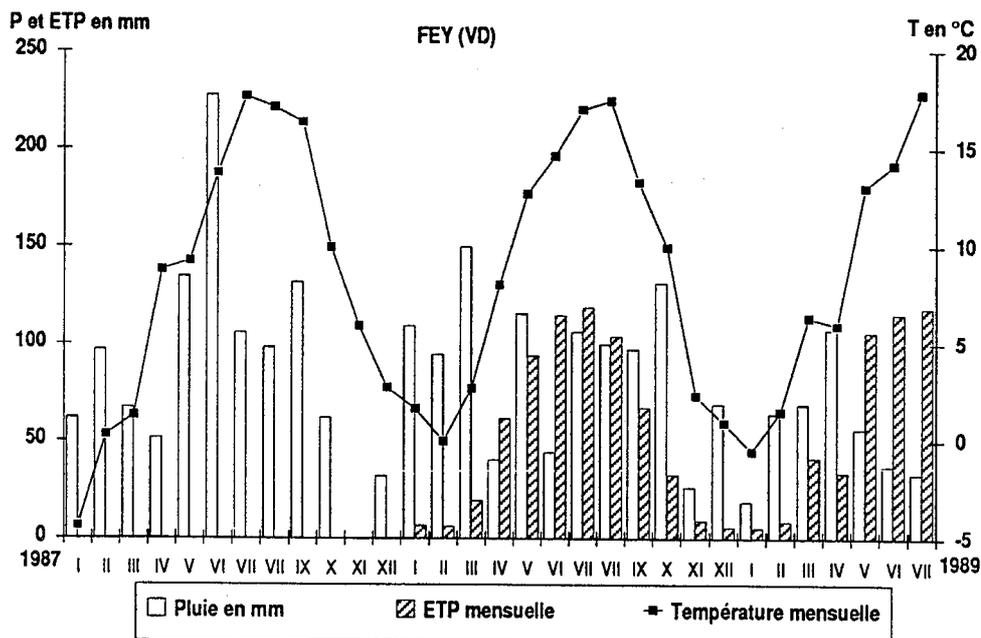


Figure 5: diagramme ombrothermique de Fey (VD) pour les années 1987, 1988 et partiellement 1989.

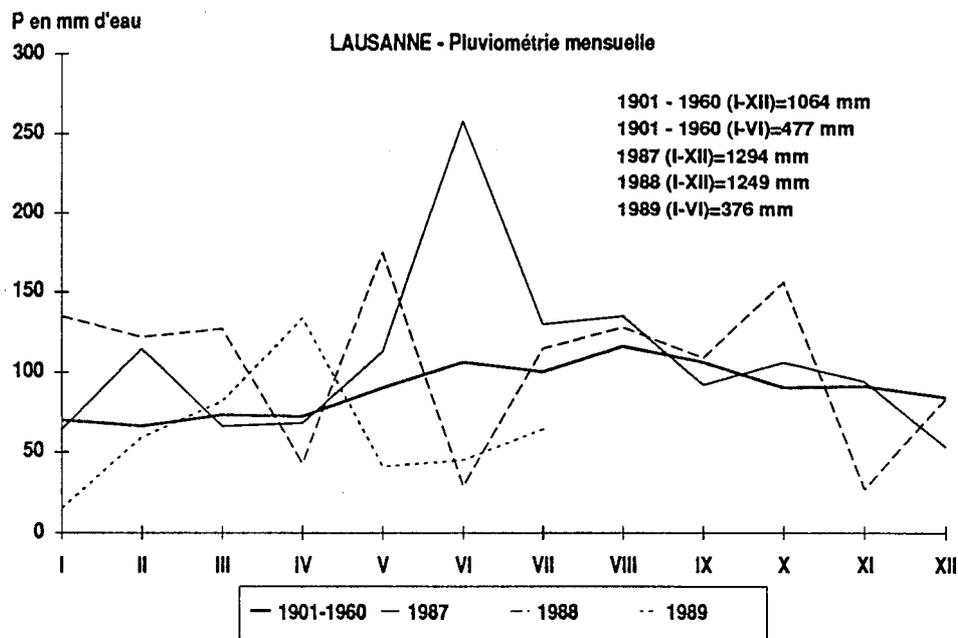


Figure 6: diagramme des précipitation mensuelles à Lausanne pour les années 1987, 88, 89 et la période 1901-1960.

La comparaison de ces différentes sources de données a mis en évidence de grandes variations des précipitations journalières entre St-Cierges, Thierrens et Fey. Ces résultats montrent la grande hétérogénéité des pluies, et cela même sur de courtes distances. Les différences s'atténuent lorsque l'on passe aux pluies mensuelles. Il apparaît donc très important de bénéficier de données mesurées le plus près possible de la station d'étude si l'on désire étudier des phénomènes journaliers ou liés à une pluie particulière.

D'après l'étude mésoclimatique de PRIMAULT (1972), l'insolation maximale possible en hiver atteint 70 jours et la durée moyenne de la végétation 200 jours. Les vents dominants sont orientés SW et NE et les régimes de forte bise sont fréquents. Selon la même étude, la station d'étude se situe en bordure du passage des orages et n'est pas atteinte par les brouillards, fréquents en automne et en hiver sur le Plateau. Nous avons pu vérifier sur le terrain la réalité de ces observations. Dans le cas contraire, une étude sur les pollutions diffuses eût été délicate à mener lorsque l'on sait la difficulté qu'il y a à récolter les brouillards et que par ailleurs ceux-ci participent de manière non négligeable aux apports de polluants.

### 1.3. Végétation

#### 1.3.1. Phytosociologie

Il s'agit d'une plantation d'épicéas (*Picea abies*) située à l'étage montagnard. La strate arbustive est composée de sureau (*Sambucus racemosa*) et le sous-bois herbacé principalement constitué de ronces (*Rubus species*).

La strate arbustive reflète la végétation originelle. La présence de *Sorbus aucuparia* et *Festuca altissima* indique une station d'altitude. *Rubus species*, *Milium effusum*, *Majanthemum bifolium* et *Oxalis acetosella* neutro- à légèrement acidiphiles ainsi que tout le cortège de la strate herbacée sont caractéristiques d'une hêtraie à millet étalé selon la nomenclature de ELLENBERG et KLÖTZLI (1972) (association du Milio-Fagetum, alliance du Eu-Fagion, ordre du Fagetalia, classe du Querco-Fagetea) (relevé phytosociologique, annexe 2, tab. 1). Il s'agit d'une association présente sur le Plateau entre 500 et 1000 m d'altitude, préférant les expositions N et E et les sols équilibrés à tendance légèrement acide et frais à humides. La strate herbacée ne reflète donc pas strictement l'acidité élevée du sol en surface. La présence dans la strate herbacée d'espèces nitrophiles semble être imputable à la minéralisation du réseau racinaire de la hêtraie ayant précédé les épicéas.

### 1.3.2. Structure du peuplement

Des carottages ont donné un âge moyen des épicéas de 70 ans. La densité des tiges est relativement élevée (910 tiges par ha), mais courante pour la région.

La station comprend 26 arbres dont le diamètre moyen est de 34 cm. La figure 7 montre la répartition des tiges en classe de taille. Il s'agit d'un peuplement équilibré.

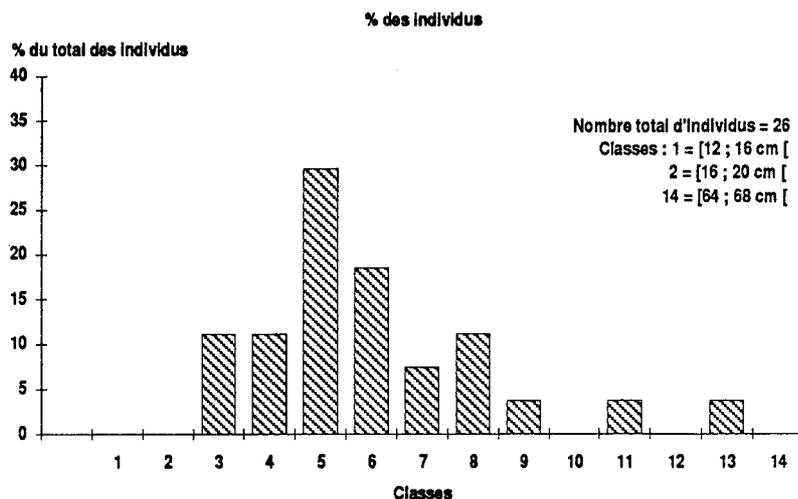


Figure 7: histogramme de répartition des diamètres des arbres de la station de St-Cierges.

### 1.4. Géologie

La roche-mère est la molasse burdigalienne carbonatée (14% de  $\text{CaCO}_3$ ), elle se décarbonate en surface sur environ 50 cm pour donner naissance au sol. La comparaison de sa composition avec celle de l'horizon profond du profil (annexe 2, tab. 2) montre de grandes similitudes en particulier pour les éléments traces.

### 1.5. Pédologie

#### 1.5.1. Caractéristiques physico-chimiques (annexe 2, tab. 3 et 4)

Il s'agit d'un sol brun acide selon la nomenclature CPCS (1967) (Alocrisol, RPF (1988); Dystric cambisol, FAO (1982)), légèrement dégradé en profondeur (présence de tâches d'oxydo-réduction et de concrétions ferro-manganiques -les glébulles ferrugineux de GRATIER (1980)), reposant sur la molasse décarbonatée. Il est profond, de granulométrie homogène limono-sableuse. Le taux de sables augmente légèrement dans l'horizon dégradé. L'existence épisodique de cailloux ou blocs témoigne de la présence de faibles dépôts morainiques.

Le pH, très bas en surface, augmente avec la proximité de la roche-mère. Pour la même raison la CEC et le taux de saturation croissent avec la profondeur.

Le rapport C/N de l'horizon  $A_{12}$  est caractéristique d'un mull acide. La présence d'une végétation acidifiante favorise le développement d'une litière épaisse et d'un horizon  $A_{11}$  caractéristiques de l'évolution vers un humus de type moder.

Tandis que l'aluminium se trouve essentiellement sous forme amorphe, les formes cristallisées du fer dominant.

Les métaux lourds (figures 9a et 9b) peuvent être réunis en deux groupes selon leur distribution le long du profil. Les concentrations en Zn, Pb et Cu diminuent rapidement de la litière à l'horizon  $A_{12}$  en dessous duquel elles deviennent constantes et très proches de celles mesurées dans la roche-mère. Cd présente des concentrations beaucoup plus faibles, mais sa répartition le long du profil suit la même évolution. Les coefficients d'enrichissement  $e = [\text{concentration de M dans } A_0] / [\text{concentration de M dans l'horizon } BC_g]$  sont respectivement de 1.4, 1.6, 4.9, et 6.5 pour Zn, Cu, Cd et Pb; ils caractérisent les degrés de pollution et d'immobilisation de ces éléments dans les horizons superficiels. Les concentrations élevées

trouvées dans la litière et le coefficient d'enrichissement égal à 6.5, sont la marque d'apports anthropiques de plomb certainement non négligeables. On oppose aux quatre éléments déjà cités, Co, Cr et Ni dont les coefficients sont  $<1$ . Les concentrations de l'horizon profond sont similaires à celles de la molasse, et démontrent l'origine endogène de ces trois métaux.

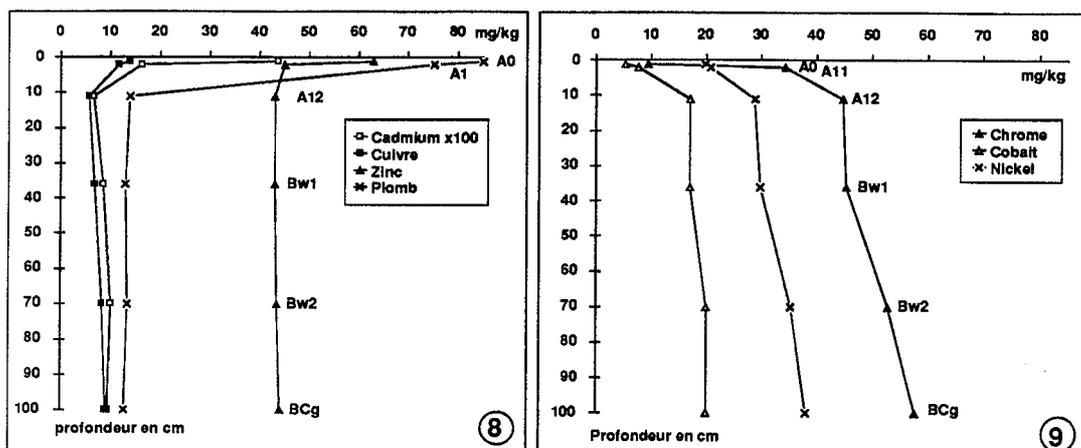


Figure 8 : profil des concentrations en Pb, Zn, Cu et Cd (mg/kg) dans le sol brun acide de St-Cierges.

Figure 9: profil des concentrations en Cr, Co et Ni (mg/kg) dans le sol brun acide de St-Cierges.

#### 1.5.2. Minéralogie des argiles (annexe 2, figure 1)

Du haut en bas du profil, les diagrammes de rayons X montrent le même cortège de minéraux. Les principaux minéraux rencontrés sont les chlorites, le quartz et, dans une moindre mesure, les micas.

Les pics bien définis de la fraction 2-16  $\mu\text{m}$  sont caractéristiques de minéraux argileux peu altérés et bien cristallisés. L'absence de gonflement après traitement à l'éthylène glycol des fractions  $< 2 \mu\text{m}$ , entre 13.8 et 9.9  $\text{\AA}$  exclut la présence de montmorillonite. L'allure des pics des réflexions de la smectite implique la présence conjointe d'intergrades et de smectites de transformation dont les feuillets sont bloqués par des cales d'hydroxydes de fer et d'aluminium.

#### 1.5.4. Extension géographique

La carte levée par GRATIER (à paraître) rend compte de l'extension de ce type de sol sur toutes les buttes boisées des alentours, en alternance avec des sols bruns plus ou moins hydromorphes. Les sols agricoles adjacents sont des sols bruns. La texture de ces sols est toujours limono-sableuse.

#### 1.6. En résumé

D'un point de vue pédologique et phytosociologique, la station de St-Cierges est bien représentative d'une situation que l'on rencontre couramment sur les hauteurs molassiques du Plateau vaudois. Les données climatiques indiquent que l'on est en présence d'un microclimat plus sec que la moyenne. Les teneurs en métaux lourds contenus dans le sol caractérisent une station faiblement polluée.

## 2. Champex: une forêt mixte de résineux sur podzol

### 2.1. Situation géographique

La station s'élève à 1650 m d'altitude au lieu-dit Beyroux (coord. 573.610 - 97.725), à l'entrée du Val d'Arpette sur le versant orienté NW et de pente 68%. Elle est située sur une crête morainique boisée, encadrée de coulées d'éboulis.

### 2.2. Données climatiques

Les stations météorologiques officielles les plus proches sont les stations pluviométriques de Martigny-ville, Orsières et Bourg-St-Pierre. Elles ne permettent qu'une estimation du climat du Vallon de Champex. Une station écométéorologique installée de 1970 à 1975 au Jardin Alpin de Champex par le Conservatoire de Botanique de Genève a mis en évidence, par comparaison avec les stations officielles, un gradient pluviométrique en fonction de l'altitude

(figure 10). Il est intermédiaire à celui des vallées avoisinantes et caractéristique des conditions climatiques originales qui règnent dans le sillon Martigny-Champex (HAINARD et JACQUEMOUD, 1975). D'autre part la station subit l'influence des tempêtes de foehn.

D'après les données du plan d'aménagement des forêts de la bourgeoisie d'Orsières (IFRF, 1960), la température moyenne à 1500 m est de 3.6°C (figure 10). Ceci donne à cette altitude une période de végétation théorique de 142 jours.

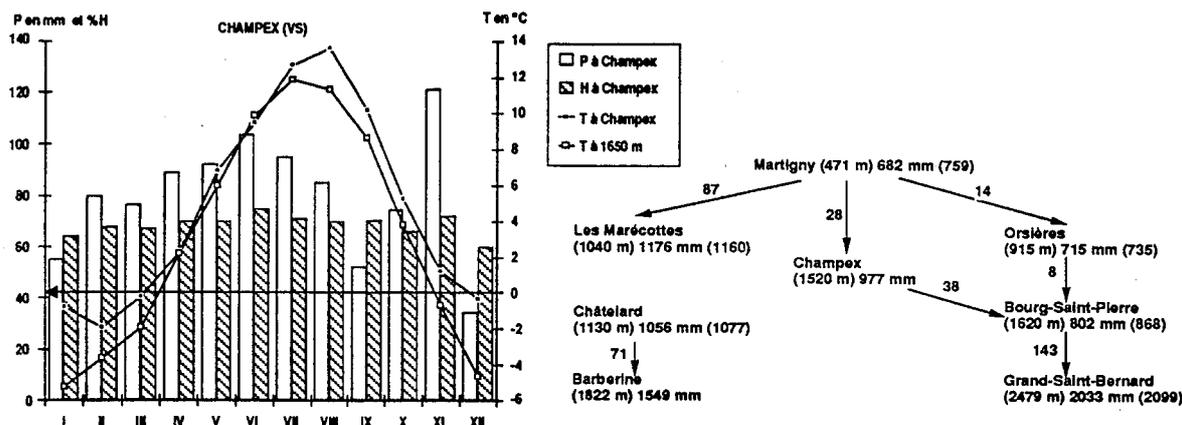


Figure 10: diagramme des précipitations, de la température et de l'humidité relative au village de Champex (Jardin alpin) de 1970 à 1975 et température moyenne évaluée à 1650 m d'altitude. Gradient pluviométrique dans les vallées avoisinantes.

Les mesures journalières de pluviométrie n'ont pu être effectuées que ponctuellement, mais les valeurs obtenues par le pluviomètre lors des campagnes de récolte montrent une bonne corrélation avec les données officielles de Bourg-St-Pierre, Orsières et Martigny .

## 2.3. Végétation

### 2.3.1. Phytosociologie

La station se situe à l'étage subalpin inférieur (1500-1900 m) classiquement le domaine du Piceetum subalpinum. Il s'agit ici d'une forêt mixte constituée d'épicéas (*Picea abies*), mélèzes (*Larix decidua*), sapins blancs (*Abies alba*) et pins cembro ou aroles (*Pinus cembra*). La strate herbacée est composée principalement de myrtilles (*Vaccinium myrtillus*).

Le relevé phytosociologique (annexe 3, tab. 1) ne permet pas de classer le peuplement dans un groupement bien défini. Selon la classification de ELLENBERG et KLÖTZLI (1972), les strates herbacée et arbustive seraient caractéristiques du Larici-Pinetum cembrae (cembraie). Ce dernier se rencontre au-dessus de 1700 m d'altitude sur des pentes d'orientation indifférente (avec une préférence pour le nord, nord-ouest) et sur des sols frais à secs légèrement acides; la strate arborescente est principalement constituée de *Pinus cembra*. La station ne correspond donc pas tout-à-fait à la description de cette association. La strate arborescente du Larici-Piceetum (pessière à mélèze) y correspondrait mieux: il se rencontre entre 1400 et 1800 m d'altitude sur des sols secs acides pour des expositions surtout nord. RICHARD (1975) cartographie l'endroit comme sapinière à rhododendron (carte écologique des Alpes au 1/50000e, relevé effectué par HAINARD).

Finalement il semble que l'on soit en présence d'une association intermédiaire entre Larici-Pinetum cembrae et Larici-Piceetum qui tous deux appartiennent à la classe du Vaccinio-Piceetea, ordre du Vaccinio-Piceetalia, alliance du Vaccinio-Piceion.

D'autre part, les lichens (dont la liste est donnée conjointement au relevé phytosociologique) sont présents en abondance sur la station. On observe un mélange d'espèces à large amplitude écologique et d'espèces acidophiles plus caractéristiques de l'étage subalpin. Mais toutes sont spécifiques d'endroits très arrosés. *Usnea sp.* et *Bryoria sp.* sont des groupes d'espèces très sensibles à la pollution atmosphérique.

### 2.3.2. Structure du peuplement

La station comprend 49 tiges (figure 11) dont l'âge moyen est d'environ 127 ans (moyenne calculée à partir de l'âge évalué sur 8 individus).

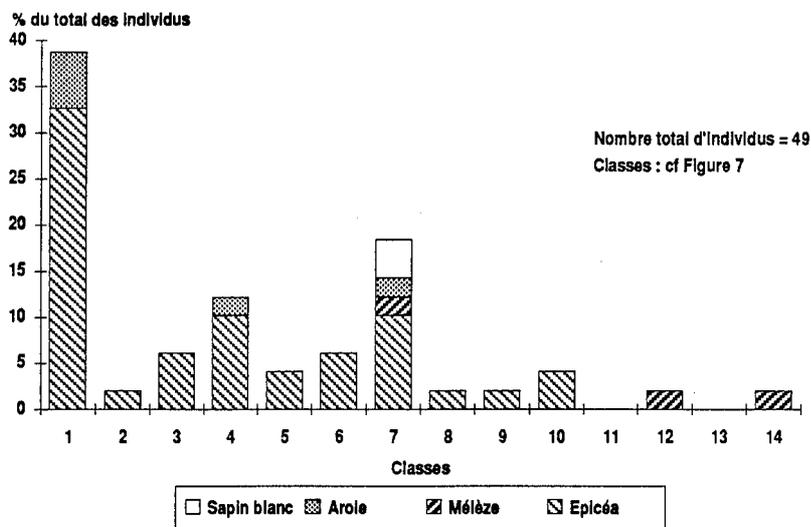


Figure 11: histogramme de répartition des diamètres des arbres de la station de Champex.

On observe une dominance anormale de la classe 1 [10-16 cm] due à l'existence de troncs multiples. La vitalité des petites tiges est faible voire nulle. Si l'on excepte cette classe, le peuplement se caractérise par un déséquilibre marqué au détriment des jeunes classes d'âge. Il s'agit donc d'une forêt vieillissante qui, selon le plan d'aménagement (IFRF, 1960; BOVEY, 1983), est d'assez bonne qualité mais manque d'éclaircie, rien n'ayant été entrepris depuis 1958. Selon ce même plan, l'accroissement annuel est de 3.5 à 3.9 m<sup>3</sup>/ha. Cependant l'accroissement réel se situe certainement en-deçà. En effet, la comparaison des résultats de carottage avec les âges théoriques calculés en fonction du diamètre des arbres montre que les faibles diamètres correspondent à des âges plus élevés que ceux attendus.

Enfin, les tempêtes de foehn ont contribué à fragiliser la forêt et depuis 1984 le peuplement subit des attaques de bostryche.

## 2.4. Géologie

La roche-mère est un éboulis morainique composé des différents granitoïdes présents dans le Val d'Arpette, c'est-à-dire: le faciès de bordure du granite central (protogyne du Mont-Blanc), le leucogranite-porphyre, le leucogranite central et la rhyolite recouvrant une partie du leucogranite-porphyre (figure 4). Les analyses moyennes de ces différentes roches, reprises de BUSSY (1989), sont consignées en annexe 3, tab. 2. L'horizon C du sol est donné à titre de comparaison. On note une grande similitude entre la composition de cet horizon et celle du leucogranite-porphyre.

## 2.5. Pédologie

### 2.5.1. Caractéristiques physico-chimiques (annexe 3, tab. 3 et 4)

Le sol est un podzol alpin (nomenclatures CPCS (1967) et RPF (1988); orthic podzol, FAO (1982)). Il est bien développé, mais présente une hétérogénéité d'épaisseur des horizons, certains pouvant être discontinus (A<sub>1</sub>, B<sub>h</sub>). L'horizon E est particulièrement bien développé.

La charge en cailloux et blocs augmente avec la profondeur (présence de la moraine) jusqu'à atteindre 40% du poids total. La texture de la terre fine est sablo-limoneuse (FAO) ou sableuse (Société Suisse de Pédologie) sur tout le profil. La texture générale est donc très grossière.

Le pH, très acide en surface (3.6 dans l'horizon A<sub>1</sub>) a tendance à augmenter le long du profil (5.1 dans C). Le taux de carbone et le rapport C/N de l'horizon A<sub>0</sub> (C=42%; C/N=30) sont caractéristiques d'un humus de type mor, bien que les valeurs soient relativement basses. Le taux de carbone et le C/N du B<sub>h</sub> sont faibles (C=4%; C/N=20) et variables en fonction des prélèvements, en raison de l'épaisseur réduite et de l'hétérogénéité de cet horizon. Ces valeurs sont cependant très proches de celles données par ROBERT et al (1980) pour des podzols alpins.

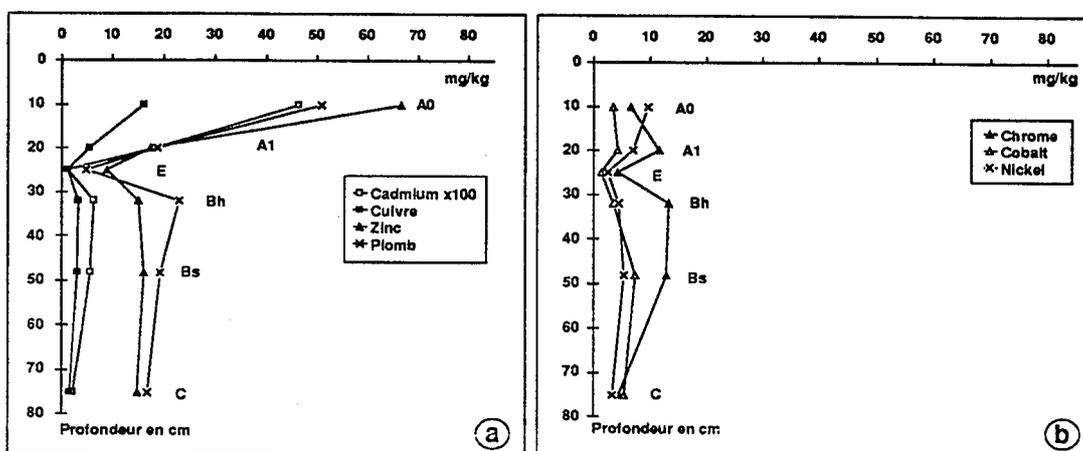
Le complexe absorbant est très désaturé sauf dans l'horizon A<sub>0</sub> où le calcium constitue la majeure partie des cations échangeables. Bien que leur somme reste faible, le taux de saturation augmente avec la profondeur.

La distinction entre les horizons B<sub>h</sub> et B<sub>s</sub> est peu nette puisque le B<sub>h</sub> contient à la fois les concentrations les plus élevées en Fe et en Al (aussi bien en ce qui concerne le fer et l'aluminium amorphes, les oxydes, que le total).

Le pourcentage d'aluminium extrait par le réactif de TAMM (1922) est dans tous les horizons - excepté le A<sub>0</sub> - supérieur aux valeurs de l'extraction par le réactif de MEHRA-JACKSON (1960): ce phénomène est imputable à la présence d'allophanes dans le profil (BONNEAU et SOUCHIER, 1979).

Le profil est proche des podzols décrits par DAMBRINE (1985) dans la vallée de Chamonix, malgré des taux de matière organique et des C/N légèrement plus bas.

Les profils de concentrations en éléments traces (figures 12a et 12b) présentent une évolution globale similaire pour les métaux analysés. On constate des concentrations systématiquement plus basses dans l'horizon E puis un enrichissement plus ou moins important dans le B<sub>h</sub>. Pb, Cu et Zn ont des concentrations de surface relativement élevées (>10 mg/kg) tandis que pour Cr, Ni, Co et Cd, les valeurs sont basses. Si l'on calcul le coefficient e, on constate que les coefficients de Cu et Cd sont élevés (resp. 11 et 23), tandis que Zn, et surtout Ni et Pb présentent des valeurs moyennes et comparables. Cr et Co sont les seuls à avoir un rapport proche de 1.



Figures 12a et b: profils des concentrations a) en Pb, Zn, Cu et Cd (mg/kg); b) en Cr, Co et Ni (mg/kg) dans le podzol de Champex.

### 2.5.2. Minéralogie des argiles (annexe 3, figure 1)

Les principaux minéraux identifiés sont les micas (au minimum 40% du total). Le quartz représente entre 15 et 25% du total sauf dans l'horizon B<sub>h</sub>. Les plagioclases, chlorites et feldspaths augmentent en proportion relative avec la profondeur.

L'horizon E se distingue par la présence d'interstratifiés à tendance vermiculitique et comportement légèrement gonflant, et d'un peu de kaolinite que l'on retrouve également en très faible quantité dans le B<sub>h</sub>. Les chlorites ont été entièrement détruites (la pauvreté en fer de l'horizon en est la conséquence). On observe la présence d'une surstructure à 21 Å. Au chauffage, cette surstructure se déplace et tous les pics des interstratifiés migrent vers le pôle des micas. La présence de ce type de minéraux a été observé occasionnellement dans des horizons E de podzols (GJEMS, 1963; AUROUSSEAU et al, 1987). Il semble que la biotite soit à l'origine de la création de ces interstratifiés. Dans les autres horizons, les chlorites sont présentes en faible quantité et proviennent de l'altération des biotites vertes de la roche-mère. Les micas sont principalement constitués de phengite (muscovite verdâtre).

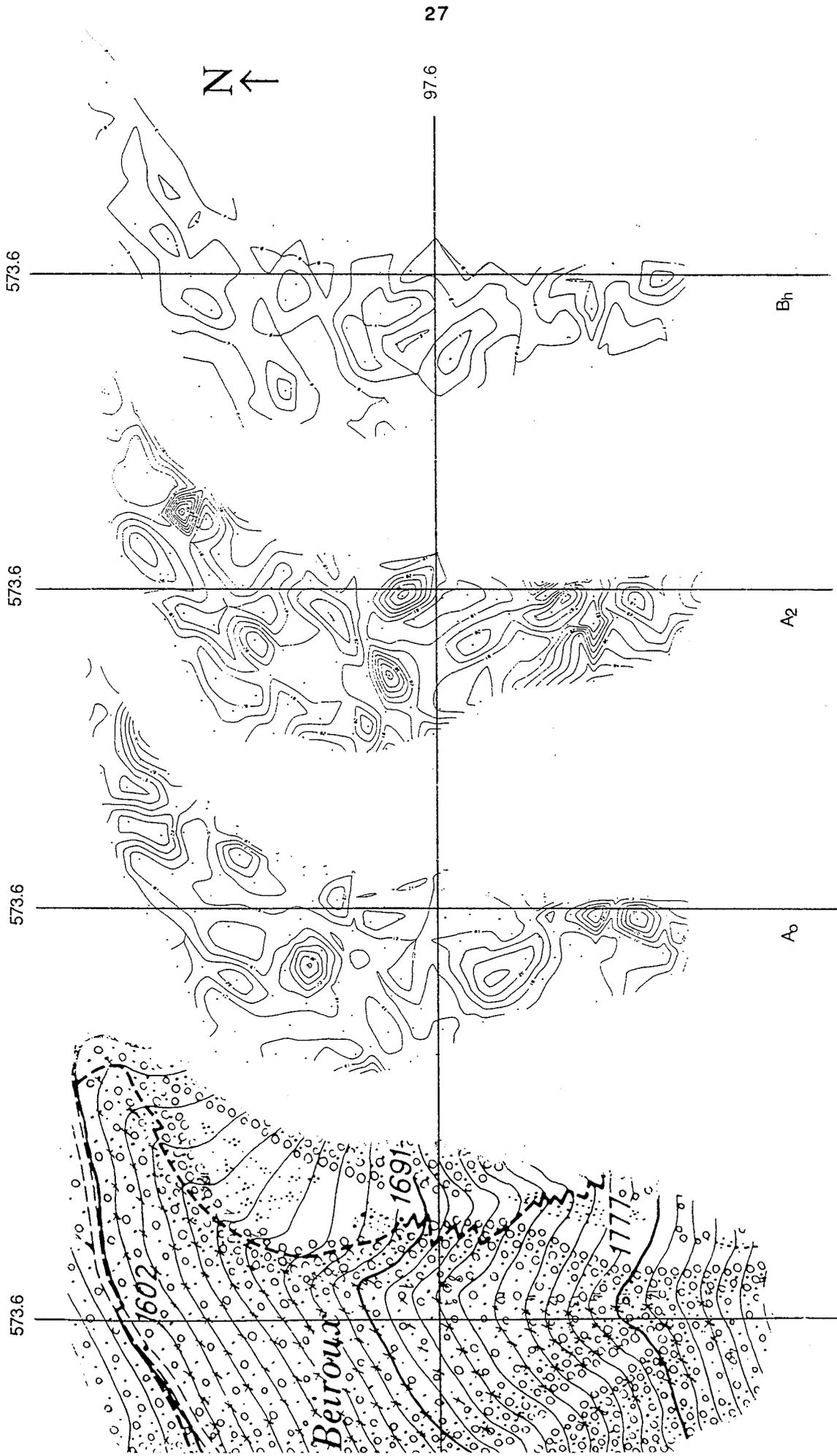


Figure 13: représentation en courbes d'iso-profondeur des différents horizons des sols podzoliques présents autour de la station.

#### 2.5.4. Extension géographique (figure 13)

Il a été effectué une cartographie de l'éboulis morainique sur la base d'un sondage pour 400 m<sup>2</sup> (soit environ 150 sondages pour 6 ha). Elle a permis de mettre en évidence le degré de développement du profil en fonction de l'éloignement aux zones de pierriers (coulées d'avalanches) où les sols sont périodiquement rajeunis. Les sols répertoriés sont tous de la série podzolique. On a donc choisi de représenter la couverture pédologique par courbes d'iso-épaisseur des horizons.

#### 2.6. En résumé

La végétation est le reflet de la spécificité et de l'originalité géographique et climatique de la station. Situés sur des pentes raides, les sols sont soumis à un rajeunissement permanent excepté sur les crêtes morainiques boisées où se développent des podzols d'autant plus profonds que l'inclinaison du terrain est importante. Les faibles concentrations du sol en métaux lourds, ainsi que la présence de lichens sensibles à la pollution, permettent de définir la station comme a priori très peu polluée vis-à-vis de la pollution atmosphérique en général. Mais la forêt est relativement fragile de par l'âge élevé du peuplement et son état sanitaire précaire.

### 3. Récapitulatif des caractéristiques principales des deux stations étudiées.

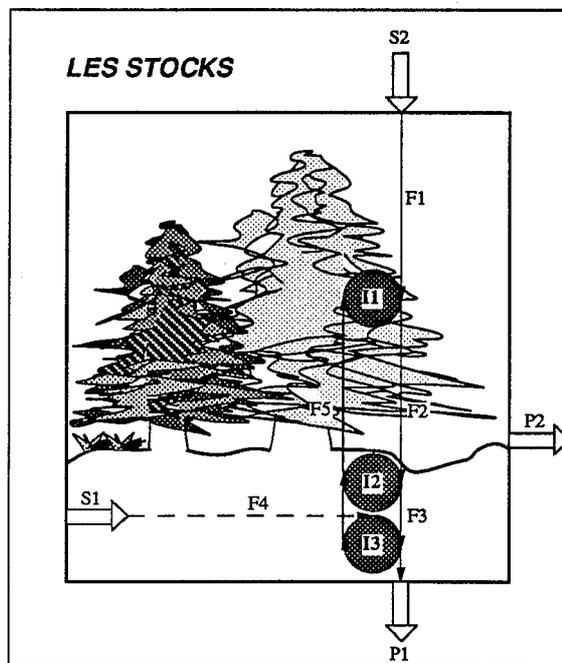
	St-Cierges	Champex
Coordonnées	547.250 - 170.875	573.610 - 97.725
Altitude	840 m	1650 m
Pente - Orientation	7% - SW	68% - NW
Précipitations moyennes (87/88)	1077 mm (Fey)	951 mm (Bourg-St-Pierre)
Températures moyennes	8.3°C (Fey, 1987/88)	3.6°C (Champex)
Type de sol	sol brun acide	podzol alpin
Roche-mère	molasse burdigalienne	moraine granitique
Végétation	forêt d'épicéas (monoculture)	forêt mixte d'épicéas, mélèzes, pins cembro et sapins blancs.
Groupement phytosociologique	Milio-Fagetum	Larici-Pinetum cembrae / Larici-Piceetum
Age moyen du peuplement	70 ans	127 ans

Tableau 2: récapitulatif des caractéristiques générales des deux stations étudiées.

## Deuxième partie

### EVALUATION DES STOCKS DE CUIVRE ET DE CADMIUM DANS LES DEUX ECOSYSTEMES.

*L'étude des quantités de métaux accumulées par la végétation et dans le sol permet d'évaluer le degré de pollution de l'écosystème et corrélativement sa fragilité. Mais elle permet également, au travers des variations annuelles de mesurer la capacité de l'écosystème à retenir les métaux d'origine anthropique et donc leur capacité de protection des aquifères.*



## **Remarques**

Il s'agit d'évaluer pour chaque compartiment de la flore, de la faune et du sol, et à partir de leurs poids de matière sèche et de leurs concentrations en Cu et Cd, les quantités moyennes de métaux stockées dans l'écosystème.

Comme nous l'avons dit en introduction, il s'agit d'estimations basées sur des concentrations mesurées ou évaluées (pour le compartiment racinaire), et effectuées à partir des données forestières à disposition (tables d'accroissement).

En effet, toutes ces données ne sont pas accessibles et seules les concentrations des compartiments suivants ont pu être mesurées:

- pour la strate arborescente: les troncs des arbres, les branches et les aiguilles,
- pour la strate herbacée: les feuilles, les tiges et les racines,
- pour le sol: les différents horizons du profil,

L'estimation que nous proposons est donc grossière puisqu'elle néglige certains paramètres tels que la faune et utilise un certain nombre d'hypothèses. Elle est basée sur les évaluations indirectes des proportions respectives de chaque compartiment (calcul de la MS de la strate arborescente à partir des tables forestières; calcul des stocks dans les sols en fonction de l'épaisseur moyenne des horizons) et ainsi que sur des données bibliographiques pour certaines concentrations (compartiment racinaire). En effet, ces stocks sont susceptibles de varier dans le temps de diverses manières:

Cette estimation permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur qui servira à la comparaison avec les résultats des mesures de flux.

## **1. Protocole**

### **\* Prélèvement d'échantillons de la strate arborescente:**

Afin de prélever des échantillons représentatifs des stations étudiées, nous nous sommes basés sur l'étude de HEINRICHS et MAYER (1980), qui ont repris pour les métaux traces, les conclusions de PAVLOV (1972) pour les éléments majeurs. Selon ces auteurs, la prise d'échantillons sur un arbre de la classe de diamètre la plus représentée constitue une bonne approximation des concentrations moyennes en éléments majeurs et traces dans la biomasse aérienne d'une placette forestière. Il apparaît en effet que la position de l'échantillon sur le tronc et dans la couronne ainsi que l'époque de l'échantillonnage (pour les résineux seulement) sont des paramètres relativement indifférents, contrairement à la nature du compartiment considéré (tronc, branches, aiguilles...), la position sociale de l'arbre (taille) et l'erreur analytique, qui constituent les principales sources de variation des concentrations. Par contre, KRIVAN et SCHALDACH (1986), ont montré qu'il existait de grandes différences dans les teneurs des aiguilles selon l'âge, la position de l'aiguille sur la branche et la position de la branche elle-même: c'est donc la principale limitation à la préparation d'un échantillon représentatif.

Les carottages de troncs ont été effectués sur des individus appartenant aux classes de diamètre les plus représentées et sur des arbres dominants (individus utilisés comme base pour le calcul des accroissements).

Les branches et les aiguilles ont été récoltées de manière à être représentatives de l'ensemble des cas de figures existants sur la station (branches et aiguilles d'âge différents, branches mortes et production de lichens).

### **\* Prélèvement d'échantillons de la strate herbacée:**

On bénéficie de données annuelles sur 3 ans pour les parties non pérennes ainsi que d'une récolte effectuée au printemps 89 incluant tous les organes (feuilles, tiges et racines) des plantes principalement représentées, c'est-à-dire *Rubus species* et *Vaccinium myrtillus* respectivement pour les stations de St-Cierges et Champex. La séparation, pour *Rubus species*, entre pousses de l'année et parties âgées permet de mettre en évidence l'existence ou l'inexistence d'un gradient de concentration.

### **\* Prélèvement d'échantillons de sol:**

Trois prélèvements ont été effectués au cours de la totalité de la durée de l'étude (octobre 86, mai 88 et mai 89).

Les stocks sont évalués au 9/5/89. Les compartiments analysés, ainsi que les dates de prélèvement et le nombre d'échantillons sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3: tableau récapitulatif des protocoles suivis pour la récolte des échantillons destinés au calcul des stocks.

Strate	Compartiment	Type de récolte	ST-CIERGES		CHAMPEX	
			Date de récolte	Nb et type d'éch. par date	Date de récolte	Nb et type d'éch. par date
arborescente	troncs	carottage	11 avril 89	4 épicéas	mai - juin 89	8 (4 Ep, 2 Me, 1 Ar, 1 Sp)
	brindilles/branches	Ramassage et coupe	février 89	éch. composé	mars 89 juin 89 (mélèze)	13 éch. composés (tiges + aiguilles)
	aiguilles					
	lichens					
herbacée	tiges	coupe sur 1m <sup>2</sup> feuilles + tiges	oct. 86 - nov. 87 nov. 88 - mai 89	4 éch. de Rubus species	juin 89	1 éch. composé de V. myrtillus
	feuilles	effeuillage	oct. 86 - mai 89	2 éch. de Rubus species	oct 86 - oct 87 nov 88	3 éch. composé sde V. myrtillus
	racines	tri de 1m <sup>2</sup> de litière			juin 89	1 éch. composé de V. myrtillus
sol	horizons	carottages	oct 86 - mai 88 mai 89	6 horizons avec au moins 4 répétitions	oct 86 - mai 88 mai 89	6 horizons
roche-mère		prélèvement de molasse sur affleurement	oct 89	1 échantillon		

#### \* Techniques analytiques

Les végétaux et les sols ont été prélevés, préparés et analysés pour les métaux lourds selon les techniques consignées en annexes 4 et 5. Les calculs sont exprimés en fonction du poids sec (MS) de l'échantillon.

## **2. Résultats**

### **2.1. Evaluation préalable des quantités de matière des écosystèmes au printemps 1989 et variations annuelles**

Dans un premier temps, les stocks sont établis au printemps 89. Dans un second temps, on évalue les accroissements de stock liés à l'accroissement de la biomasse végétale et les éventuelles variations de stocks dans le sol entre 86 et 89.

#### **2.1.1. Les stocks de matière sèche au printemps 1989**

##### 2.1.1.1. La biomasse végétale.

##### - La biomasse aérienne.

La biomasse aérienne de la strate arborescente est constituée des troncs, branches, rameaux et aiguilles. Elle peut être mesurée directement par abattage ou évaluée sur la base des tables de production utilisées en foresterie. Le cubage de bois fort a été calculé à partir des tables de production établies pour la Suisse par l'Institut Fédéral de Recherches sur la Forêt, la Neige et le Paysage (IFNP, anciennement IFRF) (St-Cierges) et des tarifs locaux lorsqu'ils existaient (Champex). De telles données ne sont pas disponibles pour l'arole: on a donc choisi d'assimiler les quelques pins cembro de la station de Champex aux épicéas. Ces tables ne permettant de prendre en compte que le bois d'oeuvre brut, l'évaluation de la matière sèche des troncs, mais également des brindilles et aiguilles s'est basée sur les travaux de BURGER (1951 et 1953) pour le sapin blanc et l'épicéa. Bien que les spécimens choisis pour l'évaluation aient des caractéristiques proches de celles des arbres des deux stations (position sociale, hauteur, âge, substrat, altitude...), cette évaluation comporte nécessairement une grande marge d'erreur puisqu'elle n'est pas basée sur des moyennes mais sur des mesures effectuées sur des individus uniques.

Il n'existe pas de méthode d'évaluation de la biomasse lichénique (GRUNDLEHNER, communication orale). Nous ne présenterons donc que les résultats des concentrations.

La biomasse aérienne de la strate herbacée est mesurée directement par coupe du tapis végétal.

Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

*Tableau 4: évaluation des quantités de matière sèche des différents compartiments de la biomasse aérienne*

Espèces	Classe*	Bois fort m3/ha	Pds spé. sec	Bois MS en t/ha	ram ou tiges MS en t/ha	aig ou filles MS en t/ha	total peupl. pur	% espèce /total	Total final
<b>ST-CIERGES</b>									
épicéa	24	537	0.42	227.1	27.7	16.5	271.3	100	271.3
ronces	-	-	-	-	0.32	0.49	0.81	80	0.65
<b>CHAMPEX</b>									
épicéa	14	360	0.39	141.8	139	67.3	348.1	73.4	255.5
arole	-	360	0.39	141.8	139	67.3	348.1	10	34.8
mélèze	18	435	-	-	-	-	-	10	-
sapin blanc	12	486	0.45	218.8	2.58	0.95	222.3	6.6	14.7
myrtilles	-	-	-	-	2.31	0.65	2.96	70	2.1

\*Classes de hauteur = hauteur dominante du peuplement atteinte à 50 ans, selon les tables de production suisses.  
abréviations: ram=rameaux; aig=aiguilles; filles=feuilles.

#### - La biomasse souterraine.

Elle n'a pas été mesurée. Il s'agit donc d'évaluations. Si on se base sur les mesures effectuées dans le Solling (RFA), ELLENBERG et al (1986) montrent que dans les peuplements âgés d'épicéas, la biomasse racinaire représente environ le tiers de la biomasse aérienne.

##### 2.1.1.2. Les sols.

Le sol est divisé en horizons d'épaisseur et de densité différentes. Pour chacun des horizons, on a choisi une épaisseur moyenne. La concentration en métal dans l'échantillon de terre, multipliée par la densité et l'épaisseur donne la quantité moyenne de métal par hectare.

##### 2.1.2. Variations annuelles des stocks.

Les stocks sont susceptibles de varier dans le temps sous l'influence de divers facteurs dont: l'accroissement de biomasse, les apports atmosphériques, le lessivage etc...

##### 2.1.2.1. La biomasse végétale.

Il n'y a pas de prélèvement de végétation (coupe).

#### - La biomasse aérienne.

On considère que les variations annuelles de stocks de Cu et Cd sont directement proportionnelles à l'accroissement de matière sèche de la biomasse.

Le gain annuel de bois fort est donné par les tables de production.

D'après BURGER (1953), pour l'épicéa, 0.5 kg de bois supplémentaire nécessite 1 kg d'aiguilles sèches dans le cas de la station de St-Cierges, tandis qu'à Champex ce même kilogramme ne permet qu'un accroissement de 0.1 kg de bois. Pour le sapin blanc ce gain s'élève à 0.3 kg de bois fort par kilo d'aiguilles sèches. D'autre part, si l'on prend pour l'épicéa un rapport (poids MS d'aiguilles)/(poids MS de brindilles) de 0.60 pour St-Cierges et 0.98 pour Champex, et pour le sapin blanc un rapport de 0.37, on peut calculer les accroissements annuels pour la biomasse aérienne (tableau 5).

Les données concernant le mélèze n'existant pas, il n'a pas été possible d'évaluer la contribution de la cime de ces arbres à la masse totale de la matière sèche.

La strate herbacée n'est pas prise en compte. On considère qu'il n'y a pas augmentation de la masse totale et que la chute annuelle de litière constitue une variation compensant la pousse de la végétation.

Tableau 5: accroissements annuels en matière sèche des différents compartiments de la strate arborescente.

	Bois fort (m3)	Pds spéc. bois fort sec	Bois fort (MS t/ha/an)	Aiguilles (MS t/ha/an)	Rameaux (MS t/ha/an)	Racines (MS t/ha/an)	Total (MS t/ha/an)	% espèce total	Total final (MS t/ha/an)
ST-CIERGES épicéa	7.7	0.42	3.2	6.5	10.8	1.6	22.1	100	22.1
CHAMPEX épicéa	3.3	0.39	1.3	2.6	2.6	0.6	7.1	73.4	5.2
arole	3.3	0.39	1.3	2.6	2.6	0.6	7.1	10	0.7
mélèze	4.2	-	-	-	-	-	-	10	-
sapin blanc	11	0.45	5.0	9.9	26.8	0.6	42.2	6.6	2.8

#### -La biomasse souterraine.

D'après ELLENBERG et al (1986), les épicéas ont, pour un accroissement moyen de bois fort de 3.9.t/ha/an, un accroissement moyen de matière sèche racinaire de 1.92 t/ha/an. On considère que ce dernier est proportionnel à celui du bois.

#### 2.1.2.2. Les sols.

Les variations de stock sont évaluées à partir des concentrations mesurées lors des 3 prélèvements annuels. Les extractions répétées effectuées sur ces prélèvements ont permis d'évaluer la variabilité intra-échantillon.

### 2.2. Etudes des concentrations (tableaux 6a et 6b).

Les concentrations brutes de chaque compartiment sont tout d'abord présentées afin d'évaluer les redistributions des métaux au sein de l'écosystème et d'établir des gradients de concentration dans la végétation.

#### 2.2.1. Concentrations dans les différents organes végétaux.

##### - Station de St-Cierges:

- Les concentrations de Cu et Cd sont plus élevées dans les parties ligneuses que dans les aiguilles des épicéas (figure 14). Dans les troncs, les variations autour de la moyenne sont relativement importantes.

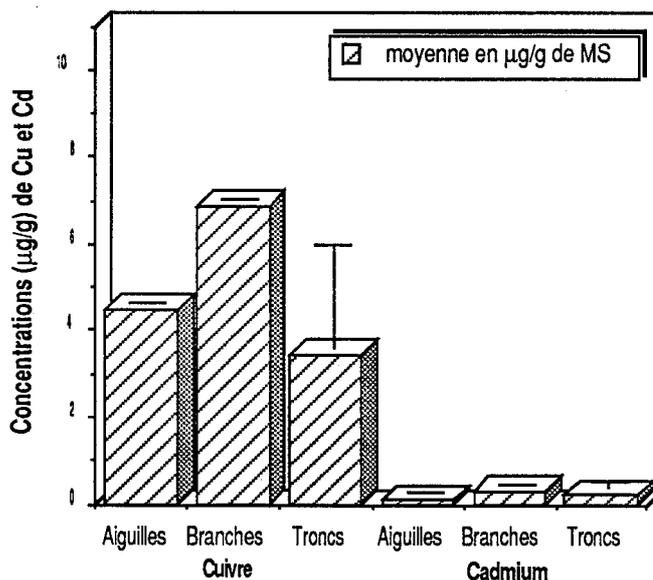


Figure 14: concentrations moyennes de Cu et Cd dans les différents compartiments de la strate arborescente de St-Cierges.

- Les concentrations de Cu et Cd mesurées dans *Rubus species* (figures 15a et 15b) sont identiques pour les trois récoltes d'automne (resp. 7 et 0.3 ppb). Le matériel récolté au printemps 1989 est, en moyenne, moins concentré en métaux lourds, mais les pousses de

a) ST-CIERGES

Sitrале	Essences Horizons	Compartiment	% espèces/ total	Année 19..	% du total des parties aériennes de la plante	Pds MS U/ha peupl. pur	Pds MS U/ha peupl. mixte	[Cu] mg/kg de MS		[Cd] mg/kg de MS		Cu (g/ha) moyenne	écart-type	Cd (g/ha) moyenne	écart-type
								moyenne	écart-type	moyenne	écart-type				
arborescente	Picea abies	troncs branches aiguilles	100	89	84 10 6	227.1 27.7 16.5	227.1 27.7 16.5	3.45 6.9 4.45	2.36	0.24 0.31 0.08	0.11	783.50 191.13 73.43	535.96	54.50 8.59 1.32	24.98
sol	brun acide	total tiges total feuilles total	86-89 86-89	40 60	0.26 0.39 0.81	5.9 6.2 6.6	0.2 0.2	0.32 0.24 0.29	0.05 0.02	4.28	0.52	0.09 0.02	0.02		
														Epaisseur (cm) densité	
								13.9	0.7	0.44	0.095	0.6	0.0	0.018	0.004
								11.6	0.9	0.16	0.035	1.4	0.2	0.020	0.004
								5.7	1.9	0.07	0.007	1.4	2.4	0.174	0.019
								6.8	1.5	0.09	0.017	32.5	7.4	0.413	0.082
								8.3	2.2	0.10	0.016	39.9	10.6	0.485	0.075
								8.9	1.3	0.06	0.018	43.7	6.3	0.459	0.066

b) CHAMPEX

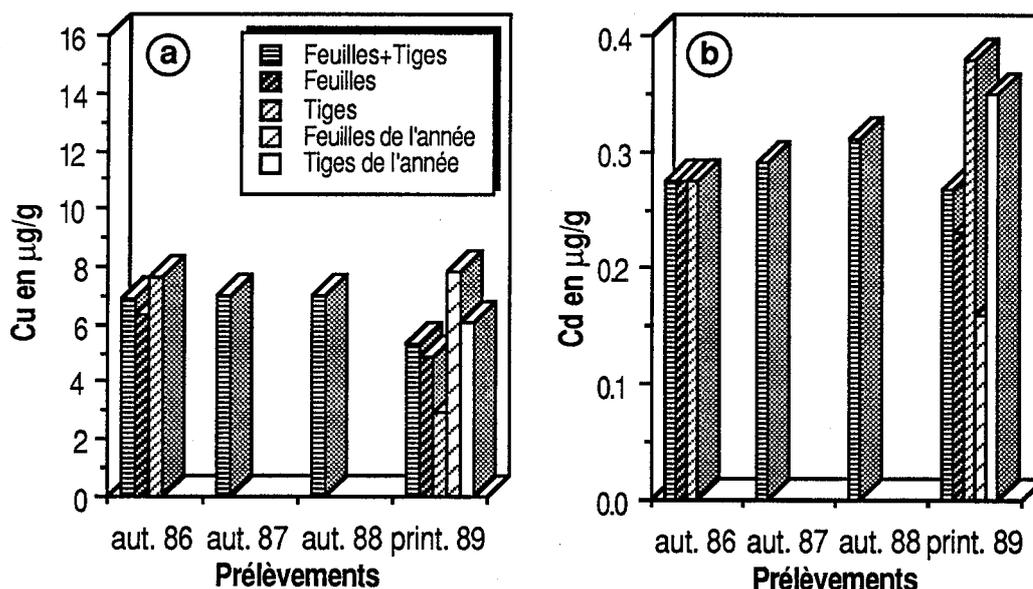
Sitrале	Essences Horizons	Compartiment	% espèces/ total	Année 19..	% du total des parties aériennes de la plante	Pds MS U/ha peupl. pur	Pds MS U/ha peupl. mixte	[Cu] mg/kg de MS		[Cd] mg/kg de MS		Cu (g/ha) moyenne	écart-type	Cd (g/ha) moyenne	écart-type
								moyenne	écart-type	moyenne	écart-type				
arborescente	Picea abies	troncs branches aiguilles lichens	73.4 73.4 73.4	89	141.8 139 67.3	104.1 102.0 49.4	3.9 6.4 4.1 9.85	1.6 1.1 2.4	0.06 0.21 0.13 0.32	0.02 0.07 0.1	405.92 852.97 292.53	166.53 112.23 118.56	6.24 21.43 6.42	2.08 7.14 4.94	
															herbacée
sol	Abies alba	troncs branches aiguilles	6.6 6.6 6.6	89	218.8 2.58 0.95	14.4 0.2 0.1	4.7 6.1 3.1	- 2.1 0.4	0.07 0.4 0.2	67.87 1.04 0.19	-	0.36 0.03	1.01 0.06 0.01	0.02 0.01	
															Epaisseur (cm) densité
								4.7	0.7	0.07	0.10	19.89	1.37	0.39	0.01
								6.1	2.1	0.4	0.17	3.94	0.03	0.06	0.01
								3.1	0.4	0.2	0.17	6.4	0.03	0.01	0.01
								4	1.3	0.06	0.02	19.89	1.37	0.39	0.01
								6.4	1.6	0.23	0.09	3.94	0.03	0.06	0.01
								4.8	2.4	0.16	0.11	6.4	0.03	0.01	0.01
								8.1	2.5	0.31	0	6.4	0.03	0.01	0.01
								12.3	3	0.24	0.02	19.89	1.37	0.39	0.01
								11.9	7.4	0.14	0.02	3.94	0.03	0.06	0.01
								7.4	-	0.27	-	6.4	0.03	0.01	0.01
								16.0	4.6	0.46	0.126	9.6	2.8	0.278	0.076
								5.5	1.2	0.18	0.016	0.3	0.1	0.011	0.001
								1.3	0.5	0.01	0.008	1.8	0.7	0.017	0.012
								3.4	0.5	0.06	0.025	1.7	0.3	0.031	0.013
								3.0	0.7	0.06	0.027	9.8	2.3	0.183	0.088
								1.6	0.9	0.02	0.009	6.4	3.6	0.094	0.036

\* les tables de production pour l'arole n'existant pas, on a reporté pour cette espèce, les valeurs de l'épicéa.

Tableaux 6a et 6b: tableaux récapitulatifs des concentrations et des stocks de Cu et Cd dans la biomasse aérienne et dans le sol des stations de a) St-Cierges et b) Champex.

l'année, qui représentent 40% de l'ensemble du poids sec de la plante, ont des teneurs en cuivre plus élevées à la fois dans les feuilles (7.8 ppb) et dans les tiges (6.1 ppb) que les pousses plus âgées. Cependant, tout âge confondu, les feuilles ont toujours des valeurs de cuivre plus élevées que les tiges.

On observe le phénomène inverse pour le cadmium: les concentrations sont plus élevées dans les parties âgées, tandis que globalement les teneurs les plus importantes se trouvent dans les tiges.



Figures 15 a et 15b: St-Cierges, concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) en a) Cu et b) Cd dans *Rubus* species, pour les prélèvements effectués en 1986, 87, 88 et 89. En 1986 et 89, séparation des différents organes de la plante.

- Station de Champex:

Les concentrations de Cu ( $m=8$  ppb) et de Cd ( $m=0.32$  ppb) sont maximales dans les lichens (figure 16). Notons que ces valeurs élevées se retrouvent également dans la litière récoltée en hiver 1988 qui était principalement constituée de lichens.

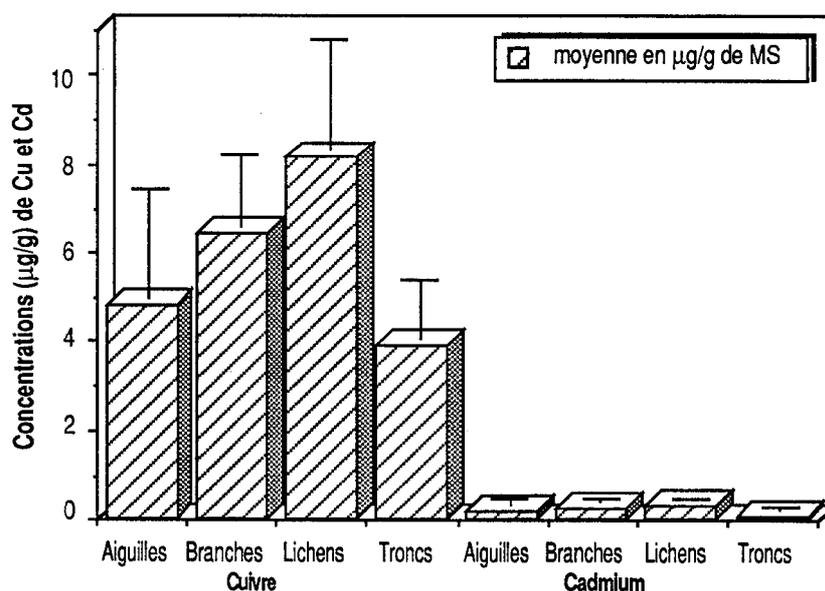
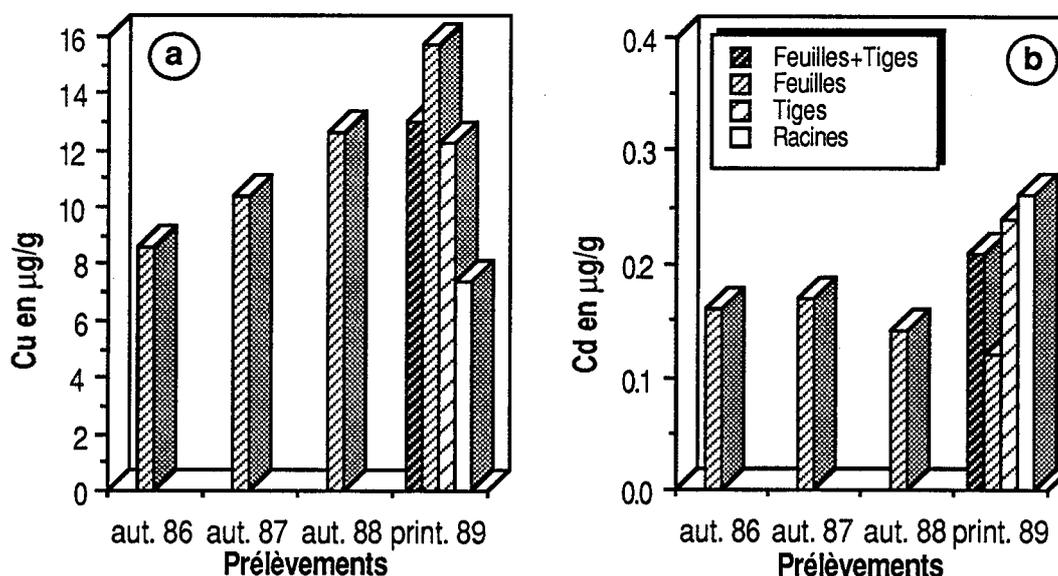


Figure 16: concentrations moyennes de Cu et Cd dans les différents compartiments de la strate arborescente de Champex.

Les trois essences (*Picea abies*, *Pinus cembra*, *Abies alba*) ont des teneurs moyennes similaires. Cependant, celles-ci sont plus élevées dans les brindilles (Cu=6.1 ppb; Cd=0.24 ppb) que dans les aiguilles (Cu=3.8 ppb; Cd=0.15 ppb). Les mélèzes (*Larix decidua*) ont des concentrations moyennes (brindilles et aiguilles) relativement plus élevées (Cu=7 ppb; Cd=0.19 ppb), équivalentes à celles des branches des autres essences.

Contrairement au cuivre, les concentrations en cadmium sont très faibles (0.06 ppb) et uniformes pour tous les échantillons.

*Vaccinium myrtillus*, présente des teneurs en cuivre plus élevées que la strate arborescente, tandis que les concentrations en Cd sont équivalentes pour les deux niveaux (figures 17a et 17b). A l'intérieur du compartiment "myrtilliers", Cd suit un gradient décroissant de concentration depuis les racines jusqu'aux feuilles. Le gradient est inversé pour Cu. Les répétitions annuelles montrent une grande reproductibilité des valeurs de Cu et Cd (moyenne Cu= 11.9 ppb, écart-type= 4 ppb; moyenne Cd= 0.14 ppb, écart-type= 0.02 ppb).



Figures 17 a et 17b: Champex, concentrations (µg/g) en a) Cu et b) Cd dans *Vaccinium myrtillus*, pour les prélèvements effectués en 1986, 87, 88 et 89. En 1989, séparation des différents organes de la plante.

### 2.2.2. Concentrations dans les sols.

Les concentrations dans les sols ont déjà été présentées globalement au chapitre III, §1.5 et 2.5 (figures 8 et 12).

- Station de St-Cierges (voir aussi figure 8, chapitre III).

Les concentrations en Cu sont maximales dans la litière (13.9 ppm) et diminuent de 60% dans l'horizon A<sub>12</sub> dans lequel les teneurs sont les plus faibles. Avec la profondeur celles-ci augmentent lentement, jusqu'à atteindre 8.9 ppm à 100 cm de profondeur. Le cadmium suit le même schéma: maximales en A<sub>0</sub> (437 ppb), les concentrations diminuent de plus de la moitié dans le A<sub>11</sub> et ne correspondent plus dans le A<sub>12</sub> qu'à 1/6 des valeurs trouvées pour la litière. Elles augmentent ensuite légèrement avec la profondeur (94 ppb) sans jamais atteindre les concentrations de surface.

- Station de Champex (voir aussi figure 12, chapitre III).

Les concentrations en cuivre, élevées dans l'horizon A<sub>0</sub> (16.0 ppm) diminuent fortement sous cet horizon, dès le A<sub>1</sub>. L'horizon éluvial a les teneurs les plus faibles (1.2 ppm), plus basses même que l'horizon de référence (l'horizon C=1.5 ppm). On observe d'autre part une légère accumulation de Cu dans les horizons spodiques avec des concentrations plus élevées dans le B<sub>h</sub> que dans le B<sub>s</sub>. Pour le cadmium, la diminution de concentration entre les horizons A<sub>0</sub> et A<sub>1</sub> est moins marquée que pour le cuivre (passage de 463 à 182 ppb), mais on observe les mêmes phénomènes d'éluviation et d'accumulation respectivement dans l'horizon E (12 ppb) et les horizons B<sub>h</sub> et B<sub>s</sub> (resp. 62 et 56 ppb).

### 2.2.3. Conclusions partielles

Globalement, les concentrations de cuivre dans la végétation sont toujours supérieures d'un facteur dix à celles du cadmium. Les divers compartiments des strates arborescente et herbacée montrent des concentrations très variables pour les deux éléments. Tandis que les concentrations en Cu et Cd dans la strate arborescente des deux stations sont similaires, les teneurs en Cu sont plus élevées et celles de Cd plus basses dans les myrtilles que dans les ronces.

Dans les sols les différences de concentrations entre Cu et Cd sont plus marquées (facteur Cu/Cd=50 à 100). Le sol brun acide s'oppose au podzol d'une part par la répartition des métaux le long du profil et d'autre part par la gamme des valeurs mesurées (à l'exception des litières qui ont des teneurs relativement proches). En particulier, on observe pour le cuivre un facteur de deux à huit entre les horizons minéraux des deux sols. Par contre, Cu et Cd ont des profils de répartition semblables pour un sol donné.

*La pondération de ces concentrations par l'importance (poids) de chacun des compartiments va permettre d'apprécier leur part respective dans le stockage des métaux.*

## 2.3. Etude des stocks de cuivre et cadmium (tableaux 6a et 6b).

### 2.3.1. Stocks de Cu et Cd au printemps 1989.

#### 2.3.1.1. La biomasse végétale.

##### - Station de St-Cierges.

Cu et Cd sont essentiellement stockés dans la strate arborescente. La strate herbacée contient moins de 1% des quantités totales de Cu et Cd.

La biomasse est principalement constituée par le bois des troncs (bois fort au sens forestier) et, dans une moindre mesure par la masse racinaire. D'après les mesures effectuées par ELLENBERG et al (1986), dans le Solling (RFA), les concentrations en Cu et Cd des racines sont respectivement 5.6 et 3 fois celles des troncs. Si l'on prend ces valeurs comme références, on trouve deux fois plus de cuivre dans les racines que dans les troncs, tandis que Cd se répartit également entre le bois fort et le système racinaire.

Par ordre décroissant on trouve ensuite le compartiment "rameaux", puis celui des aiguilles et enfin la strate herbacée. Cet ordre est essentiellement dicté par les quantités de matière sèche respectives des différents compartiments.

Au sein de la strate herbacée, le cuivre est stocké en plus grande quantité dans les feuilles, tandis que le cadmium s'accumule plutôt dans les tiges. Cette répartition reflète les variations de concentrations.

##### - Station de Champex.

Comme à St-Cierges, la strate herbacée joue un rôle mineur dans le stockage des métaux. En effet, le poids de matière sèche est peu important, les quantités totales sont faibles malgré des concentrations élevées.

Cu et Cd sont donc principalement stockés dans la strate arborescente et en particulier dans le bois des parties aériennes (tronc et rameaux). Si l'on prend les mêmes références que précédemment, on note les mêmes tendances qu'à St-Cierges: il semble que le cuivre se concentre surtout dans les racines alors que Cd se répartit dans le bois et les racines de manière équitable. On observe au niveau des parties aériennes des différences d'une essence à l'autre: alors que pour *Picea abies* et *Pinus cembra* Cu et Cd se trouvent en majorité dans les rameaux, *Abies alba* concentre surtout les métaux dans les troncs. Pour les épicéas ceci est dû aux concentrations plus élevées dans les rameaux que dans le bois, la quantité de matière sèche étant équivalente dans les compartiments. Dans le sapin blanc, le tronc constitue le principal réservoir de matière sèche, c'est pourquoi Cu et Cd s'y concentrent principalement.

L'épicéa représentant 73.4% des espèces présentes sur la station, forme le réservoir de métaux le plus important avec 83% du cuivre et 86% du cadmium stockés.

Dans la strate herbacée les métaux s'accumulent surtout dans les parties pérennes: 70%, 18.5%, 13.5% de Cu et 66%, 10%, 24% de Cd sont respectivement stockés dans les tiges, les

feuilles et les racines. Cette répartition s'explique surtout par le poids en MS des tiges plus de 3 fois plus élevé que celui des feuilles ou des racines.

### 2.3.1.2. Les sols.

#### - Le sol brun acide de St-Cierges.

L'épaisseur, la densité des horizons et les concentrations en métaux augmentant avec la profondeur sont des facteurs cumulatifs favorisant le stockage des métaux dans les horizons inférieurs: on a respectivement 78 fois plus de Cu et 26 fois plus de Cd dans le BC<sub>g</sub> que dans la litière, malgré des teneurs initiales particulièrement élevées dans la litière et dans l'horizon A11.

Si on établit pour chaque horizon un rapport Cu/Cd correspondant à un coefficient d'enrichissement relatif de Cu par rapport à Cd dans chaque profil (tableau 7), on note que ce rapport augmente avec la profondeur de 32 à 95: les stocks de cuivre ont donc tendance à augmenter avec la profondeur plus rapidement que ceux de Cd. Cependant seuls la litière et l'horizon BC<sub>g</sub> se différencient nettement: les 4 horizons intermédiaires ont des rapports équivalents.

<b>St-Cierges-brun acide</b>		<b>Champex-podzol</b>	
horizons	rapport Cu/Cd	horizons	rapport Cu/Cd
A0	32	A0	35
A11	71	A1	30
A12	86	E	105
Bw1	79	Bh	54
Bw2	82	Bs	54
BCg	95	C	68

*Tableau 7: enrichissement relatif de Cu par rapport à Cd: rapport des stocks de Cu/stocks de Cd pour chaque horizon du sol brun acide et du podzol.*

#### - Le podzol de Champex.

Pour des raisons différentes, les principaux horizons d'accumulation de Cu et Cd sont les horizons A<sub>0</sub>, B<sub>s</sub> et C: Dans les deux premiers, une concentration élevée du métal se conjugue à une épaisseur importante de l'horizon. Pour l'horizon C, cette dernière suffit à expliquer le stock élevé de métal. On observe une légère différence dans la répartition du cuivre et celle du cadmium: alors que Cu se répartit de manière équivalente dans les horizons A<sub>0</sub> et B<sub>s</sub> (33% de Cu chacun) et dans une moindre mesure (22%) dans le C, le cadmium se concentre légèrement plus dans le A<sub>0</sub> (45%) que dans le B<sub>s</sub> (30%) ou le C (15%).

L'horizon E ne contient presque pas de métaux malgré une épaisseur de 20 cm, tandis qu'avec des concentrations élevées, les stocks de Cu et Cd dans le A<sub>1</sub> et le B<sub>h</sub> restent très faibles et ce, à cause de leur épaisseur réduite.

Si on effectue le rapport Cu/Cd (tableau 7), des valeurs élevées sont obtenues dans les horizons E et C (resp. 105 et 68) tandis que le B<sub>h</sub> et le B<sub>s</sub> ont des rapports moyens (54 chacun) et les horizons de surface A<sub>0</sub> et A<sub>1</sub> des rapports bas (resp. 30 et 35). Il semble donc que par rapport à l'horizon de référence C, le profil soit proportionnellement moins riche en Cu qu'en Cd. Les horizons B<sub>h</sub> et B<sub>s</sub> accumulent proportionnellement plus de Cu que de Cd. On observe le phénomène inverse pour les horizons organiques.

*Les stocks ont été établis et commentés pour un instant donné. Il s'agit maintenant d'évaluer leurs changements annuels -accroissement ou diminution-.*

### **2.3.2. Les variations de stocks.**

#### 2.3.2.1. La biomasse végétale.

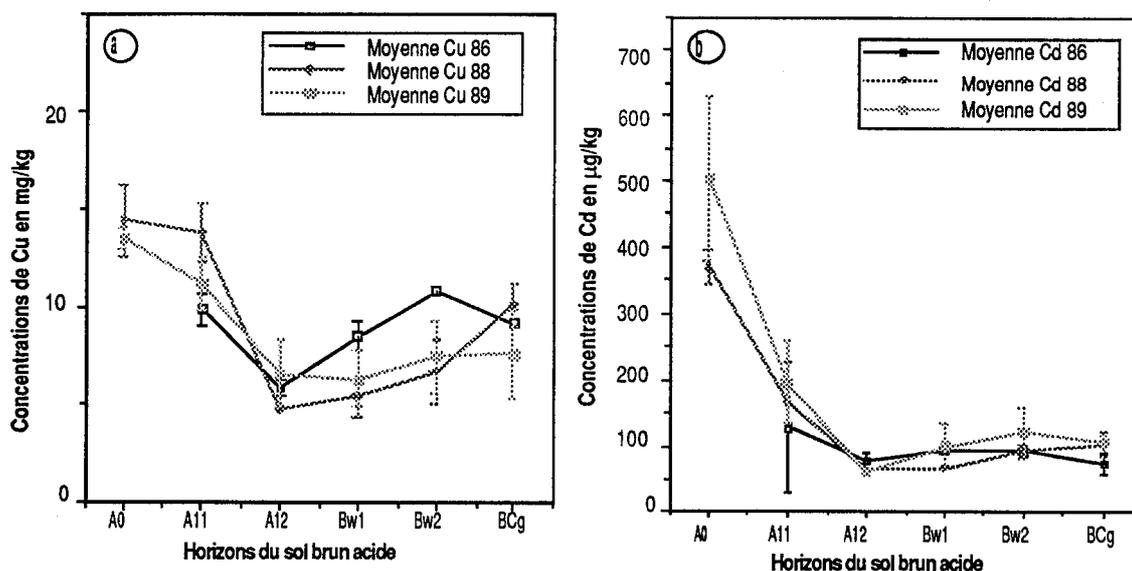
On considère que sur une petite période, l'accroissement des stocks de Cu et Cd dans la biomasse, est directement proportionnel à l'augmentation de matière sèche.

Le gain annuel de biomasse (MS) à St-Cierges correspond à 0.6% des stocks calculés. Les accroissements des stocks en métaux sont donc équivalents à 0.6% des quantités évaluées, soit 16 g/ha/an de Cu et 0.73 g/ha/an de Cd.

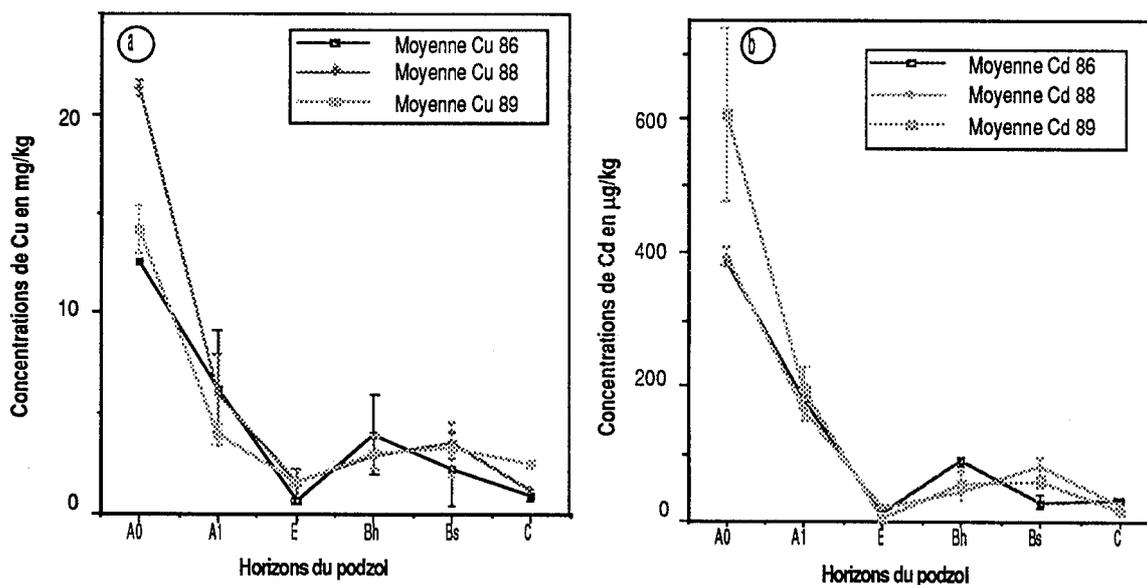
A Champex, l'accroissement de biomasse est plus faible et n'atteint que 0.22% des stocks de matière sèche calculés, ce qui donne 8.6 g/ha/an de Cu et 0.6 g/ha/an de Cd.

### 2.3.2.2. Les sols.

Les répétitions sur les 3 prélèvements ont donné les résultats suivants non significativement différents: la représentation graphique des concentrations (figures 18a, b et 19a, b) montre que l'erreur entre les répétitions d'une même date est équivalente à l'écart mesuré entre les moyennes des 3 prélèvements. Tous les autres paramètres étant semblables, on conclut à une invariabilité des stocks sur les deux années d'étude.



Figures 18a et b: variations des concentrations en a) Cu et b) Cd dans le sol brun acide pour les trois prélèvements.



Figures 19a et b: variations des concentrations en a) Cu et b) Cd dans le podzol pour les trois prélèvements.

### 2.3.3. Synthèse (tableau 8).

Le sol constitue dans les deux stations le compartiment privilégié pour le stockage des métaux. Pour St-Cierges 98% de Cu et 93% de Cd et pour Champex 88% de Cu et 89% de Cd se trouvent dans le sol. D'autre part, les variations de stock intrapédiques sont négligeables. La variabilité spatiale semble être le facteur prépondérant influençant les variations de concentrations et, partant, les variations de stock.

	St-Cierges		Champex	
	Cu en kg/ha	Cd en g/ha	Cu en kg/ha	Cd en g/ha
Σ biomasse aérienne	1.05	0.064	1.53	0.040
Σ biomasse racinaire	1.57	0.055	2.38	0.033
Σ biomasse	2.62	0.119	3.91	0.073
Σ stock sol	133.99	1.568	29.63	0.613
Total	136.61	1.687	33.54	0.686
%biomasse	1.9	7.1	11.7	10.7
%sol	98.1	92.9	88.3	89.3

Tableau 8:  
récapitulatif  
des stocks du  
Cu et Cd dans  
les deux  
écosystèmes.

## 3. Discussion et conclusions.

### 3.1. La végétation

Globalement les teneurs mesurées dans la biomasse végétale des deux stations sont en accord avec les concentrations trouvées par différents auteurs pour la végétation herbacée (CANNON, 1960) et arborescente (CANNON, 1960; SHACKLETTE et al, 1970; SHACKLETTE, 1972; VAN HOOK et al, 1977). Selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1984) la gamme moyenne se situe entre 2 et 10 ppm pour Cu et entre 0.013 et 0.3 ppm pour Cd.

Comparées aux données de DENAEYER-DE SMET (1974), HEINRICHS et MAYER (1980), MAYER et HEINRICHS (1980) et MAYER et ULRICH (1980), les concentrations mesurées dans les différents compartiments de la végétation sont basses, tandis qu'elles sont plus ou moins équivalentes aux valeurs données par LAMENSDORF (1988) en RFA: les concentrations de cuivre dans les aiguilles et de cadmium dans les aiguilles et le bois d'épicéa trouvées par cet auteur sont très proches de celles que nous avons mesurées. Cependant, même si on prend en compte l'écorce (dans laquelle les concentrations en métaux sont en général plus élevées), les teneurs en Cu mesurées dans les troncs des arbres des deux stations sont supérieures à celles mesurées dans le Solling (ELLENBERG et al, 1986).

D'autre part, les variations des teneurs inter-arbres sont plus importantes dans les troncs que dans le feuillage: ceci a également été montré par ALCUBILLA et REHFUESS (1986) sur *Picea abies* pour le Zn et les éléments majeurs. Grâce à l'analyse par fluorescence X de disques de tronc, MAC LAUHLAN et al (1986), ont mis en évidence des pics inexplicables de métaux (en particulier de cuivre) qui pourraient être à l'origine de ces grandes variations.

Les données concernant les végétaux herbacés en situation non polluée et de même nature que ceux de nos stations sont très peu nombreuses. Tout au plus pouvons-nous dire que les concentrations mesurées dans *Vaccinium myrtillus* sont équivalentes à celles trouvées par KOSKI et al (1988) dans des forêts finlandaises (0.2 à 0.4 ppm MS) et inférieures aux 4.4 ppm MS trouvés par TYLER (1972) en zone polluée.

Ces différences au niveau des concentrations sont multipliées au moment du calcul des stocks. Ainsi les stocks de Cd dans la végétation de St-Cierges et Champex sont du même ordre de grandeur que celui des stocks de Cd mesuré dans la forêt de Solling (ELLENBERG et al, 1986) ( $160 \text{ kg/ha} \cdot 10^{-3}$ ), tandis que les stocks de Cu semblent bien au-dessus des quantités évaluées par ces mêmes auteurs, et ceci avec une biomasse (MS) de départ équivalente.

De même, les concentrations en métaux dans la strate herbacée sont supérieures à celles de la strate arborescente, mais le rapport de biomasse entre les deux strates est tel, que le rôle de la végétation herbacée apparaît négligeable.

La biomasse -et donc les stocks de Cu et Cd- de la cime des mélèzes n'a pu être calculée. Il n'existe pas à notre connaissance de donnée relative au mélèze dans ce domaine car cet arbre n'est pas communément utilisé en foresterie. Il représente ici 10% du peuplement de Champex. On sous-estime donc la biomasse des couronnes de 10%. Il est probable que ce pourcentage soit plus réduit car le houppier des mélèzes est en général très clair et proportionnellement moins important que celui des épicéas.

D'une manière générale, les évaluations des stocks dans la biomasse végétale sont très approximatives car les données utilisées pour les calculs sont d'origines diverses et ne sont pas toujours bien adaptées aux peuplements étudiés, et en particulier à celui de Champex, relativement original dans ses essences et dans sa structure. Cependant, les valeurs trouvées se situent entre celles proposées par MAYER et ULRICH (1980) pour la forêt de Solling (RFA) et les quantités calculées par VAN HOOK et al (1977) pour un peuplement de *Pinus echinata* (E.-U.).

### 3.2. Les sols

Dans les sols, les teneurs mesurées entrent dans les gammes moyennes de concentrations (0.08 à 0.8 ppm pour Cd et 8 à 35 ppm de Cu) retenues par KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1984) pour des sols naturels. Elles sont comparables à celles trouvées par VAN HOOK et al (1977) sous *Pinus echinata* et par LAMENSDORF (1988) sous *Picea abies*: pour des mêmes types de sol, les concentrations en cuivre des sols de St-Cierges et Champex sont inférieures d'un facteur 2 à celles mesurées dans le Solling, alors que les teneurs en cadmium sont équivalentes, en particulier dans les horizons organiques (LAMENSDORF, 1987).

Dans le sol brun acide, la concentration en Cu et Cd croissante avec la profondeur dans les horizons minéraux, conjuguée à une forte teneur en surface diminuant ensuite sous les horizons organiques, laisse penser à un recyclage efficace des métaux par la végétation.

Dans le podzol, l'horizon C peut, par sa composition, être comparé à la roche-mère. Il détermine dans le sol un niveau initial de Cu et Cd relativement bas. Notons que des analyses élémentaires, effectuées par fluorescence X des roches présentes dans le Val d'Arpette, avaient donné pour Cu des résultats en dessous du seuil de détection (<5 ppm), ce qui confirme la pauvreté du milieu en cuivre. Les concentrations élevées en Cu et Cd dans les horizons de surface ne sont pas héritées et il est donc probable que la végétation favorise l'accumulation en surface et le recyclage de métaux exogènes.

Notons que dans le sol les stocks par horizons sont très dépendants du facteur "épaisseur du sol". Si dans le cas du sol brun acide la variation d'épaisseur d'un horizon a un impact faible sur la répartition des métaux car le profil est très homogène, la même variation sur les horizons du podzol peut changer de manière importante la répartition et la quantité totale de métal. Or nous avons vu que les épaisseurs des horizons de ce sol présentaient une forte hétérogénéité spatiale. D'autre part, l'accumulation des métaux dans les horizons de surface et dans le B<sub>h</sub> du podzol est, en général, masquée (A<sub>0</sub>, A<sub>1-1</sub> du sol brun acide, B<sub>h</sub> du podzol) ou réduite (A<sub>0</sub> du podzol) par la faible épaisseur des horizons organiques.

Pour deux sols ayant des concentrations en métaux semblables, il résulte que les stocks sont directement proportionnels à la profondeur du profil: les 134 kg/ha de Cu et 1.69 kg/ha de Cd pour les 115 cm du sol brun acide, et les 23.1 kg de Cu et 0.52 kg de Cd pour les 70 cm du podzol (limite de la zone racinaire) sont comparables aux stocks trouvés par LAMENSDORF (1988) pour un sol brun acide (44 kg/ha de Cu et 235 g/ha de Cd pour 50 cm de sol) et pour un podzol (24.5 kg/ha de Cu et 239 g/ha de Cd pour 40 cm de sol), et ceux évalués par BERGKVIST (1987a) (resp. 19 et 26 kg/ha de Cu dans les 55 premiers cm de deux podzols suédois).

### 3.3. Comparaisons

Bien qu'au départ les concentrations de Cu et Cd dans la végétation et dans le sol soient équivalentes, le sol apparaît comme le siège principal de l'immobilisation des métaux lorsque l'on prend en compte les poids de matière sèche. Finalement, l'impact effectif du stockage des métaux dans la biomasse reste faible comparé aux quantités stockées dans le sol. La contribution de la biomasse végétale au stockage se situe entre 1.9 et 11.7% pour Cu et 7.1 à

10.7% pour Cd, pourcentages par ailleurs semblables (pour Cu) ou légèrement inférieurs (pour Cd) à ceux trouvés par HEINRICHS et MAYER (1980).

Enfin, si l'on rapporte l'accroissement annuel des stocks de Cu et Cd dans la végétation aux quantités totales immobilisées dans l'écosystème, on obtient une accumulation annuelle équivalente, en % des stocks, à 0.12% de Cu et 0.46% de Cd à St-Cierges et 0.29% de Cu et 0.26% de Cd à Champex.

Ces valeurs sont donc très faibles et elles comprennent une grande marge d'erreur qui rend le résultat très approximatif. Comme d'autre part il n'est pas possible de mettre en évidence des variations des quantités de métaux présents dans les sols, on en conclut que les changements de stocks de Cu et Cd sont négligeables sur l'ensemble de la période d'étude.

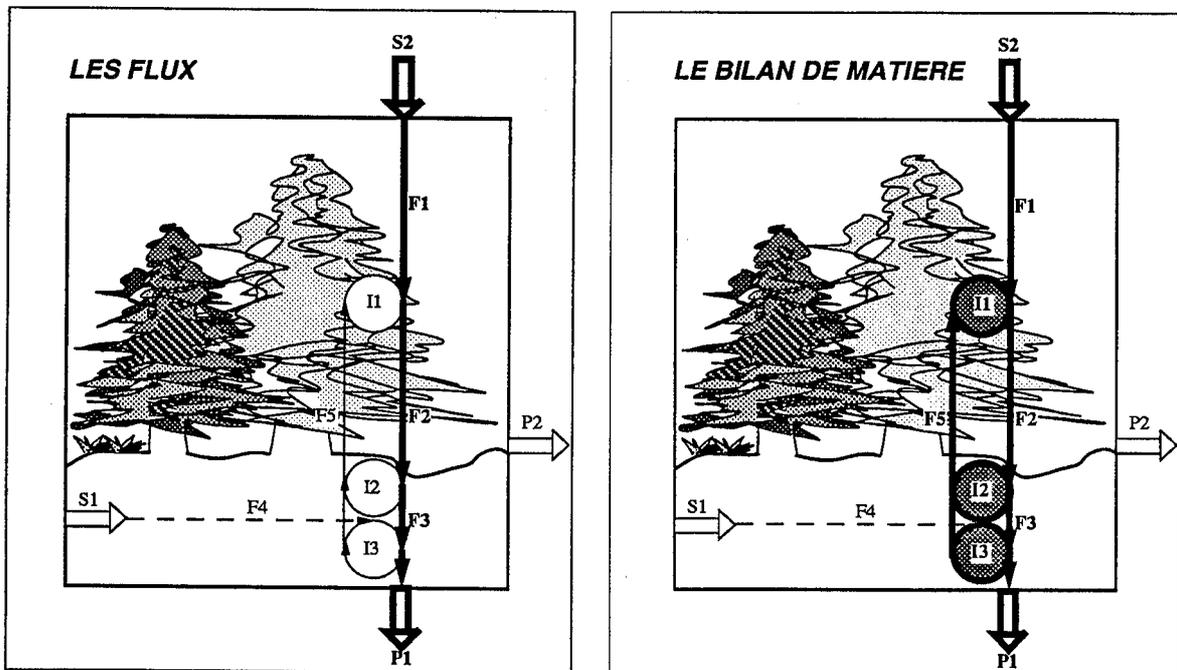
On observe également des différences sensibles entre les deux stations dans la répartition des métaux dans les différents compartiments et les quantités stockées. Globalement l'écosystème de Champex contient moins de Cu et Cd par hectare que celui de St-Cierges. Dans le détail, la biomasse végétale de Champex stocke plus de cuivre que celle de St-Cierges. Ceci est principalement dû à la masse importante des cimes (rameaux et aiguilles) et des racines.

*L'étude des flux (des entrées et des sorties) d'éléments de chaque compartiment va permettre d'éclaircir et d'infirmer ou confirmer les hypothèses émises -en particulier connaître l'origine des métaux contenus dans les litières- et expliquer les concentrations élevées en cuivre dans la végétation de St-Cierges, en offrant une vision dynamique de l'écosystème dans le temps.*

## Troisième partie

### ESTIMATION DES FLUX

*L'estimation des flux de Cu et Cd dans un écosystème nécessite un suivi en continu des apports, des redistributions (transferts) et des sorties hors du système. Le suivi doit donc s'effectuer sur les eaux gravitaires au sens large (flux des solutés) incluant la pluie, les pluviollessivats, les écoulements le long des troncs, les nivelessivats et la solution du sol, ainsi que les flux de matière constitués principalement des retombées de litière.*



## Chapitre I. Matériels, méthodes et protocole expérimental

### 1. Equipement général.

La collecte des flux implique la mise en place d'un équipement adéquat répondant aux différents critères énoncés ci-dessous. Il comprend l'appareillage de récolte proprement dit et les équipements annexes principalement constitués d'appareils météorologiques.

#### 1.1. Prélèvement des solutions destinées au calcul des flux.

Le matériel a été choisi en fonction des types de solutions à récolter et des contraintes techniques liées aux caractéristiques des stations. Comme l'équipement des deux stations devait être identique afin de faciliter les comparaisons, le choix s'est fait en fonction de la station la plus limitante.

##### 1.1.1. Analyse des contraintes liées au choix de l'appareillage.

L'équipement concerné par ces remarques regroupe tous les collecteurs utilisés pour le prélèvement d'échantillons dans lesquels les métaux lourds sont dosés. Il s'agit donc des pluviomètres, colliers pour les écoulements le long des troncs et lysimètres prélevant la solution du sol.

##### 1.1.1.1. Caractéristiques générales des matériaux.

Les concentrations attendues sont faibles (de l'ordre du ppb). Les matériaux constitutifs des collecteurs (pluviomètres, colliers pour arbres, lysimètres et leurs accessoires) doivent donc être exempts de métaux lourds, et il ne doit pas y avoir d'effet de surface (adsorption). Les matériaux utilisés sont donc, chaque fois que possible, choisis chimiquement inertes. Leur durée de vie doit être suffisante pour permettre à l'expérience de se poursuivre sur plusieurs années.

Le polyéthylène dit "naturel" (PE) (contenant un minimum de stabilisant) et le silicone ont de préférence été utilisés pour la construction des collecteurs et le bois pour leurs supports.

Le PE a été testé à l'EAWAG (Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) dans le cadre de leur campagne de suivi de la pollution atmosphérique. Les autres matériaux (autres polyéthylènes et silicone) ont été testés en laboratoire afin de déterminer leur sensibilité à l'attaque par les acides citrique et acétique et les quantités de Cu et Cd libérées par une attaque à l'eau régale. Les matériaux pour lesquels les tests n'étaient pas satisfaisants (traces de métaux dans les solutions, attaque éventuelle par les acides organiques) ont été écartés. Tous les constituants utilisés (collecteurs, bouteilles et tuyaux) sont préalablement nettoyés à l'acide nitrique 10% et rincés à l'eau déminéralisée puis bidistillée.

##### 1.1.1.2. Contraintes spécifiques liées au prélèvement de la solution du sol.

La lysimétrie permet le prélèvement de la solution du sol *in-situ*. Mais seules les eaux à un potentiel capillaire inférieur à 1 bar peuvent être prélevées sur le terrain de cette manière (REEVE et DOERING, 1965). La solution du sol, au sens lysimétrique du terme, représente donc la partie la plus mobile de l'eau du sol. C'est à ce titre qu'elle constitue le vecteur privilégié des transferts d'éléments dans le sol.

Au sens large, elle recouvre un vaste éventail de techniques. Le choix de la technique lysimétrique -en plus des conditions propres à la récolte pour l'analyse des métaux lourds- repose donc sur un certain nombre de critères ou, plus précisément, de contraintes liées aux conditions expérimentales et au milieu d'étude:

- nécessité de prendre en compte tous les constituants du sol, les racines des végétaux et le sol rhizosphérique qui leur est associé, sans modifier le sol en place. De telles contraintes, ajoutées aux inconvénients inhérents à ce type de technique (KOHNE et DREIBELBIS, 1940), excluent l'usage de lysimètres fermés, les formes "macro" sortant du domaine de faisabilité technique et économique, les formes "micro" excluant les racines de la strate arborescente. Les lysimètres ouverts apparaissent donc comme les mieux adaptés.

- obligation de ne pas modifier les caractéristiques analytiques de la solution du sol. Les dispositifs sous tension qui impliquent l'utilisation de céramiques ou matériaux apparentés présentent toujours une porosité plus ou moins fine et sélective (exclusion de fractions particulières, colloïdales et même de la matière organique (RASMUSSEN et al, 1986), pouvant

induire des colmatages (ZIMMERMANN et al, 1978; TALSMA et al, 1979), et une certaine capacité d'échange (WAGNER, 1962; WOLFF, 1967; GROVER et LAMBORN, 1970; HANSEN et HARRIS, 1975; HAINES et al, 1982; RASMUSSEN et al, 1986), qui modifient de façon notable la composition de la solution du sol. Les bougies poreuses en téflon présentent des contaminations (liées à leur manufacture) difficiles à éliminer à cause de leur caractère hydrophobe allié à des tailles de pores variables (CREASEY et DREISS, 1988). A ces problèmes de contamination s'ajoutent des ruptures fréquentes de lien capillaire dues à la taille élevée (70  $\mu\text{m}$ ) des pores (RASMUSSEN et al, 1986). Les pollutions et/ou rétentions minérales et/ou organiques sont ainsi systématiques et variables dans le temps (DEBYLE et al, 1988), ce qui représente un handicap incontournable pour l'étude des traces (NEARY et TOMASSINI, 1984; CREASEY et DREISS, 1988). L'usage de lysimètres pouvant s'affranchir de tels matériaux représente donc la seule alternative.

- utilité de connaître le volume de sol drainé pour pouvoir établir les bilans de matière. Les lysimètres fermés sont particulièrement bien adaptés à ce type d'approche, mais ont été écartés pour les raisons évoquées ci-dessus. Les lysimètres avec tension (bougies, plaques...) ne permettent pas de rapporter la quantité d'eau drainée à un volume de sol défini, car trop de paramètres liés au dispositif, à son mode d'utilisation et aux caractéristiques du sol interviennent (KLUTE et al, 1964; VAN DER PLOEG et BEESE, 1977; WARRICK et AMOOZEGARD-FARD, 1977; STARR, 1985). Ils ne permettent pas non plus de rendre compte des mouvements d'eau car l'échantillonnage se fait ponctuellement (BARBEE et BROWN, 1986). Les lysimètres ouverts sans tension permettent la collecte en continu des eaux gravitaires. Le volume drainé peut être approché si l'on considère le lysimètre sans tension comme un collecteur passif (JORDAN, 1968).

- nécessité de définir "le type d'eau" collecté: les appareils avec tension permettent de prélever de la solution du sol à des potentiels de succion plus élevés que les lysimètres sans tension, mais l'interprétation de leur résultats est peu évidente (SEVERSON et GRIGAL, 1976; DAVID et GERTNER, 1986). Les lysimètres sans tension ne récoltent qu'une partie des eaux percolant au travers du profil. RADULOVICH et SOLLINS (1987) ont ainsi obtenus avec des lysimètres sans tension des "rendements de capture" (*collection efficiency*) de 17% (voire <10% pour RUSSEL et EWEL (1985)) (remarque: le "rendement de prélèvement" est calculé à partir du volume récolté divisé par le volume percolant lui-même évalué par calcul de la balance hydrique).

- possibilité d'accorder aux résultats ponctuellement acquis une certaine fiabilité spatiale. L'hétérogénéité de la composition de la solution de sol sous forêt est en effet telle (RADULOVICH et SOLLINS, 1987), qu'il convient, sur une même station d'au moins tripler, pour une profondeur donnée, les dispositifs de prélèvement. Cette multiplication des dispositifs de prélèvement implique qu'ils soient légers, faciles à mettre en place, peu perturbateurs de l'environnement et simples d'utilisation. Un dispositif lourd (lysimètre fermé) ne permettrait pas la multiplication des répétitions.

Les contraintes particulières aux deux écosystèmes choisis s'ajoutent aux conditions générales précédemment évoquées. C'est la station de Champex qui constitue le facteur limitant dans le choix des dispositifs car elle présente des contraintes majeures: la forte pente laisse supposer l'existence de migrations latérales; l'abondance de blocs et cailloux entraîne, outre un accroissement des difficultés techniques lors de la phase de mise en place des lysimètres, une accentuation de la disparité spatiale de la morphologie et notamment de l'épaisseur des horizons; enfin, la couverture neigeuse persistant pendant au moins 5 mois de l'année limite les interventions sur le terrain et la régularité de fonctionnement des dispositifs lysimétriques.

Finalement les contraintes générales et particulières évoquées ci-dessus ont conditionné le choix des caractéristiques de base du lysimètre qui devait être sans tension, ouvert, de petite taille, inerte du point de vue physico-chimique, exploitable dans des sols très caillouteux et demandant peu de maintenance.

#### 1.1.2. Description des dispositifs de prélèvement.

Ce paragraphe concerne les collecteurs des apports à l'écosystème par le biais de la pluie et de la neige, des apports au sol correspondant aux transferts au travers de la végétation sous forme de pluviollessivats, écoulement le long des troncs, niveollessivats et retombées de litière, enfin des transferts d'un horizon à l'autre du sol au travers de la solution du sol.

On a utilisé le modèle original de pluviomètre conçu par l'EAWAG pour la mesure des métaux lourds dans les pluies.

Il est composé d'un entonnoir de 35 cm de diamètre relié directement à la bouteille de récolte. Le tout repose sur un support permettant de positionner le collecteur à 150 cm de haut, selon les normes météorologiques suisses. L'ensemble peut être fermé par un couvercle.

\* Les pluviollessivats (figures 21 et 22).

Ils ont été récoltés à deux niveaux: sous la strate arborescente (pluviollessivats I) et sous la strate herbacée (pluviollessivats II). Ces derniers recueillent des solutions intégrant la composition des pluviollessivats I modifiée par leur transfert au travers de la strate herbacée.

Les pluviollessivats I sont récoltés dans le même type d'appareil que celui utilisé pour la pluie, afin de limiter les variations de résultats dues à la géométrie du collecteur.

Les pluviollessivats II s'écoulant sous la strate herbacée sont récoltés dans un appareil de petite taille en PE "naturel" construit spécialement à partir d'un entonnoir modifié de 20 cm de diamètre, relié à une bouteille de 1 litre en PE par un tuyau en silicone. La bouteille est protégée de la lumière par du papier d'aluminium et stockée dans une boîte enterrée afin de faciliter l'écoulement et d'éviter le gel des solutions.

\* La neige et les niveollessivats.

En période hivernale, les pluviomètres collectant les pluviollessivats I sont doublés à St-Cierges de seaux à neige en PE de 10 l et de 25 cm de diamètre. Etant donnée l'importance des précipitations neigeuses sur la station de Champex, des seaux de même type ont été mis en place en parallèle avec des seaux de plus grande contenance (100 l).

\* Les écoulements le long des troncs (figure 23).

Il existe de nombreux types de colliers ou gouttières pour la récolte des écoulements le long des troncs (AUSSENAC, 1968; LIKENS et EATON, 1970; ELLENBERG et al, 1986). Dans notre cas, le système doit satisfaire à plusieurs exigences: Il doit être exempt de métaux lourds, il doit pouvoir suivre l'accroissement de diamètre des troncs et s'adapter à des troncs à forte rugosité (mélèze). La gouttière a donc été construite à partir d'un tuyau de silicone coupé par la moitié, maintenu ouvert par des anneaux de polyéthylène et collé à l'arbre par du mastic de silicone. Elle forme une spirale à la base de l'arbre, rattachée à une bouteille de 2 l à Champex et un bidon de 35 l à St-Cierges.

\* Les eaux gravitaires du sol (figure 20).

Ce type de dispositif a été utilisé pour le suivi de Cr et Ni dans des sols sur serpentine par JUCHLER (1988).

Le lysimètre est constitué d'un entonnoir en PE "naturel" rempli de cailloux de quartz de taille comprise entre 0.5 et 2 cm de diamètre. Il est relié au flacon de prélèvement par un tuyau en silicone. Les parties hors de terre (tuyaux et bouteilles) sont protégées de la lumière par du papier d'aluminium.

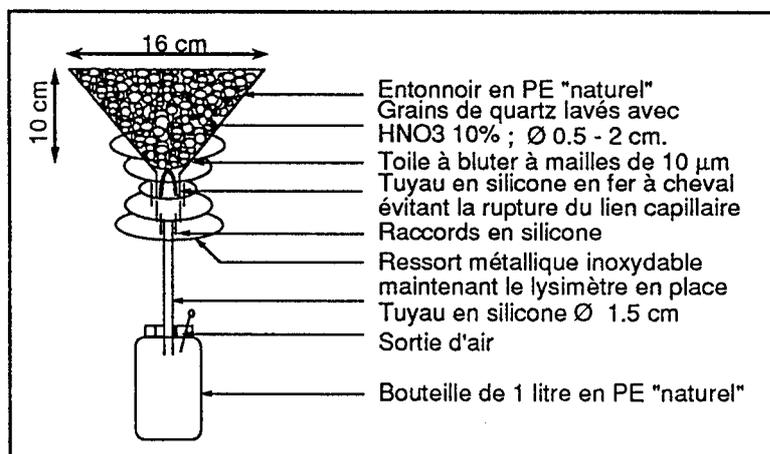


Figure 20: Schéma du dispositif lysimétrique pour la récolte des eaux gravitaires du sol

silicone. Les parties hors de terre (tuyaux et bouteilles) sont protégées de la lumière par du papier d'aluminium.

\* Les retombées de litière (figure 24).

Elles sont récoltées dans des paniers à litière de 50x50x10 cm en bois et treillis PE placés à 50 cm au-dessus du sol.

### 1.2. Equipement annexe.

Afin de connaître de manière plus précise les conditions météorologiques des stations, on a installé:

- sous couvert forestier: un thermohygrographe, des sondes de température du sol (données discontinues) et deux pluviographes enregistreurs.
- en zone ouverte: un pluviographe, un thermohygrographe et un anémographe (Champex).

Cet équipement a permis la collecte de données présentées au chapitre III de la première partie.

La station de St-Cierges a bénéficié d'un équipement supplémentaire dans le cadre d'un projet interdisciplinaire auquel participent l'EAWAG et l'EPFL: des bergerhoffs et des capteurs de SO<sub>2</sub> ont été installés sous et hors couvert forestier, tandis que un appareil de mesure des dépôts secs et humides a été mis en place hors couvert à 1.5 km de la station.

## 2. Mise en place de l'appareillage.

### 2.1. Installation des collecteurs de surface.

Les collecteurs de pluie, des pluviolessivats et des retombées de litière sont installés sur les deux stations de manière aléatoire et ne sont pas changés de place durant toute la période des mesures.

Les collecteurs de pluie et de neige sont installés à l'extérieur des stations, en zone ouverte, à 150 m de la station de St-Cierges et 200 m de celle de Champex (même versant, même altitude).

On effectue un seul échantillonnage par station, étant donné la difficulté de trouver un emplacement à Champex.

Les collecteurs des pluviolessivats I, nivelessivats et pluviolessivats II sont respectivement au nombre de 3, 3 et 8.

Six répétitions sont effectuées pour la récolte des écoulements le long des troncs. Les figures 25a et 25b visualisent la répartition des arbres munis de gouttière dans les différentes classes de diamètre. A Champex, les gouttières ont été posées sur 3 épicéas, un mélèze, un pin cembro et un sapin blanc. A St-Cierges, les 6 arbres équipés de gouttière ont un diamètre moyen légèrement supérieur à la moyenne (38 cm). Notons tout de suite que cette différence est sans conséquence sur les mesures futures puisque les résultats obtenus ont montré que les volumes récoltés n'étaient pas corrélés au diamètre des troncs, conclusion en accord avec AUSSENAC (1968).

Les retombées de litière sont collectées en trois réplicats.

### 2.2. Plan d'installation et technique de mise en place des lysimètres.

Les lysimètres sont placés sous et dans les horizons A<sub>0</sub>A<sub>11</sub>, A<sub>12</sub>, B<sub>w1</sub>, B<sub>w2</sub> et BC<sub>g</sub> du sol brun acide et dans ou sous les horizons A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, E, B<sub>h</sub>, B<sub>s</sub> et C du podzol.

Ils sont installés sur des plans verticaux différents afin d'éviter les interceptions réciproques. On effectue quatre répétitions par horizon pour le sol brun acide et deux pour le podzol.

La mise en place se fait dans des galeries latérales creusées à partir d'une fosse perpendiculaire à la pente (figure 26). Le lysimètre est placé à 40-50 cm du front de taille. Afin d'améliorer le contact sol-quartz les rebords du lysimètre sont légèrement enfoncés dans le plafond de la galerie (RADULOVICH et SOLLINS, 1987). Celui-ci est entaillé pour ouvrir les pores fermés lors du creusement de la galerie (BARBEE et BROWN, 1986). Cette dernière est remblayée avec la terre d'origine, le front de taille consolidé par un étayage en bois, et la fosse protégée par un toit en fibre de verre.

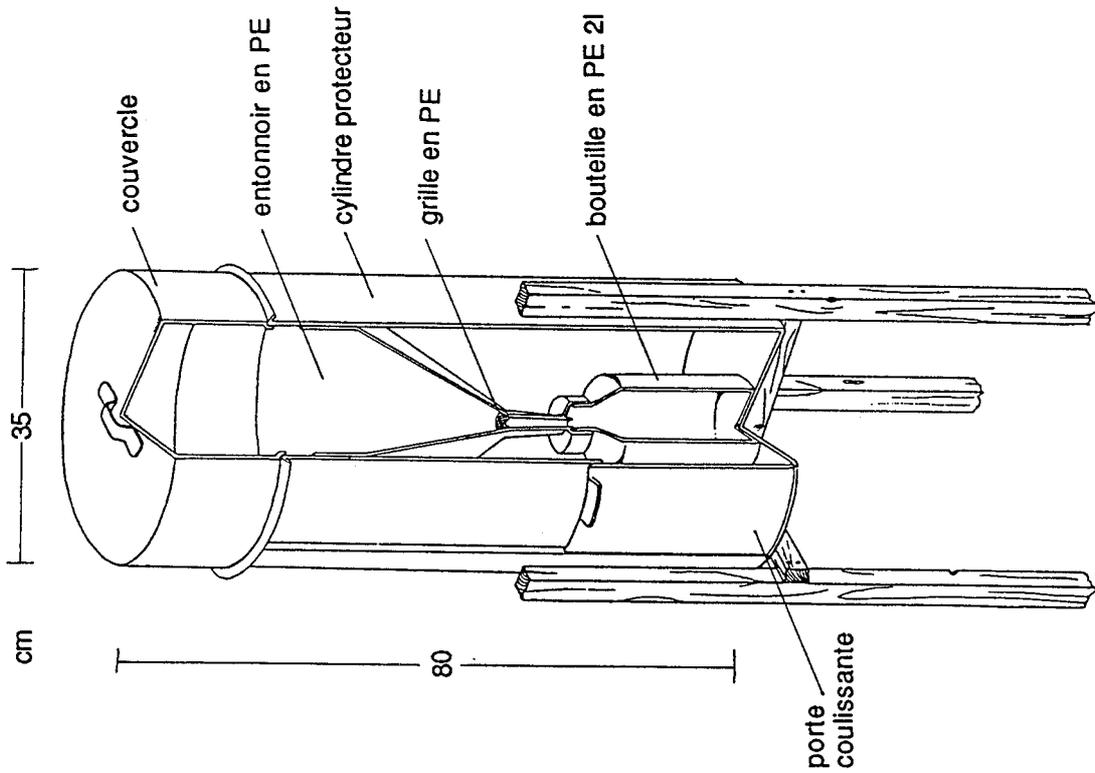


Figure 21: pluviomètre totalisateur pour la récolte des pluies hors couvert forestier et des pluiolessivats I (sous la strate arborescente).

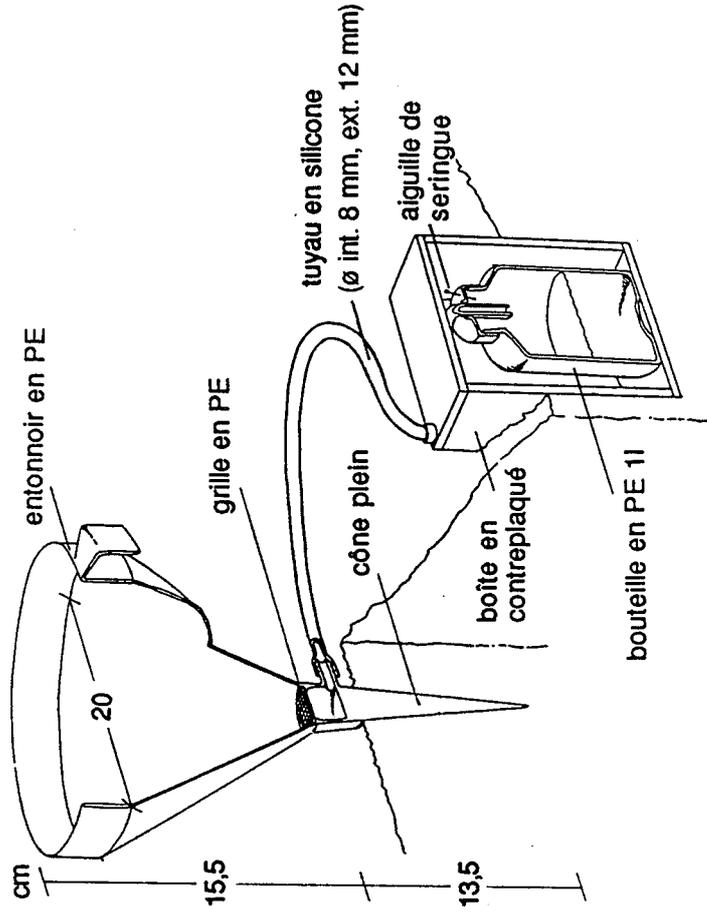


Figure 22: pluviomètre totalisateur pour la récolte des pluiolessivats II (sous la strate herbacée).

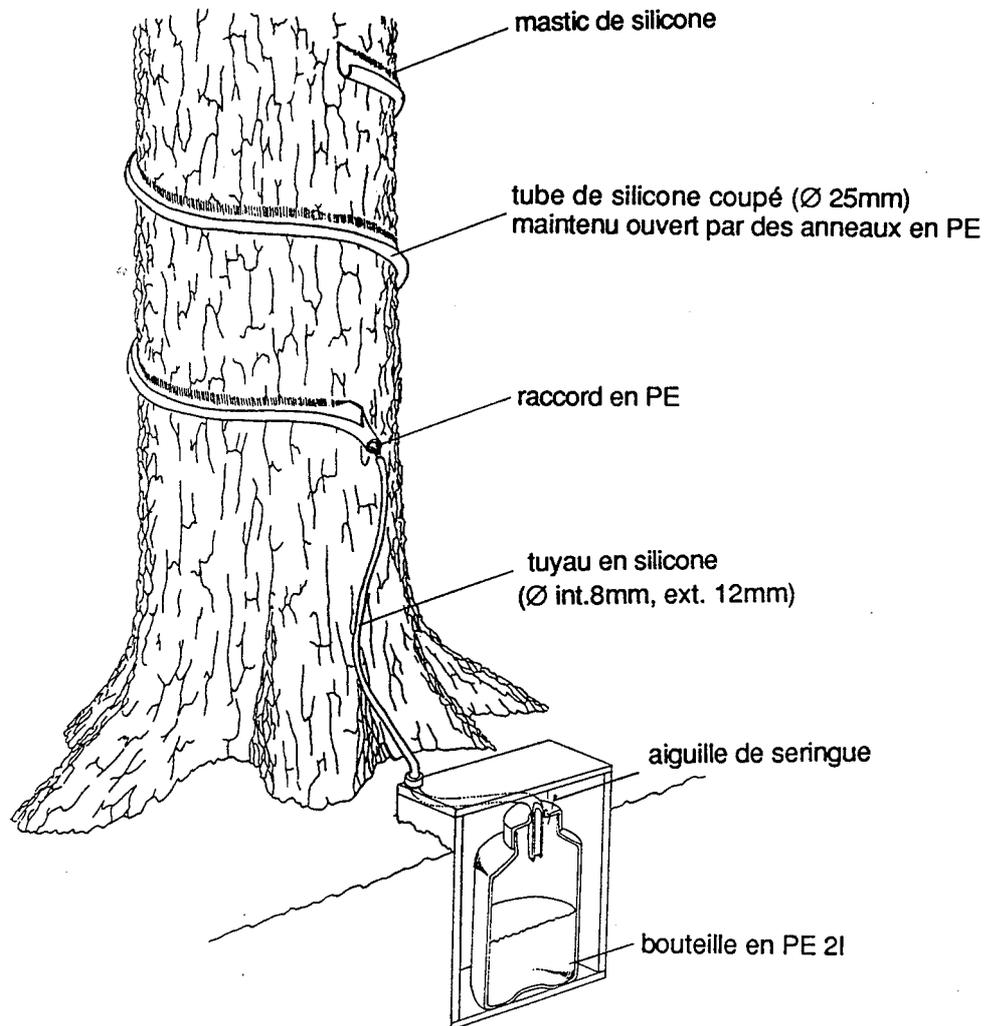


Figure 23: gouttière pour la récolte des écoulements le long des troncs.

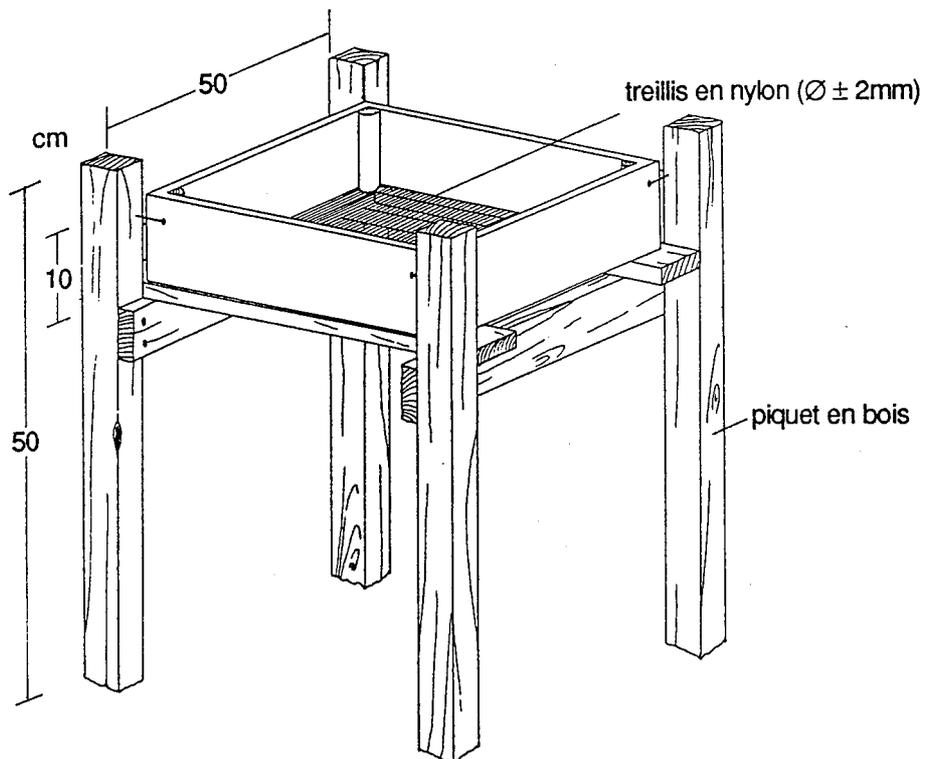
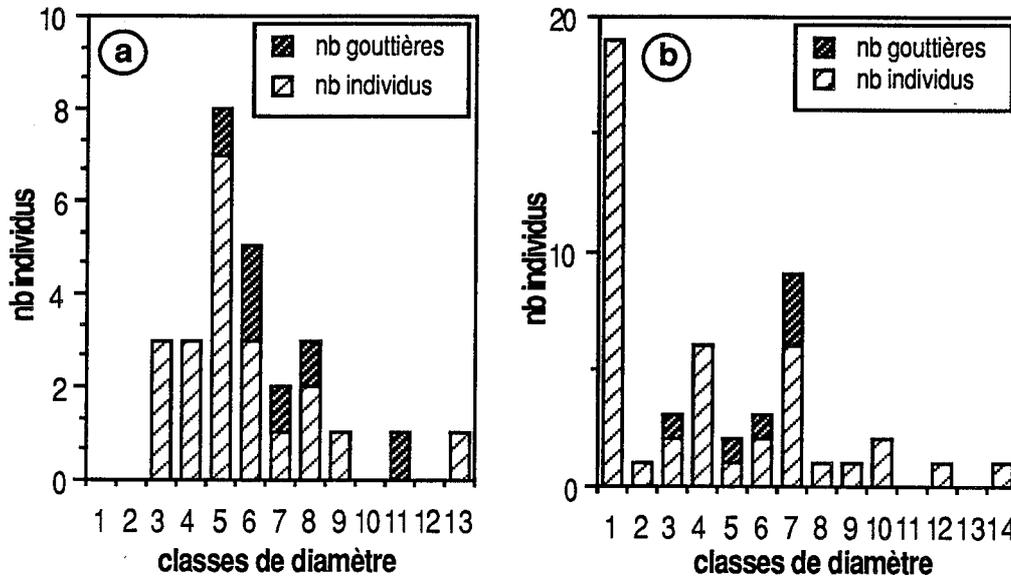


Figure 24: panier pour la collecte des retombées de litière.



Figures 25a et 25b: Répartition des gouttières pour la récolte des écoulements le long des troncs en fonction des classes de diamètres des troncs; a) à St-Cierges, b) à Champex.

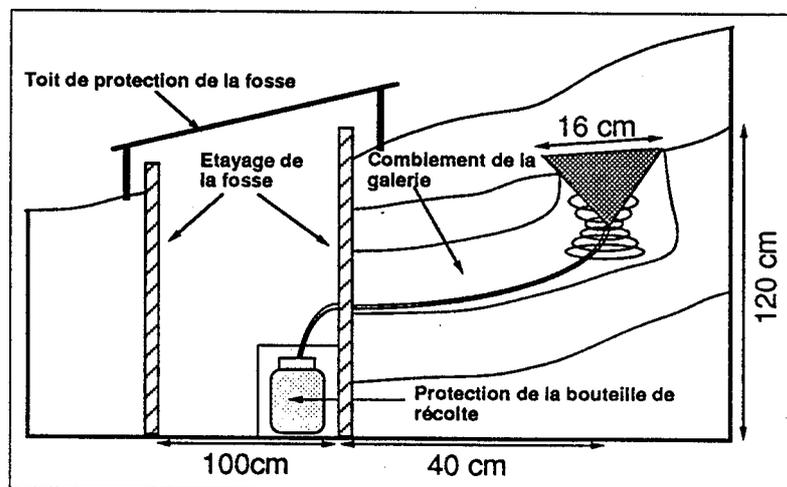


Figure 26: Schéma de mise en place du dispositif lysimétrique.

L'équipement en place est représenté sur les figures 27 et 28.

### 3. Protocoles d'expérience et méthodes analytiques.

Deux protocoles ont été suivis:

#### 3.1. Suivi dans le temps.

##### 3.1.1. Les solutions

La période d'étude s'étend de juillet 1987 à juillet 1989, soit une période de 24 mois.

Tous les écoulements sont récoltés: l'espace entre deux récoltes est défini par l'importance des épisodes pluvieux précédant la collecte. Aucun conservateur n'est utilisé sur le terrain (directement dans les flacons) afin de limiter les risques de contamination et les problèmes d'interférence lors du dosage.

Les solutions sont récoltées quand l'écoulement gravitaire dans le sol est terminé. Les volumes sont mesurés, les solutions filtrées à 0.45  $\mu\text{m}$ . Le pH est mesuré sur une partie des

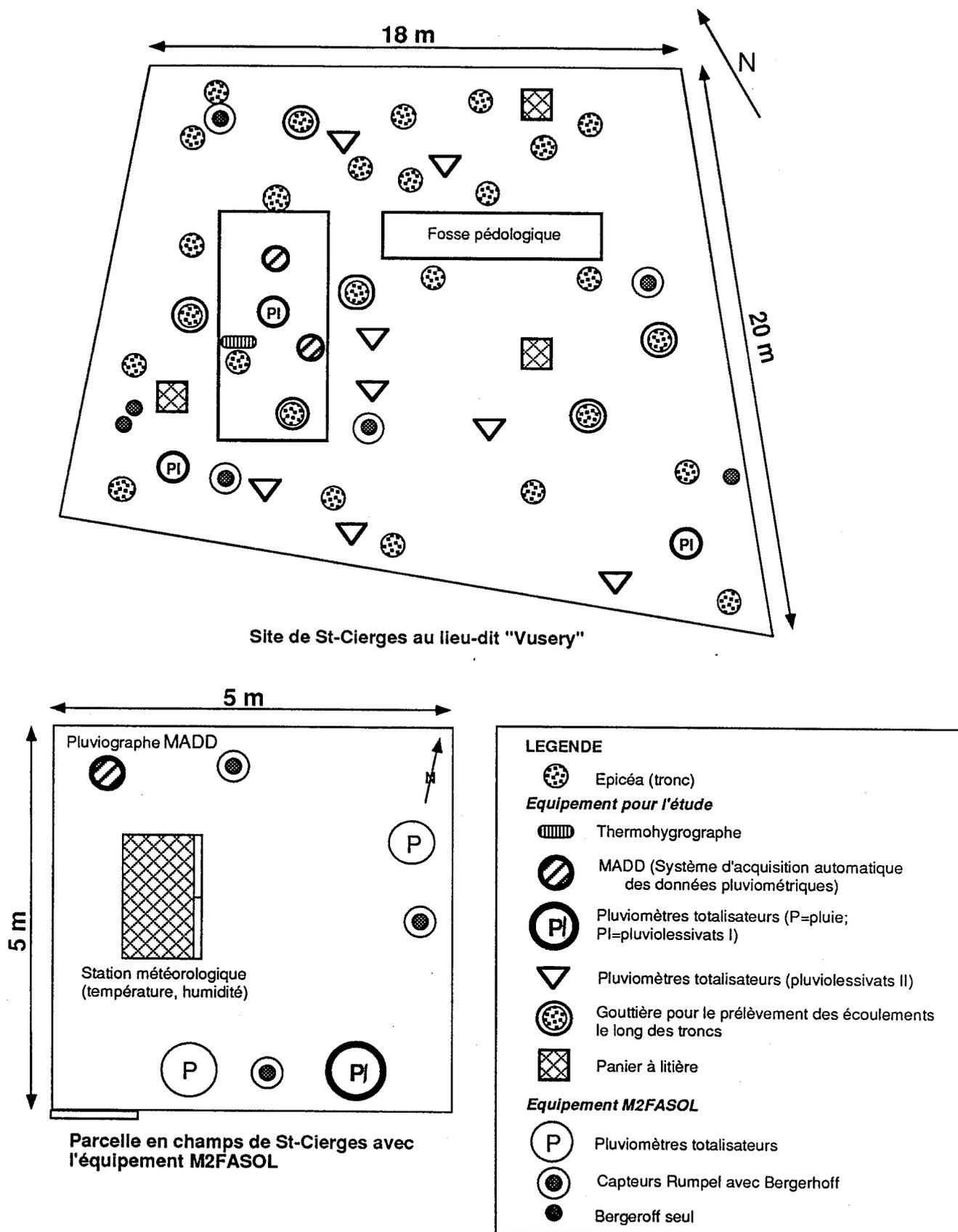
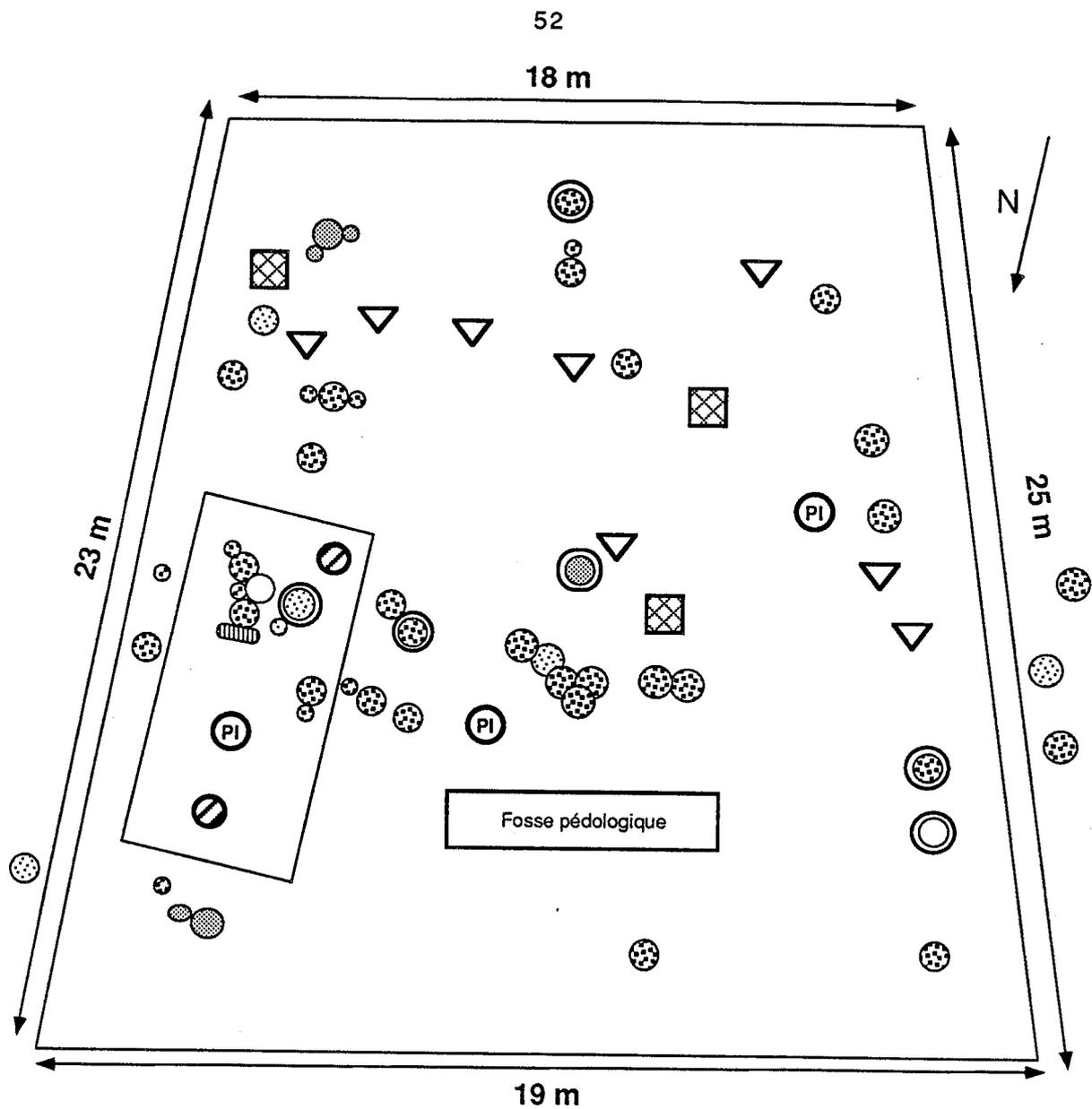


Figure 27: schéma récapitulatif de l'équipement de la station d'étude de St-Cierges



Site de Champex au lieu-dit "Beyroux"

**LEGENDE**

- Epicéa (tronc)
- Mélèze (tronc)
- Sapin blanc (tronc)
- Arole (tronc)

**Équipement pour l'étude**

- Thermohygrographe
- MADD (Système d'acquisition automatique des données pluviométriques)
- Pluviomètres totalisateurs (P=pluie; PI=pluiolessivats I)
- Pluviomètres totalisateurs (pluiolessivats II)
- Gouttière pour le prélèvement des écoulements le long des troncs
- Panier à litière

Figure 28: schéma récapitulatif de l'équipement de la station d'étude de Champex

échantillons. 50 ml de solution sont acidifiés avec 0.1% HNO<sub>3</sub> suprapur. On dose Cu et Cd. Ces valeurs permettent l'évaluation de bilans.

### 3.1.2. Les retombées de litière:

Elles sont récoltées 4 fois par an, à la fin de chaque saison théorique d'automne 86 au printemps 89. Les échantillons sont séchés à 65°C, pesés, broyés (description détaillée de la technique employée en annexe 4), minéralisés par voie humide et analysés pour Cu et Cd.

### 3.2. Prélèvements ponctuels.

Des épisodes pluvieux courts et bien circonscrits dans le temps ont été prélevés séparément. Les dates des épisodes sont spécifiées dans le tableau 9. Les stations n'ont pas toujours pu être échantillonnées en même temps pour des raisons climatologiques évidentes.

N° de série	Dates	St-Cierges	Champex
3	26 mars 1987 *	X	
4	14 mai 1987 *	X	
5	17 juin 1987	X	
6	25 août 1987	X	X
7	4 juillet 1988	X	
8	12 octobre 1988	X	X
9	14 décembre 1988 **		X
10	12 mai 1989 **		X
11	3 juillet 1989		X

Tableau 9: dates des épisodes pluvieux prélevés pour l'analyse complète des solutions

\* Série incomplète et sans eau lysimétrique

\*\*Série sans solution de sol extraite par centrifugation.

Les échantillons sont traités de la même manière que pour le suivi en continu. De plus, le carbone organique total, les cations majeurs et mineurs (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Al, Fe, Mn, K, Na, Ca, Mg, Si) et les anions (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O-PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) sont dosés. Le reste des solutions (au plus 1 litre) est dégazé et congelé pour des analyses ultérieures (fractionnement par chromatographie, quatrième partie).

Lors de certains événements pluvieux, des prélèvements de sol ont été effectués pour l'obtention de solution de sol par centrifugation. Cette technique est particulièrement intéressante pour les horizons profonds dans lesquels on ne recueille que rarement des eaux gravitaires. La technique employée est décrite dans KELLER (1989) et présentée de manière plus détaillée en annexe 5. Les résultats sont utilisés dans la quatrième partie.

Les méthodes analytiques utilisées au laboratoire de Pédologie de l'EPFL sont consignées en annexe 6.

## 4. Traitements statistiques des résultats (annexe 7).

### 4.1. Statistiques descriptives univariées.

Les moyennes et écart-types sont effectués sur les mesures de concentrations et les calculs de flux. Tous les résultats de concentrations présentés sont calculés en pondérant les concentrations mesurées par les volumes récoltés. La distribution des valeurs est décrite par la méthode des box plot de Cleveland.

### 4.2. Comparaison par paire.

Les tests utilisés permettent une comparaison par paire des différents compartiments. On évalue les différences entre les moyennes (test t de Student pairé) et les similitudes dans les évolutions saisonnières (calcul des coefficients de corrélation) des concentrations et des flux. Ils ne permettent pas de tirer de conclusions globales sur le fonctionnement de l'écosystème.

### 4.3. Test de comparaison global.

Afin d'évaluer globalement les variations de concentrations dans chacun des écosystèmes, et pour établir l'importance relative de chacun des compartiments dans la variation, on effectue le test T<sup>2</sup> de Hotelling qui constitue une généralisation multivariées du test t de Student.

## **Chapitre II: Résultats.**

*Les concentrations moyennes et leurs évolutions saisonnières sont présentées préalablement aux calculs des flux globaux et partiels de cuivre et cadmium. Les premières éclairent sur la qualité générale des solutions importées et exportées et sur un éventuel fonctionnement saisonnier; les seconds mettent en évidence le cycle des métaux dans l'écosystème et permettent ainsi d'évaluer le stress subit par l'écosystème et sa capacité à immobiliser les métaux. L'établissement préalable d'un "bilan hydrique" facilite la compréhension des résultats obtenus en les replaçant dans le contexte climatique des deux années d'étude. Enfin, le calcul et l'interprétation d'un bilan global de Cu et Cd dans chacun des 2 écosystèmes étudiés permet l'intégration de toutes les données présentées précédemment pour une approche du fonctionnement global de l'écosystème.*

### **1. Le bilan de l'eau.**

L'élaboration d'un bilan pédoclimatique exact nécessite la connaissance de différents paramètres (pluie, remontées capillaires, évapo-transpiration, ruissellement superficiel, drainage et variation de stock), ce qui ne constituait pas le but de l'étude plutôt axée sur l'approche des entrées et des sorties de métaux par le calcul de flux annuels. En conséquence, on trouvera ici sous le vocable "bilan hydrique" plutôt une approche quantitative de flux d'eau.

Avant d'intégrer les volumes aux concentrations pour calculer des flux par unité de surface, il convient de s'attarder sur la notion de volume afin de mieux situer les limites de l'interprétation des résultats qui suivent.

On évalue:

- la représentativité pluviométrique des stations à l'échelle régionale et micro-régionale par comparaison avec des stations météorologiques officielles proches,
- la réponse des strates végétales aux précipitations,
- la validité des volumes mesurés dans le sol par l'établissement d'un bilan hydrique approché.

Les bilans dans le sol ont été calculés compte tenu de l'hypothèse suivante: sachant que l'on peut considérer un lysimètre sans tension comme un collecteur passif (JORDAN, 1968), le volume de sol drainé est équivalent à la surface du lysimètre multipliée par la hauteur de la colonne de sol située au dessus de celui-ci.

#### **1.1. St-Cierges (figure 29).**

##### **- Les précipitations.**

Il apparaît très difficile de corréliser les quantités tombées sur la station à celles mesurées aux stations officielles de Fey et Thierrens lors des mêmes épisodes pluvieux. Comparées aux mm mesurés par les pluviographes à auget officiels de ces stations, les quantités mesurées par le pluviomètre totalisateur sont en général inférieures. Elles restent cependant corrélées aux résultats obtenus avec un autre pluviographe à auget placé épisodiquement près de la station (évaporation en période chaude?). GLENCK (1990) a également montré avec des collecteurs non sensibles à l'évaporation, la forte réduction des précipitations à proximité du site.

En conséquence la station doit être considérée comme un site particulier de pluviosité moindre. Ceci est d'une grande importance dans l'interprétation et une éventuelle généralisation des résultats obtenus pour les eaux gravitaires du sol.

##### **- Les pluviolessivats.**

D'après le tableau 10a et la figure 29, une partie de l'eau arrivant sur forêt n'atteint jamais le sol. Ce phénomène classique a pu être mis en évidence à l'échelle d'un événement pluvieux par l'enregistrement simultané de pluviographes installés hors couvert et sous la strate arborescente (figure 30). Il a ainsi été possible de mettre en évidence un certain temps de latence au cours duquel le feuillage est progressivement saturé en eau, et ne restitue jamais la totalité des apports. La saturation des surfaces semble être atteinte à partir de pluies incidentes supérieures à 5 mm (voir aussi GLENCK, 1990). Les phénomènes observés pour la strate arborescente se répètent pour la strate herbacée. Les quantités atteignant finalement le sol

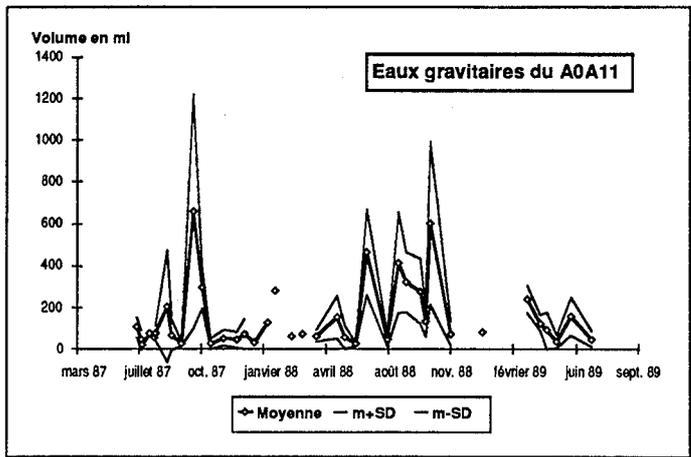
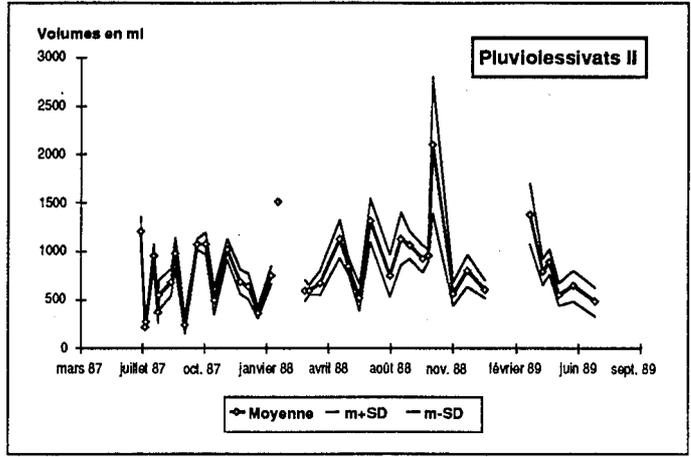
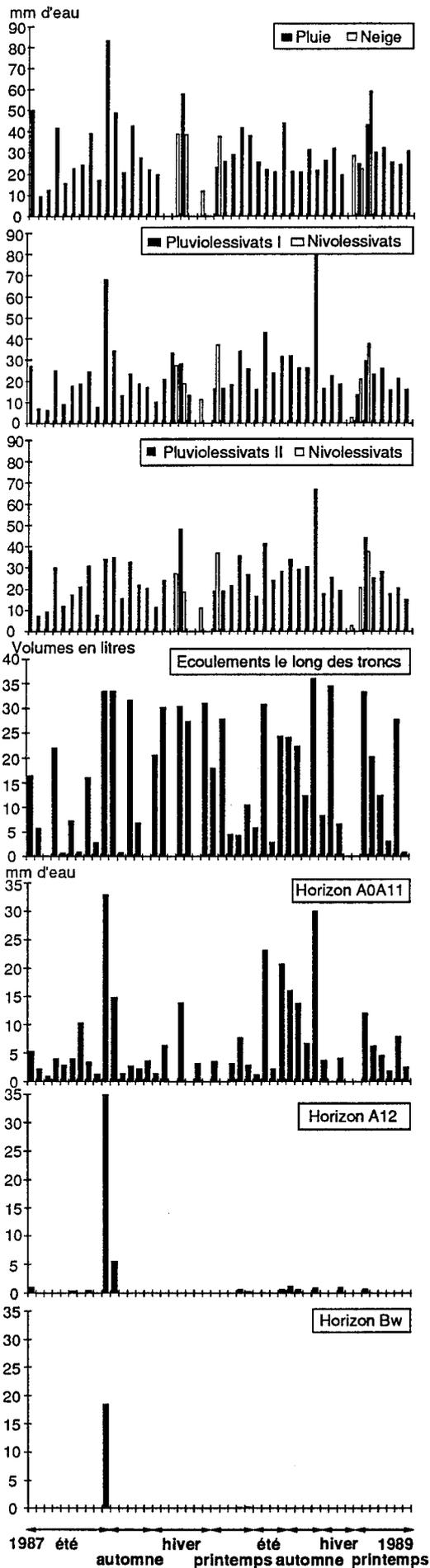


Figure 29: Quantités d'eau mesurées aux différents niveaux de l'écosystème de St-Cierges et pour chaque événement pluvieux. Les quantités sont exprimées en litre d'eau par arbre pour les écoulements le long des troncs et en mm d'eau ( $l/m^2$ ) pour les autres prélèvements. Présentation des volumes moyens collectés et de leur variabilité pour deux exemples: les pluiolessivats II et les eaux gravitaires récoltées sous l'horizon A0A11.

représentent 82 à 95% des pluies incidentes. La variabilité inter-pluviomètres mise en évidence sur la figure 29 est relativement faible et aisément explicable par la position des appareils sous la canopée.

Tableau 10a: Bilan hydrique effectué sur la station de St-Cierges pour les deux années de récolte.

St-Cierges Compartiment	mm d'eau			
	87/88	Total	88/89	Total
<b>Hors couvert végétal</b>				
Pluie selon les pluviomètres	735		448	
Neige	88		51	
<i>Précipitations totales</i>		823		499
<b>Sous couvert végétal</b>				
Pluiolessivats totaux	597		426	
Nivolessivats	39		24	
Ecoulements le long des troncs	40		24	
<i>Retombées totales</i>		636		450
<b>Drainage</b>				
Sous l'horizon A0A11	139		132	
Sous l'horizon A12	27		5	
Sous l'horizon Bw	19		0	

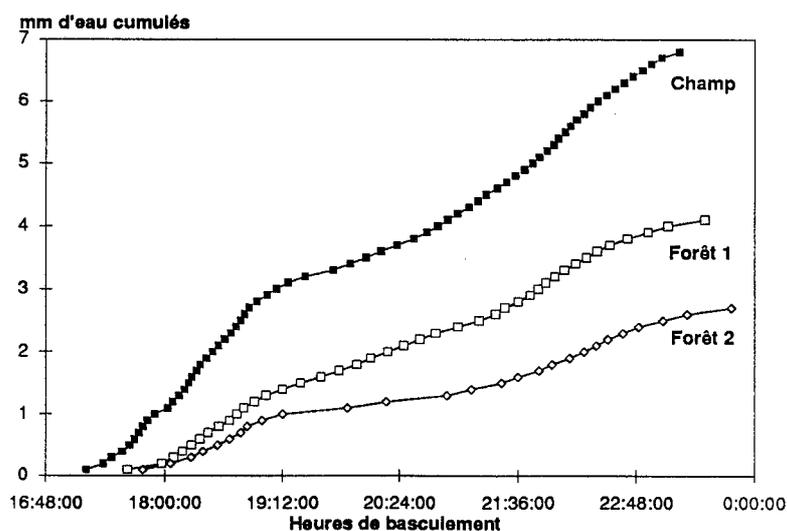


Figure 30: Enregistrements simultanés de pluviographes installés hors couvert et sous la strate arborescente de la station de St-Cierges. Présentation de la pluie du 12 avril 1989.

#### - Les solutions de sol.

(KELLER et VEDY, à paraître).

Tous les lysimètres ne permettent pas la récolte de solution, et les quantités mesurées varient de 0 ml à plus d'un litre par lysimètre. A titre d'exemple, la figure 29 montre la variation temporelle des volumes récoltés sous l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> ainsi que leur grande variabilité autour de la moyenne. Globalement, le pourcentage de lysimètres ayant fonctionné au moins une fois s'élève à 56%. Mais il est de 100% pour les lysimètres positionnés sous les horizons A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> et A<sub>12</sub> et de respectivement 25% et 0% pour ceux installés sous les horizons B<sub>w1</sub> et B<sub>w2</sub>.

Ces pourcentages sont inférieurs (0 à 50% de l'ensemble des collecteurs) si l'on considère les événements pluvieux individuellement. Dans ce cas, la quantité d'eau apportée par l'épisode pluvieux est primordiale puisque la réponse quantitative des lysimètres positionnés sous le A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> est proportionnelle aux apports (coefficient de corrélation  $r=0.705^{****}$ ). Globalement, les eaux gravitaires récoltées sous le A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> représentent 21 à 28% des précipitations atteignant le sol.

D'autre part, des arrosages contrôlés tensiométriquement ont montré que tous les lysimètres fonctionnaient dès que le potentiel de succion était en moyenne inférieur à 100 mbar.

Or, d'après nos calculs, il est arrivé au sol (sous forêt) respectivement 676 et 474 mm (tableau 10b). Si on prend ce chiffre comme valeur d'infiltration, des calculs par modélisation (annexe 8, modèle BROOK (FEDERER et LASH, 1978), utilisé à l'Institut de la forêt, de la neige et du paysage à Birmensdorf (FORSTER et KELLER, 1988)) montrent également que même sans prendre en compte la strate herbacée, cette valeur ne permet qu'un drainage très faible, voire nul. La strate herbacée réduit le drainage d'une quantité qui peut être estimée à 100 mm.

L'épisode pluvieux du 29 septembre 1987 mérite quelques remarques; il est en effet le seul à avoir permis la récolte de volumes importants d'eau sous l'horizon B<sub>w1</sub>. Un élément d'explication peut être fourni par l'analyse de la structure de la pluie ayant précédé la récolte: il s'agit d'une pluie à caractère décennal, de forte intensité (3h à plus de 10 mm/h) ayant apporté 90 mm d'eau en moins de 48 heures. Ceci souligne l'intérêt de connaître la nature des événements pluvieux analysés pour une meilleure compréhension du fonctionnement du sol.

Finalement, et malgré cet épisode, il résulte que les précipitations tombées durant la période étudiée n'ont jamais été suffisantes pour permettre un drainage en profondeur. La situation hydrique est donc caractérisée par un confinement.

## 1.2. Champex (figure 31).

### - Les précipitations.

Plus élevées qu'à St-Cierges, les précipitations sont constituées pour moitié par la neige. Nos données sont comparables à celles de la station météorologique de Bourg-St-Pierre (voir première partie).

### - Les pluviolessivats.

Les quantités atteignant le sol sont, en proportion plus faibles qu'à St-Cierges. Elles oscillent entre 64 et 68% des précipitations incidentes. Les écoulements sur troncs sont négligeables.

Tableau 10b: Bilan hydrique effectué sur la station de Champex pour les deux années de récolte.

Champex Compartiments	mm d'eau			
	87/88	Total	88/89	Total
<b>Hors couvert végétal</b>				
Pluie selon les pluviomètres	444		572	
Neige	685		247	
<i>Précipitations totales</i>		1129		819
<b>Sous couvert végétal</b>				
Pluviolessivats totaux	408		370	
Nivolessivats	309		187	
Ecoulements le long des troncs	0.5		0.6	
<i>Retombées totales</i>		717		557
<b>Drainage</b>				
Sous l'horizon A0A1	151		139	
Sous l'horizon E	40		145	
Sous l'horizon Bh	85		97	
Sous l'horizon Bs	34		67	

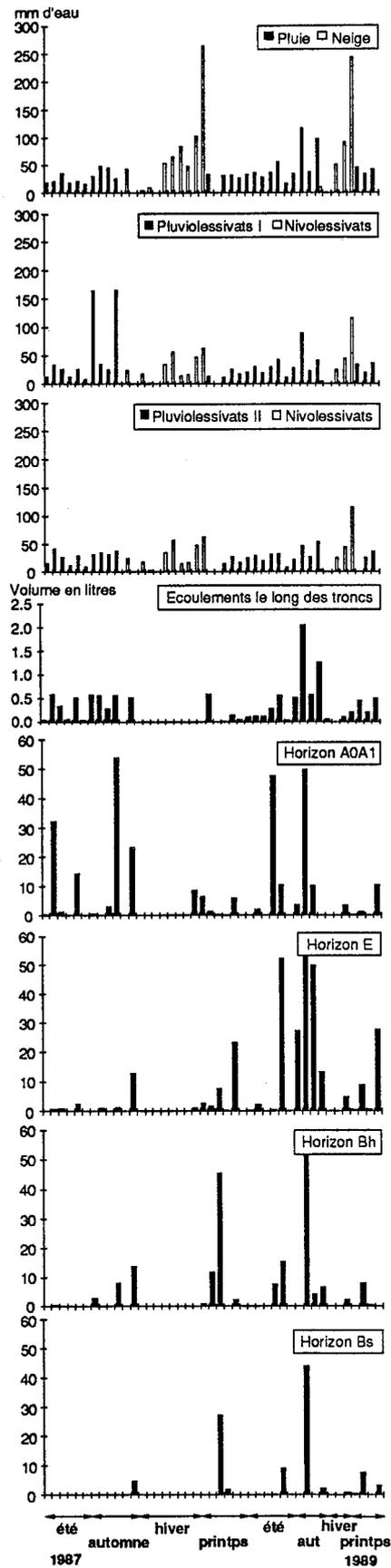


Figure 31: Quantités d'eau mesurées aux différents niveaux de l'écosystème de Champex et pour chaque événement pluvieux. Les quantités sont exprimées en litre d'eau par arbre pour les écoulements le long des troncs et en mm d'eau (1l/m<sup>2</sup>) pour les autres prélèvements.

### - Les solutions de sol.

Comme à St-Cierges, tous les lysimètres n'ont pas fonctionné. 60% des lysimètres ont fonctionné au moins une fois. Par contre il a été possible de récolter des solutions sous tous les horizons du sol, excepté dans l'horizon C. Les quantités collectées sous l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> sont proportionnelles aux apports au sol, mais n'en représentent que 21 à 25%. Finalement le drainage hors du profil correspond à 5 à 12% des apports au sol.

D'autre part on observe, la première année, un drainage plus important sous le B<sub>h</sub> que sous le B<sub>s</sub>. Ceci souligne l'importance de la variabilité spatiale, de l'épaisseur des horizons (très variable dans notre cas) et l'existence d'écoulements préférentiels. Il faut noter enfin des variations relatives de volume entre deux lysimètres au cours du temps: ceci est particulièrement bien visible lorsque l'on compare par exemple les quantités écoulées sous les horizons A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> et E.

En conclusion, il faut noter l'importance déterminante de la situation géographique de la station, des quantités annuelles de précipitations et la difficulté de calcul d'un bilan hydrique précis. Le sol constitue la partie la plus délicate à aborder. Il semble que les valeurs obtenues soient cohérentes avec un calcul de bilan approché. Elles restent cependant dans les limites inférieures.

Finalement, les variations de volumes des solutions de sol sont fonction de la profondeur de l'horizon considéré, de l'importance et de la nature de l'épisode pluvieux, et de l'anisotropie du sol. On observe donc à la fois une variabilité spatiale et une variabilité temporelle des résultats. Ceci a des conséquences sur la validité des bilans calculés à partir de l'hypothèse de JORDAN (1968) d'homogénéité et d'écoulement régulier.

## **2. Etude des concentrations en cuivre et en cadmium.**

### **2.1. Concentrations moyennes en solution.**

Les moyennes des concentrations ont été calculées par année, pour les deux ans, selon le découpage juillet/juillet.

#### 2.1.1. St-Cierges.

##### 2.1.1.1. Cuivre (figure 33 et tableaux 11a et 13a).

Les concentrations sont de l'ordre du ppb et oscillent entre 1 ppb pour la pluie et 14 ppb pour les nivelessivats. D'une manière générale, les moyennes sont constantes d'une année à l'autre sauf pour la neige et les nivelessivats.

On observe une augmentation significative des teneurs au fur et à mesure que les solutions traversent l'écosystème. Les concentrations sont maximales dans les écoulements le long des troncs. Dans le sol, elles diminuent légèrement de l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> au A<sub>12</sub> pour augmenter à nouveau sous le B<sub>w</sub>. Cependant, le faible nombre d'échantillons pour le B<sub>w</sub> rend toute interprétation aléatoire.

Globalement (figure 35), la distribution des valeurs obtenues pour chaque compartiment montre une répartition plus ou moins gaussienne des mesures. La dispersion des valeurs va croissant avec l'augmentation des moyennes et les variations autour de la moyenne sont élevées quelque soit le type de solution considéré (coefficient de variation CV > 50% excepté pour les solutions de sol collectées sous l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub>).

##### 2.1.1.2. Cadmium (figure 33 et tableaux 11b et 13b).

Les concentrations sont presque toujours inférieures à 1 ppb, mais présentent des variations très importantes autour de la moyenne (CV atteignant 160%). Comme pour le cuivre, les différences entre les deux années de prélèvement sont très faibles à l'exception des précipitations et retombées neigeuses (facteur 3 à 4 entre les deux périodes).

Comme pour Cu, les teneurs en cadmium croissent de la pluie aux pluviolessivats II mais de manière non significative, tandis que les concentrations de cadmium mesurées dans les solutions de sol augmentent avec la profondeur.

La distribution des valeurs du cadmium en fonction des compartiments s'apparente à celle du cuivre (figure 36). Pour Cd, la grande similitude entre les deux types de pluviolessivats et la

répartition des concentrations de la solution du sol de l'horizon A<sub>12</sub> (qui occupe toute la gamme des concentrations), constituent les principales différences avec le cuivre.

### 2.1.2. Champex.

#### 2.1.2.1. Cuivre (figure 34 et tableaux 12a et 14a ).

Les concentrations varient de 1 à près de 9 ppb. Leur profil général au travers de l'écosystème est plus accentué qu'à St-Cierges et la dispersion des valeurs varie selon le type de solution (figure 37). Les concentrations des précipitations neigeuses sont supérieures aux retombées pluvieuses. Les pluviollessivats I et II présentent entre eux peu de différence, ce qui est dû à l'hétérogénéité des collecteurs de pluviollessivats II qui regroupent des pluviollessivats ayant d'une part traversé uniquement la strate herbacée (IIa) et d'autre part tout le couvert végétal (IIb). Les écoulements le long des troncs sont les plus concentrés.

Dans les solutions de sol les teneurs en cuivre augmentent brutalement lors de leur passage à travers l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>. Après une diminution sous l'horizon E, elles augmentent à nouveau sous le B<sub>h</sub> pour atteindre des minima sous le B<sub>s</sub>.

Si l'on sépare les périodes avec précipitations neigeuses des périodes à précipitations pluvieuses, on observe dans le sol un comportement différent du cuivre: en période enneigée, les concentrations augmentent régulièrement du A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> au B<sub>s</sub>, tandis que pendant les périodes pluvieuses le phénomène est inversé (figure 39).

#### 2.1.2.2. Cadmium (figure 34 et tableaux 12b et 14b).

Les concentrations sont de l'ordre du ppb. Dans le sol les teneurs se situent dans la même gamme que celles de St-Cierges, mais les variations autour de la moyenne sont plus importantes, quelque soit le niveau d'observation (figure 38). Ceci est particulièrement vrai pour les solutions de sol (contrairement à Cu).

On n'observe pas d'enrichissement significatif des solutions avec la traversée des différentes strates végétales, mais dans le sol, comme pour Cu, les concentrations augmentent brutalement sous le A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, diminuent sous le B<sub>h</sub> pour être minimales sous le B<sub>s</sub>. Elles varient également en fonction de la période de l'année: pendant la période hivernale elles sont très faibles sous le B<sub>s</sub> tandis qu'en période pluvieuse se sont les plus élevées du profil (figure 40).

### 2.1.3. Concentrations moyennes en solutions: synthèse et conclusion.

Sauf pour les écoulements sur troncs, les concentrations mesurées aux différents niveaux des écosystèmes sont en moyenne plus élevées à St-Cierges qu'à Champex, mais restent du même ordre de grandeur. D'une manière générale les concentrations en Cu augmentent au fur et à mesure que les précipitations traversent le couvert forestier. Pour Cd, les différences entre chacun des niveaux de prélèvement de la strate végétale ne sont pas significatives. Dans le sol, les concentrations, en général plus élevées, varient en fonction du sol et de la période de l'année (Champex).

Une approche statistique (test T<sup>2</sup> d'Hotelling, tableaux 15a à 15d et annexe 7) prenant en compte l'écosystème dans son ensemble et incluant les différents niveaux de la pluie au premier horizon (rappelons que les niveaux sont pris deux à deux dans l'ordre logique de progression des solutions au travers de l'écosystème) permet d'évaluer l'impact global de l'écosystème (ou d'une partie de cet écosystème) sur la composition des solutions le traversant. Il est ainsi permis de conclure que globalement les concentrations en Cu et Cd varient significativement au cours de leur traversée des 2 écosystèmes. A Champex le phénomène est cependant peu marqué puisqu'il n'est pas possible de déterminer le compartiment responsable de cette différence. A St-Cierges, l'explication des variations en Cu est à rechercher principalement dans le passage de la strate arborescente à la strate herbacée et de cette dernière à l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub>. Pour Cd, l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> explique à lui seul les différences globales observées. Comparativement, l'ensemble pessière/mull est donc plus actif que la forêt mixte/mor dans la modification de la composition des solutions.

*Cette approche ne donne que des indications très générales sur le fonctionnement global et l'impact des différents compartiments de l'écosystème sur la variation des concentrations en Cu et Cd dans les solutions collectées. La principale limite est la comparaison de moyennes effectuées sur un nombre d'épisodes pluvieux variant avec le niveau de prélèvement (phénomène particulièrement prononcé pour les solutions de sol).*

**Tableau 11a: moyennes et écart-types (en µg/l) des concentrations en cuivre dans les différentes solutions des épisodes pluvieux récoltés dans l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.**

Niveau de récolte	Juillet 87-Juillet 88		Juillet 88-Juillet 89		Juillet 87-Juillet 89		CV
	moyenne	SD	moyenne	SD	moyenne	SD	
<b>Apports au sol</b>							
Pluies	1.4	1.3	0.7	0.5	1.1	1.1	101
Neige	2.5	2.0	6.9	7.4	5.2	5.0	96
Pluiolessivats I	1.8	0.8	1.8	1.5	1.8	1.1	59
Pluiolessivats II	2.2	0.9	2.0	1.3	2.2	1.1	49
Nivolessivats	2.3	0.4	14.3	7.9	7.5	7.9	106
Ecoulements sur troncs	5.0	2.8	5.0	2.0	5.0	2.5	51
<b>Solutions du sol</b>							
Horizon A0A1	3.7	1.3	3.2	0.8	3.5	1.1	32
Horizon A12	3.9	2.6	2.4	0.9	3.2	2.0	63
Horizon Bw	3.9	3.4	-	-	3.9	3.4	87

**Tableau 11b: moyennes et écart-types (en µg/l) des concentrations en cadmium dans les différentes solutions des épisodes pluvieux récoltés dans l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.**

Niveau de récolte	Juillet 87-Juillet 88		Juillet 88-Juillet 89		Juillet 87-Juillet 89		CV
	moyenne	SD	moyenne	SD	moyenne	SD	
<b>Apports au sol</b>							
Pluies	0.24	0.34	0.31	0.56	0.27	0.43	162
Neige	0.15	0.05	0.57	0.58	0.40	0.47	118
Pluiolessivats I	0.29	0.15	0.30	0.37	0.29	0.26	87
Pluiolessivats II	0.27	0.19	0.27	0.21	0.27	0.19	71
Nivolessivats	0.35	0.19	1.19	1.13	0.77	0.86	111
Ecoulements sur troncs	0.68	0.51	0.63	0.40	0.66	0.47	71
<b>Solutions du sol</b>							
Horizon A0A1	0.67	0.29	0.78	0.44	0.71	0.35	50
Horizon A12	1.36	0.90	1.54	1.01	1.45	0.91	63
Horizon Bw	1.13	0.19	-	-	1.13	0.19	17

**Tableau 12a: moyennes et écart-types (en µg/l) des concentrations en cuivre dans les différentes solutions des épisodes pluvieux récoltés dans l'écosystème sol-végétation de Champex.**

Niveau de récolte	Juillet 87-Juillet 88		Juillet 88-Juillet 89		Juillet 87-Juillet 89		CV
	moyenne	SD	moyenne	SD	moyenne	SD	
<b>Apports au sol</b>							
Pluies	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	73
Neige	0.9	0.6	3.6	1.0	1.7	1.4	82
Pluiolessivats I	1.0	0.5	0.9	0.6	1.0	0.5	55
Pluiolessivats II	1.1	0.5	1.2	0.5	1.1	0.5	40
Nivolessivats	2.4	1.7	3.1	3.2	2.6	2.0	77
Ecoulements sur troncs	5.0	2.0	8.6	5.6	6.7	4.5	66
<b>Solutions du sol</b>							
Horizon A0A1	4.3	4.3	2.3	2.7	3.5	3.7	107
Horizon E	3.0	2.2	2.4	1.9	2.7	2.0	76
Horizon Bh	4.8	3.0	1.9	0.8	3.4	2.8	77
Horizon Bs	1.6	0.7	2.1	2.7	2.0	2.2	114
Horizon Bh/Bs	-	-	3.0	0.6	3.0	0.8	22

**Tableau 12b: moyennes et écart-types (en µg/l) des concentrations en cadmium dans les différentes solutions des épisodes pluvieux récoltés dans l'écosystème sol-végétation de Champex.**

Niveau de récolte	Juillet 87-Juillet 88		Juillet 88-Juillet 89		Juillet 87-Juillet 89		CV
	moyenne	SD	moyenne	SD	moyenne	SD	
<b>Apports au sol</b>							
Pluies	0.25	0.32	0.17	0.23	0.21	0.28	129
Neige	0.12	0.09	0.33	0.32	0.18	0.19	109
Pluiolessivats I	0.21	0.20	0.63	1.18	0.39	0.81	206
Pluiolessivats II	0.24	0.15	0.59	0.76	0.39	0.53	136
Nivolessivats	0.19	0.13	0.21	0.18	0.20	0.13	68
Ecoulements sur troncs	0.54	0.44	0.63	0.72	0.59	0.58	99
<b>Solutions du sol</b>							
Horizon A0A1	0.94	2.06	1.45	1.95	1.17	1.98	169
Horizon E	1.62	2.32	1.15	1.92	1.37	2.08	152
Horizon Bh	1.90	2.26	0.72	0.98	1.27	1.73	136
Horizon Bs	0.30	0.33	0.38	0.74	0.36	0.61	171
Horizon Bh/Bs	-	-	0.44	0.04	0.44	0.04	10

Tableaux 13a et 13b: Signification des coefficients de corrélation et des tests de t (t de Student) effectués sur les moyennes des concentrations en a) Cu et b) Cd des solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème de St-Cierges. (Seuls les types de solutions avec suffisamment de prélèvements sont présentés).

Remarque: le triangle supérieur comprend les significations des probabilités du test t de Student, le triangle inférieur la signification des coefficients de corrélation

a) Cuivre

	t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hzr A0A11
corrélation						
Pluie			***	****	****	****
Pluviolessivats I		—		****	****	****
Pluviolessivats II		—	****		****	****
Troncs		—	***	—		***
Horizon A0A11		—	—	—	—	

b) Cadmium

	t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hzr A0A11
corrélation						
Pluie			—	—	****	****
Pluviolessivats I		****		—	****	****
Pluviolessivats II		****	****		****	****
Troncs		—	***	****		—
Horizon A0A11		****	****	****	***	

Tableaux 14a et 14b: Signification des coefficients de corrélation et des tests de t (t de Student) effectués sur les moyennes des concentrations en a) Cu et b) Cd des solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème de Champex. (Seuls les types de solutions avec suffisamment de prélèvements sont présentés).

Remarque: le triangle supérieur comprend les significations des probabilités du test t de Student, le triangle inférieur la signification des coefficients de corrélation.

a) Cuivre

	t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Pluvio Ila	Pluvio IIb	Troncs	Hzr A0A1
corrélation								
Pluie			****	****	—	****	****	**
Pluviolessivats I		—		—	****	****	****	***
Pluviolessivats II		—	****		****	****	****	**
Pluviolessivats Ila		*	****	****		****	****	***
Pluviolessivats IIb		—	—	****	—		****	*
Troncs		—	—	—	—	—		*
Horizon A0A1		—	—	—	—	—	—	

b) Cadmium

	t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Pluvio Ila	Pluvio IIb	Troncs	Hzr A0A1
corrélation								
Pluie			—	*	—	—	***	**
Pluviolessivats I		***		—	—	—	**	—
Pluviolessivats II		—	****		—	—	*	*
Pluviolessivats Ila		—	****	****		—	***	*
Pluviolessivats IIb		**	****	****	****		*	*
Troncs		—	****	*	—	**		—
Horizon A0A1		—		*	**	—	—	

Remarques : a) r : coefficient de corrélation des moyennes prises 2 à 2

Signification :  $2\alpha=0.1$  90% \*  
 $2\alpha=0.05$  95% \*\*  
 $2\alpha=0.01$  99% \*\*\*  
 $2\alpha=0.001$  99.9% \*\*\*\*

b) p : probabilité du test de Student sur les moyennes prises 2 à 2.

Probabilité d'erreur :  $2p>0.1$  — Ho : hypothèse d'égalité,  $m1=m2$   
 $0.05<2p<0.1$  \* H1 :  $m1\neq m2$   
 $0.01<2p<0.05$  \*\* Si  $2p\geq\alpha$  alors Ho acceptée  
 $0.001<2p<0.01$  \*\*\* Si  $2p<\alpha$  alors H1 acceptée  
 $0.001>2p$  \*\*\*\*

Tableaux 15a à 15d: résultats du test global  $T^2$  d'Hotelling sur les concentrations des solutions collectées sous les différents compartiments de la végétation et sous les horizons organiques, pour a) Cu à St-Cierges, b) Cd à St-Cierges, c) Cu à Champex et d) Cd à Champex.

### ST-CIERGES

a) Cuivre : Ho rejetée à 5%  
Ho rejetée à 1%

n=36	signif.	Pluie	Pluvio II	Arbres
Pluvio I	5%	=	≠	
	1%	=	≠	
Sol	5%		≠	≠
	1%		≠	=

### CHAMPEX

c) Cuivre : Ho rejetée à 5%  
Ho acceptée à 1%

n=9	signif.	Pluie	Pluvio II	Arbres
Pluvio I	5%	=	=	
	1%	=	=	
Sol	5%		=	=
	1%		=	=

b) Cadmium : Ho rejetée à 5%  
Ho rejetée à 1%

n=38	signif.	Pluie	Pluvio II	Arbres
Pluvio I	5%	=	=	
	1%	=	=	
Sol	5%		≠	=
	1%		≠	=

d) Cadmium : Ho rejetée à 5%  
Ho acceptée à 1%

n=13	signif.	Pluie	Pluvio II	Arbres
Pluvio I	5%	=	=	
	1%	=	=	
Sol	5%		=	=
	1%		=	=

### Légende:

Explications détaillées du test en annexe 7.

Ho: "égalité des concentrations à tous les niveaux".

c) Cuivre: Ho rejetée à 5%  
Ho acceptée à 1%

#### Résultat général:

les moyennes ne sont pas globalement égales à tous les niveaux.

les moyennes sont globalement égales à tous les niveaux.

#### Test des couples deux à deux:

(recherche du (ou des) couple (s) responsable(s) de la non acceptation de Ho).

les moyennes sont égales.

si ≠ alors le couple est responsable de la non acceptation de Ho.

résultat au niveau de signification de 5%

résultat au niveau de signification de 1%

Nombre d'épisodes pluvieux pris en compte

Couples testés

n=9	signif.	Pluie	Pluvio II	Arbres
Pluvio I	5%	=	=	
	1%	=	=	
Sol	5%		=	=
	1%		=	=

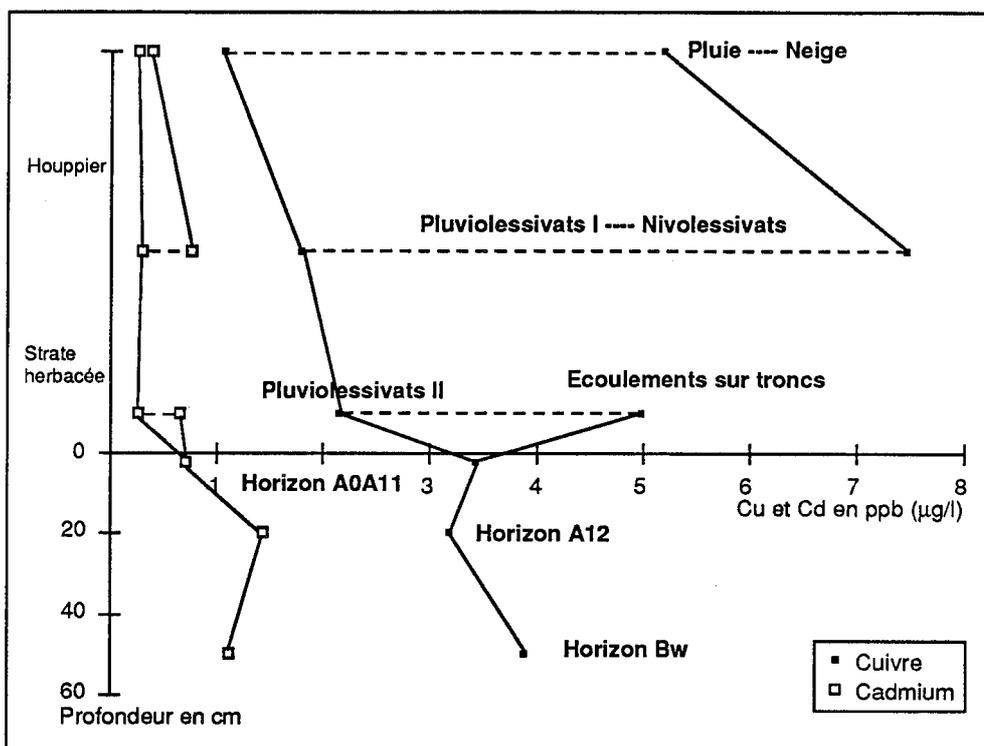


Figure 33: profils des concentrations moyennes en cuivre et cadmium dans les solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.

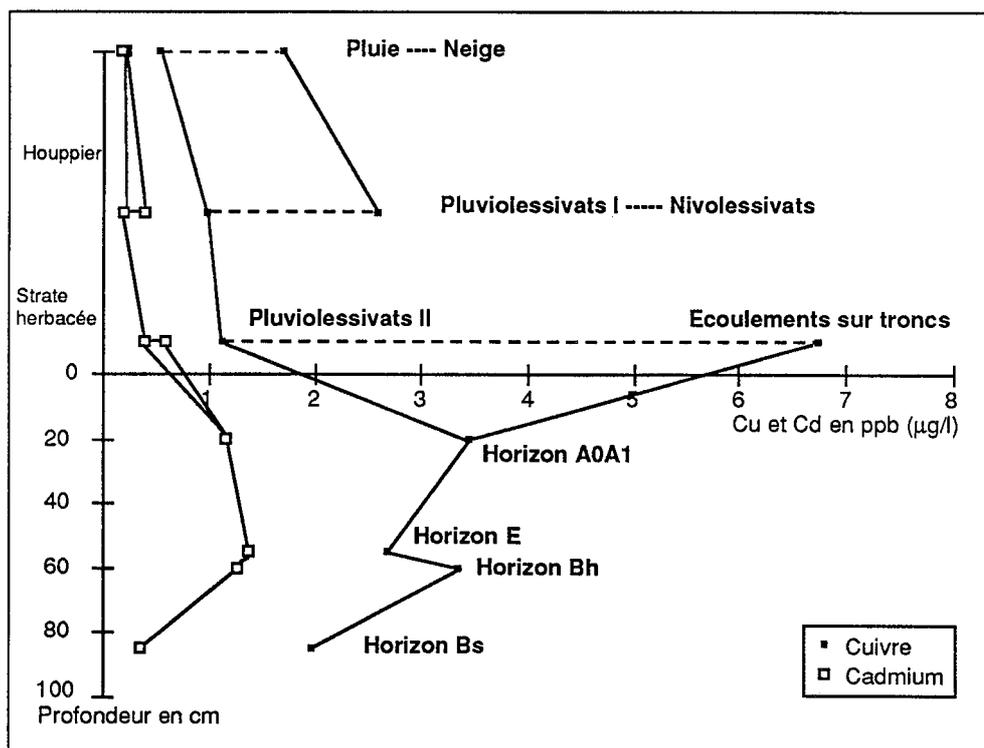


Figure 34: profils des concentrations moyennes en cuivre et cadmium dans les solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation de Champex.

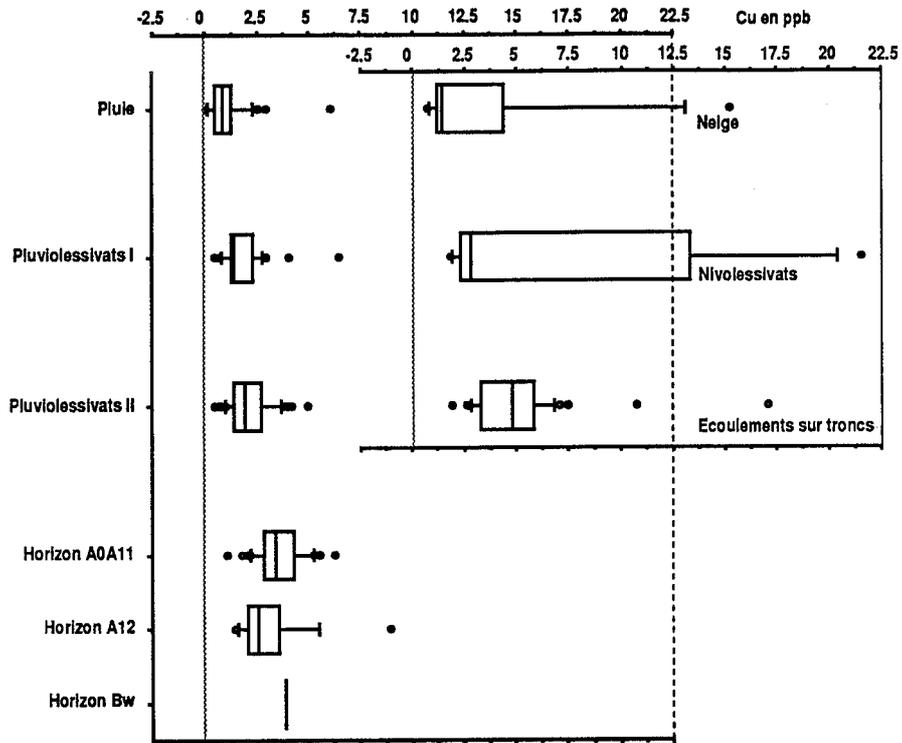


Figure 35: Box plot de Cleveland présentant la distribution autour de la moyenne des concentrations en cuivre pour chaque niveau de collecte dans l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.

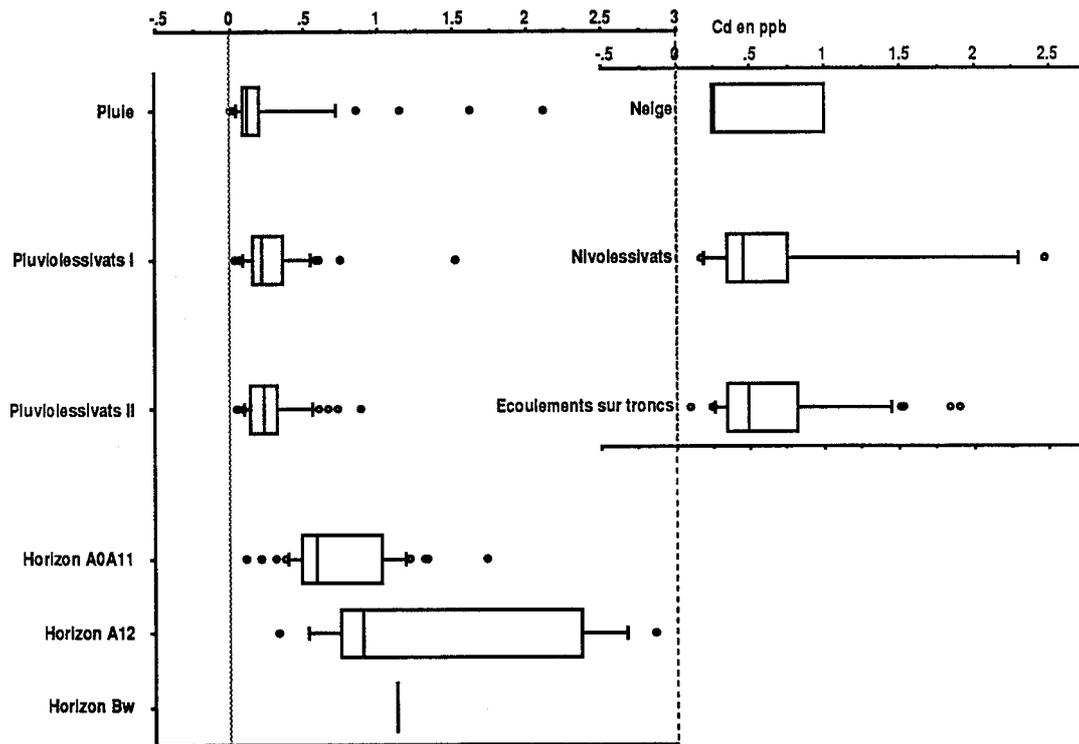


Figure 36: Box plot de Cleveland présentant la distribution autour de la moyenne des concentrations en cadmium pour chaque niveau de collecte dans l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.

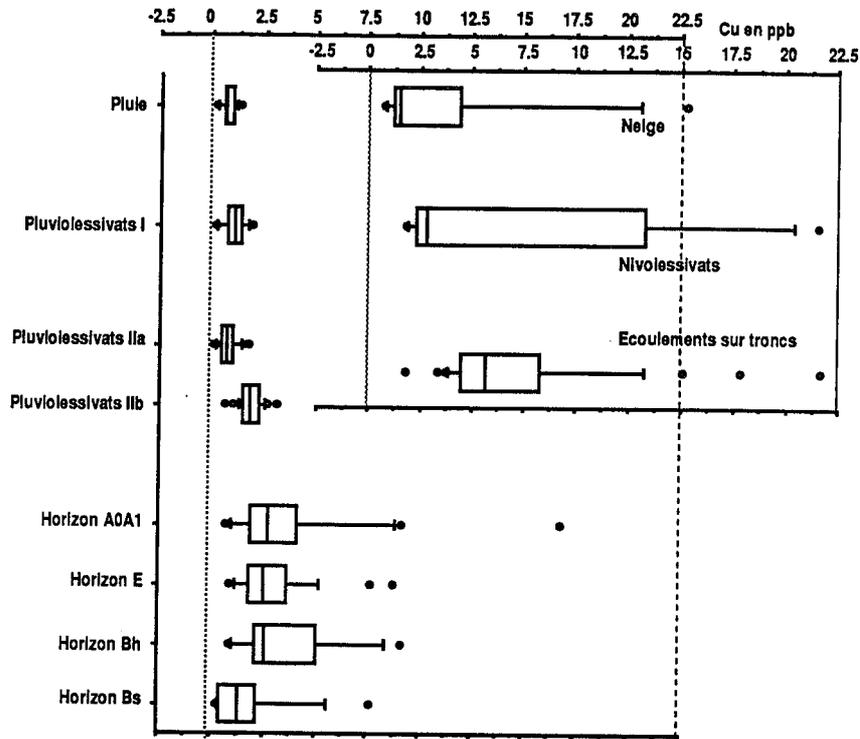


Figure 37: Box plot de Cleveland présentant la distribution autour de la moyenne des concentrations en cuivre pour chaque niveau de collecte dans l'écosystème sol-végétation de Champex.

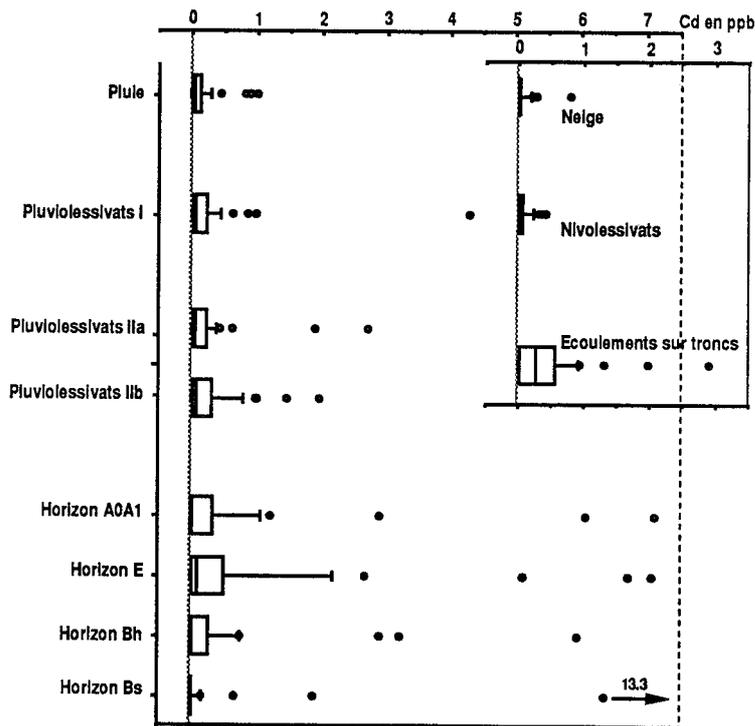


Figure 38: Box plot de Cleveland présentant la distribution autour de la moyenne des concentrations en cadmium pour chaque niveau de collecte dans l'écosystème sol-végétation de Champex.

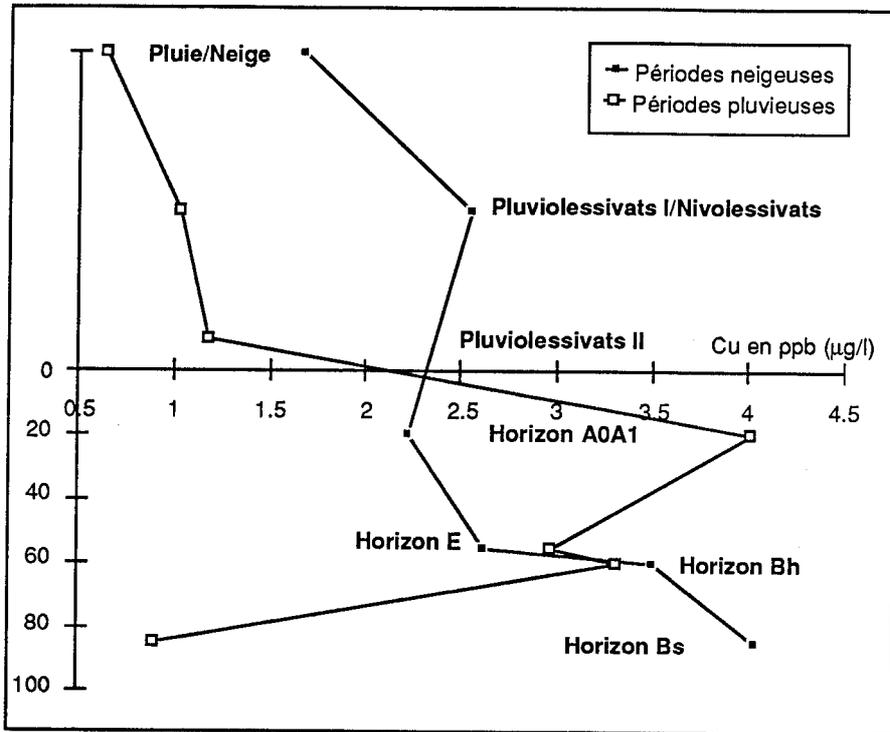


Figure 39: comparaison des profils des concentrations moyennes en cuivre dans les solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation pendant les périodes de pluie et les périodes de chute de neige.

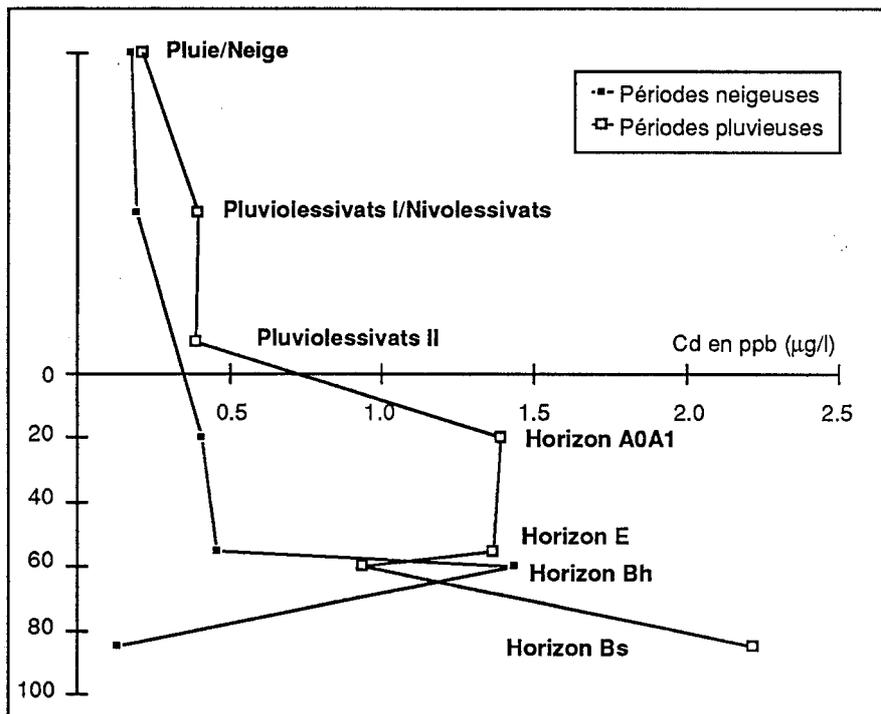


Figure 40: comparaison des profils des concentrations moyennes en cadmium dans les solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation pendant les périodes de pluie et les périodes de chute de neige.

*Il est donc nécessaire de présenter en détail l'évolution de ces concentrations au cours du temps afin de mettre en évidence l'existence ou non de phénomènes saisonniers et d'évaluer la réponse ponctuelle -instantanée ou différée- de chacun des compartiments à un événement donné.*

## **2.2. Variations temporelles des concentrations en solution.**

Globalement, les résultats présentés dans l'étude des moyennes sont confirmés par ceux des variations temporelles.

### 2.2.1. St-Cierges.

#### 2.2.1.1. Cuivre (figures 41a et 41b).

Bien que les concentrations dans la neige soient élevées, le nombre restreint des épisodes neigeux (6/46 pendant maximum 3 mois) nous a conduit à les omettre dans les tableaux. Si l'on considère les pluviolessivats, on note une grande similitude entre leurs courbes et celle de la pluie, sans que l'on puisse obtenir de coefficient de corrélation significatif (tableau 13a). Par contre, les courbes des pluviolessivats I et II se suivent très régulièrement ( $r=0.817^{****}$ ). Le rapport moyen pluviolessivats II/pluviolessivats I oscille entre 1 et 2 (valeur moyenne: 1.3) (figure 43). Les solutions s'enrichissent donc de ce même coefficient lors de leur passage au travers de la strate herbacée.

Les concentrations des écoulements le long des troncs présentent dans le temps de grandes variations non saisonnières et uniquement corrélées aux pluviolessivats I.

Dans le sol, les concentrations sous le  $A_0A_{11}$  varient beaucoup au cours de l'année (1 à 6 ppb) et d'un lysimètre à l'autre (non représenté). Le coefficient d'enrichissement moyen "solutions de  $A_0A_{11}$ /pluviolessivats II" est égal à 2.1, mais fluctue beaucoup au cours du temps (figure 43). Les principaux pics correspondent à l'arrivée de flux polluants observés dans la pluie, se répercutant sous le  $A_0A_{11}$  puis disparaissant sous le  $A_{12}$ . Superposé à cela, on observe également sous le  $A_0A_{11}$  des diminutions régulières des concentrations en été/automne qui laissent supposer l'existence de phénomènes complexes.

#### 2.2.1.2. Cadmium (figures 42a et 42b).

Pour toutes les solutions, sauf les écoulements le long des troncs, on observe un bruit de fond relativement stable avec des pointes de concentrations se répercutant de la pluie à la solution du sol. Ainsi, contrairement au cuivre, les évolutions saisonnières des différentes solutions (pluie, pluviolessivats I et II, écoulements le long des troncs et solutions de sol collectées sous le  $A_0A_{11}$ ) sont corrélées (tableau 13b). Le rapport pluviolessivats II/pluviolessivats I, peu différent de 1 (1,2), oscille entre 0.5 et 2.0 (figure 44).

Dans le sol, les concentrations sous le  $A_{12}$  sont presque systématiquement supérieures à celles du  $A_0A_{11}$  (à une exception près), pour lequel, les concentrations fluctuent relativement peu (contrairement au cuivre).

### 2.2.2. Champex.

#### 2.2.2.1. Cuivre (figure 45a et 45b).

Les concentrations dans la pluie varient très peu. Les pluviolessivats I et II ont des teneurs constamment supérieures et non corrélées à celles de la pluie. Bien que le coefficient de corrélation entre pluviolessivats I et II soit  $<0.5$  (tableau 14a), le rapport pluviolessivats II/pluviolessivats I est constant et très proche de 1 si l'on excepte 2 points (figure 47).

D'autre part on constate que les pluviolessivats IIa et IIb fonctionnent de manière distincte: les évolutions saisonnières sont non corrélées ( $r=0.316$  non significatif).

L'évolution des écoulements le long des troncs semble être indépendante de celle des autres apports.

Dans le sol les variations temporelles des concentrations inter- et intra-horizons sont très importantes. Elles ne semblent pas correspondre à celles des apports au sol et le rapport horizon  $A_0A_1$ /pluviolessivats II est très variable (figure 47). A quelques exceptions près, les fluctuations des teneurs en Cu de l'horizon E suivent celles de l'horizon  $A_0A_1$ . Les concentrations du  $B_h$  suivent également l'évolution de ces 2 horizons, excepté au moment de la fonte des neiges. Mis à part le pic de mars 1989, le  $B_s$  possède les concentrations les plus

basses. Il subit peu de fluctuations et suit de manière amortie les variations des solutions sortant des horizons sus-jacents.

Quatre principaux pics de concentration sont observables sur toute la période d'étude et pour les 4 horizons. Ces périodes peuvent s'étaler sur 2 à 3 récoltes. Deux de ces pics coïncident avec la fonte des neiges. Celui du printemps 1988 correspond à une fonte brutale de la couverture neigeuse, tandis qu'en 1989 celle-ci, moins épaisse, a disparu plus lentement. Dans les deux cas les concentrations des solutions récoltées à cette époque sous les horizons spodiques augmentent. Pour les 2 autres pics, on observe une augmentation simultanée des concentrations dans les solutions des horizons  $A_0A_1$ , E et  $B_h$ . Sous le  $B_s$  elles restent relativement stables et faibles. Le cuivre tend donc à s'immobiliser dans cet horizon.

#### 2.2.2.2. Cadmium (figures 46a, 46b et 48).

Les variations de concentrations dans la pluie sont très importantes: on observe un bruit de fond stable entrecoupé de pics de concentrations très élevées en été/automne. Les concentrations de la neige s'intègrent dans le bruit de fond. L'évolution des concentrations des pluviollessivats I suit assez bien celle de la pluie. Les pluviollessivats IIa et b ainsi que les écoulements le long des troncs sont bien corrélés aux pluviollessivats I (tableau 14b): on a donc transfert des signaux de la pluie au travers du couvert végétal. Le signal se transmet atténué dans le sol. A ce niveau, on peut mettre en évidence trois périodes comprenant des pics de concentrations. Pour 2 des 3 périodes, il est intéressant de noter que le signal perçu dans la solution du sol du  $A_0A_1$  se transmet intégralement sous l'horizon E, puis diminue sous les horizons spodiques (périodes de septembre 1987 et de juillet 1988). Cette migration dure dans les deux cas de 3 à 4 mois. Le troisième pic correspond à la fonte des neiges du printemps 1988. Dans ce cas, seuls deux horizons (E et  $B_h$ ) ont des concentrations élevées.

#### 2.2.3. Variations temporelles des concentrations en solution: synthèse et conclusion.

Pour le cadmium, on observe sur les deux sites une réponse immédiate des niveaux inférieurs aux pics de concentration élevée des précipitations, mais pas de variations saisonnières. Dans le podzol, la réponse des horizons successifs n'est pas immédiate et peut s'étaler sur plusieurs mois: il est alors possible de suivre la dynamique de transfert du métal en solution le long du profil. Dans ce sol, les pics de cuivre sont plus ou moins associés à ceux du cadmium, mais on n'observe pas de pic simultané d'apport ni de phases de migration aussi marquées que pour Cd. Dans le sol brun acide, il semble que les variations observées pour le cuivre dans les solutions de sol de l'horizon  $A_0A_1$  ne soient imputables que partiellement aux variations de concentrations des apports au sol car des fluctuations annuelles semblent se superposer à ces dernières.

Notons qu'à Champex la division des pluviollessivats II en 2 sous-groupes a permis de comprendre d'une part l'origine des grandes différences entre les répétitions et d'autre part le manque de corrélation entre ce compartiment et celui des pluviollessivats I. Dorénavant il ne sera plus fait mention de ces deux sous-compartiments.

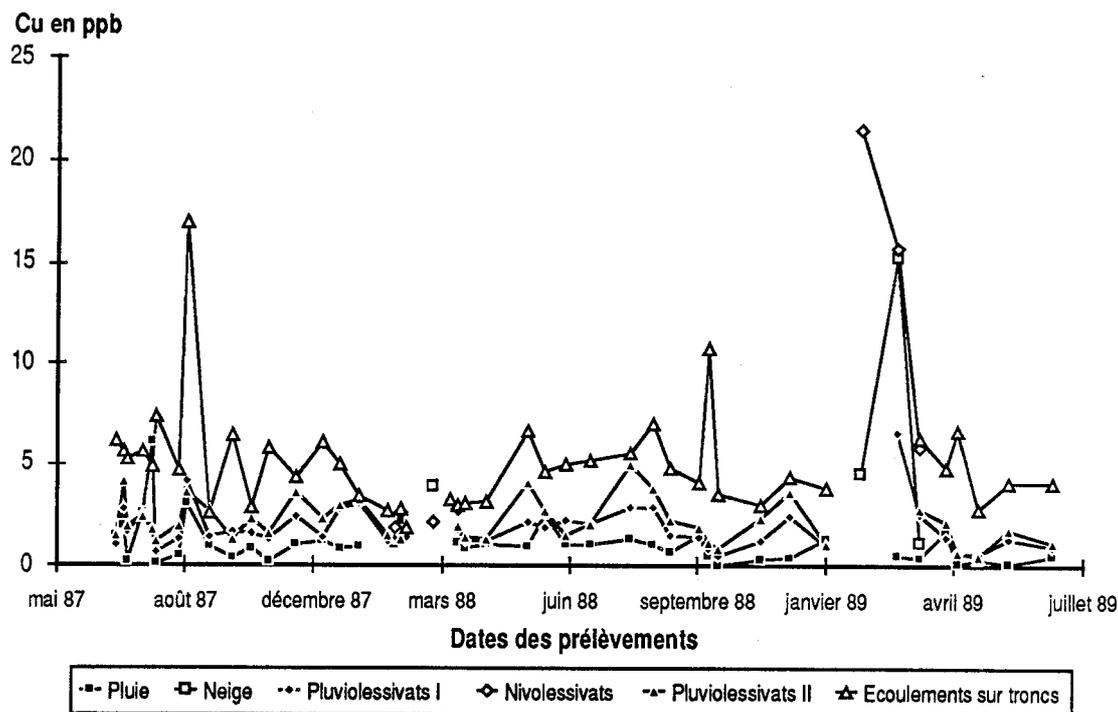


Figure 41a: évolution temporelle des concentrations en cuivre (ppb) dans les pluies, pluviollessivats I et II, niveollessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

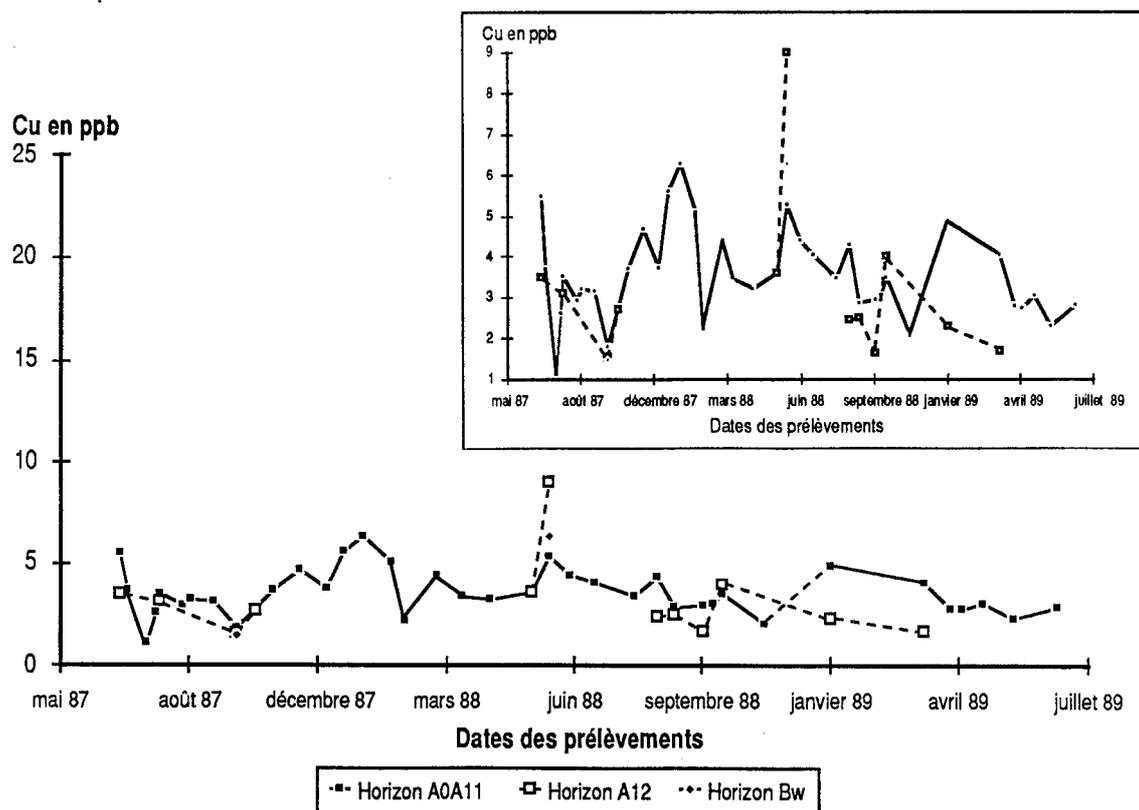


Figure 41b: évolution temporelle des concentrations en cuivre (ppb) dans les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

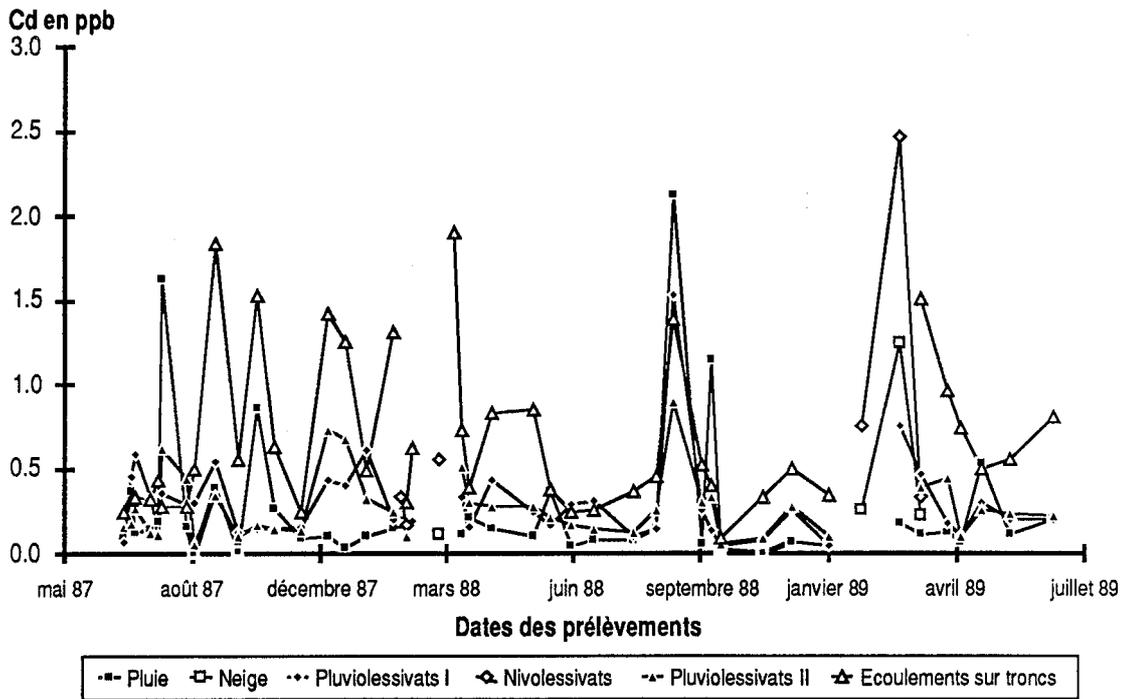


Figure 42a: évolution temporelle des concentrations en cadmium (ppb) dans les pluies, pluiolessivats I et II, niveolessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

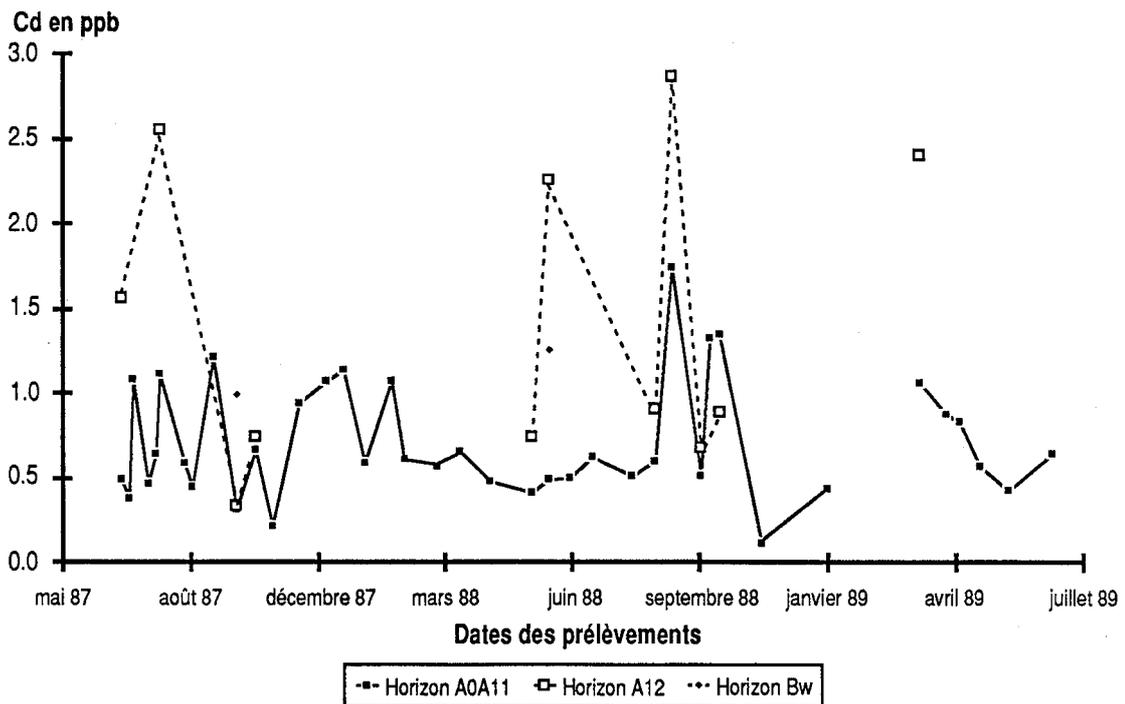


Figure 42b: évolution temporelle des concentrations en cadmium (ppb) dans les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

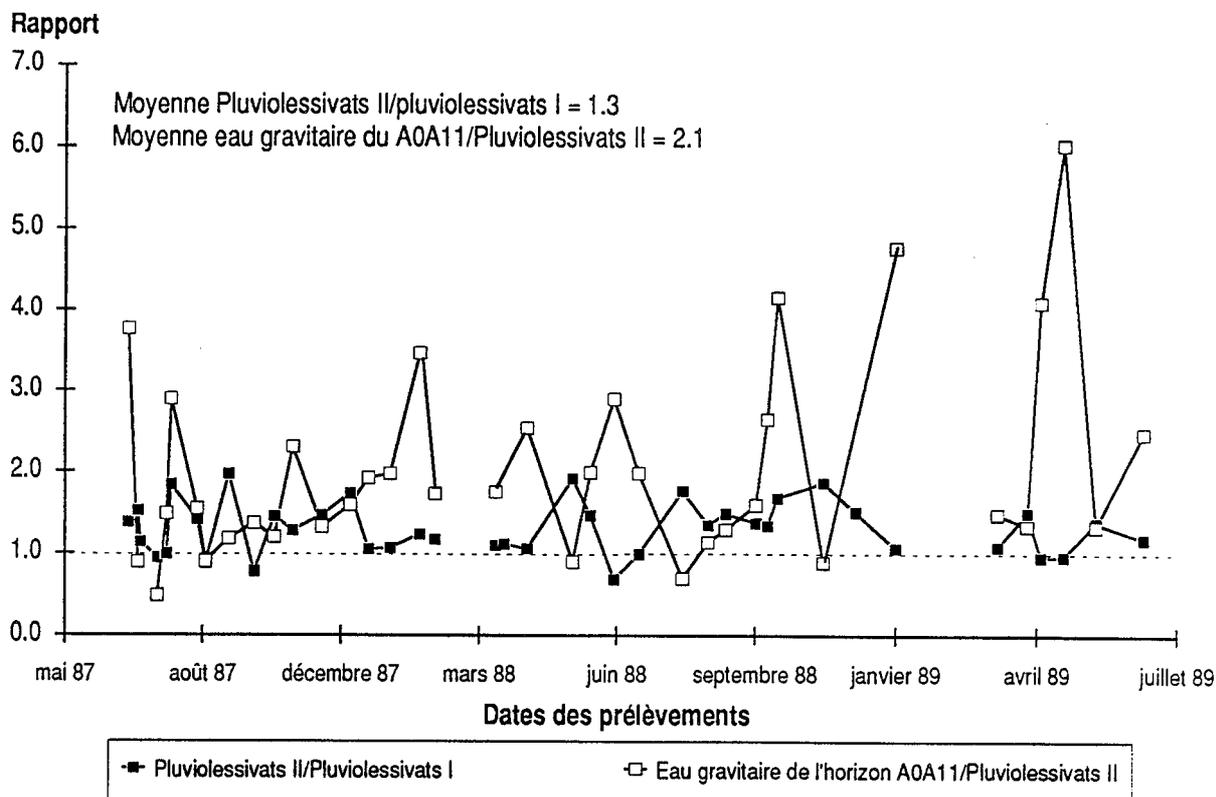


Figure 43: évolution temporelle des rapports des concentrations en cuivre entre les pluiolessivats I et II, et entre les solutions de sol récoltées sous l'horizon A0A11 et les pluiolessivats II de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

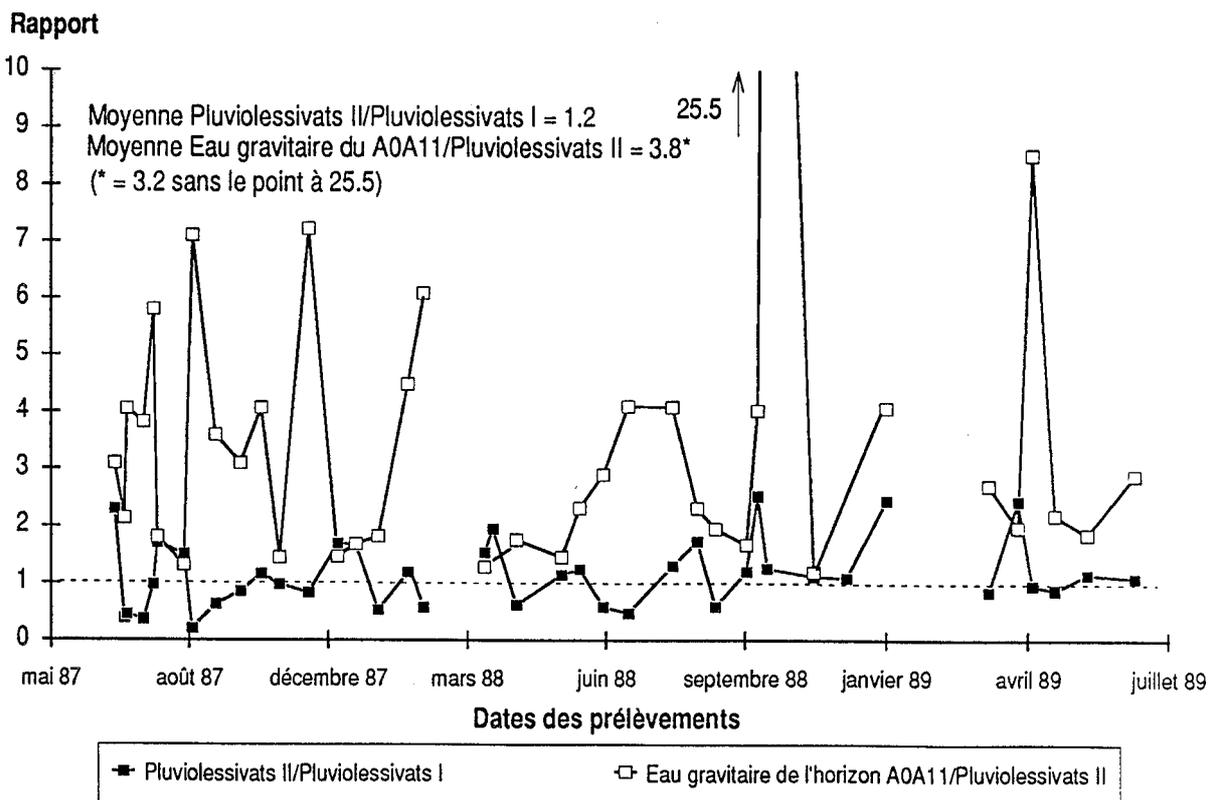


Figure 44: évolution temporelle des rapports des concentrations en cadmium entre les pluiolessivats I et II, et entre les solutions de sol récoltées sous l'horizon A0A11 et les pluiolessivats II de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

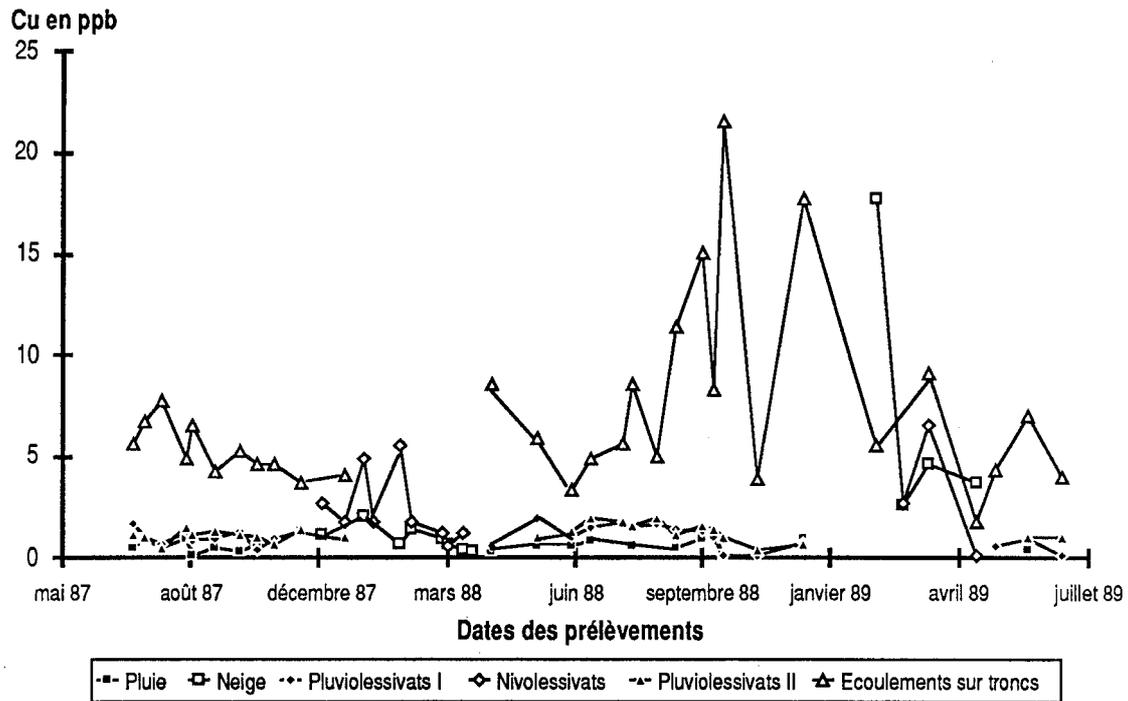


Figure 45a: évolution temporelle des concentrations en cuivre (ppb) dans les pluies, pluviollessivats I et II, nivelessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

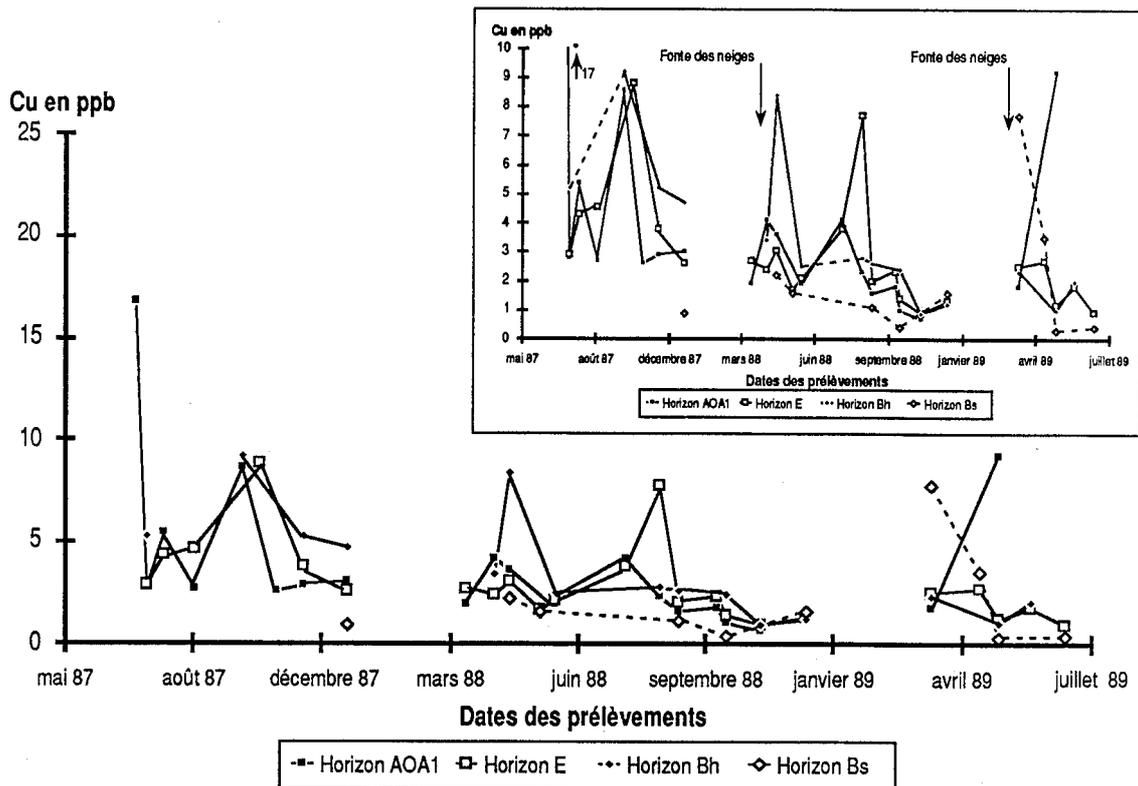


Figure 45b: évolution temporelle des concentrations en cuivre (ppb) dans les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

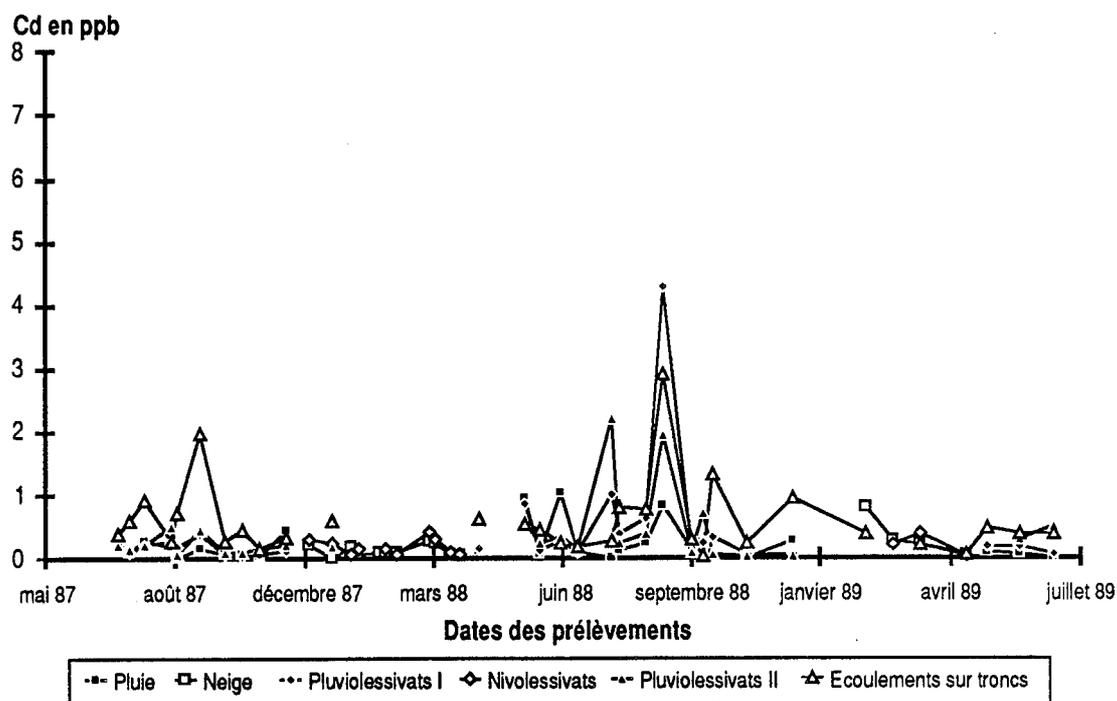


Figure 46a: évolution temporelle des concentrations en cadmium (ppb) dans les pluies, pluviolessivats I et II, niveolessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

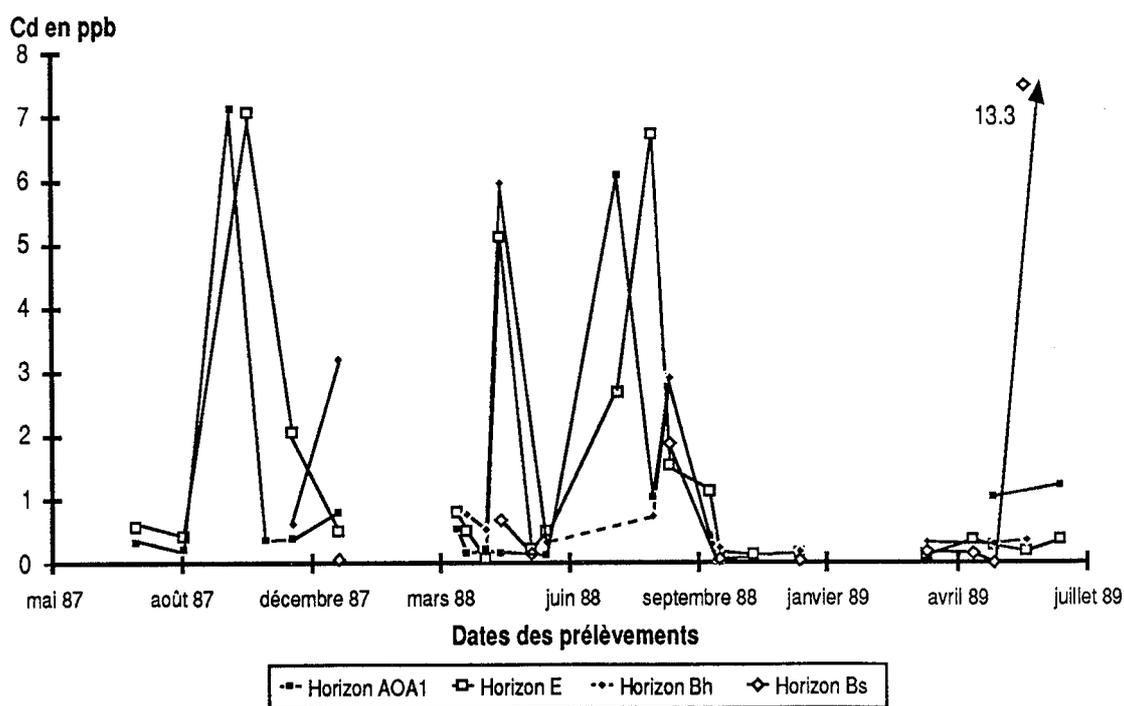


Figure 46b: évolution temporelle des concentrations en cadmium (ppb) dans les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

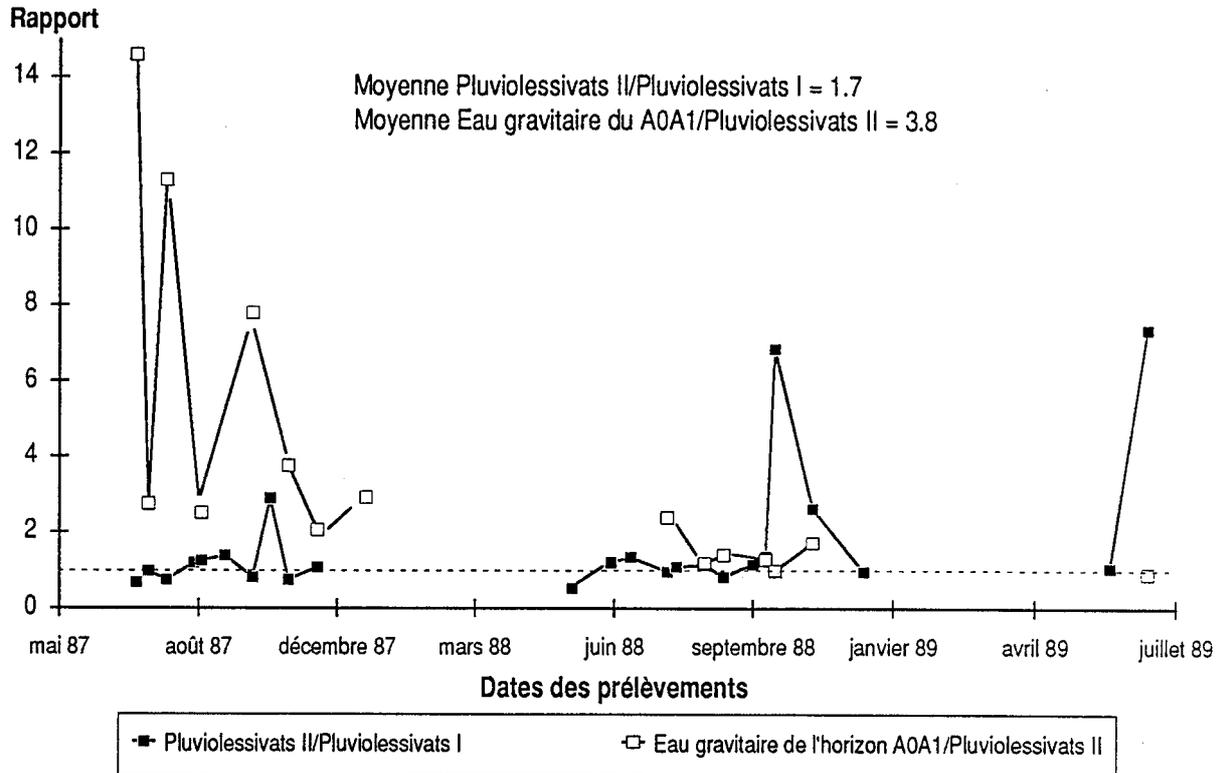


Figure 47: évolution temporelle des rapports des concentrations en cuivre entre les pluiolessivats I et II, et entre les solutions de sol récoltées sous l'horizon A0A1 et les pluiolessivats II de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

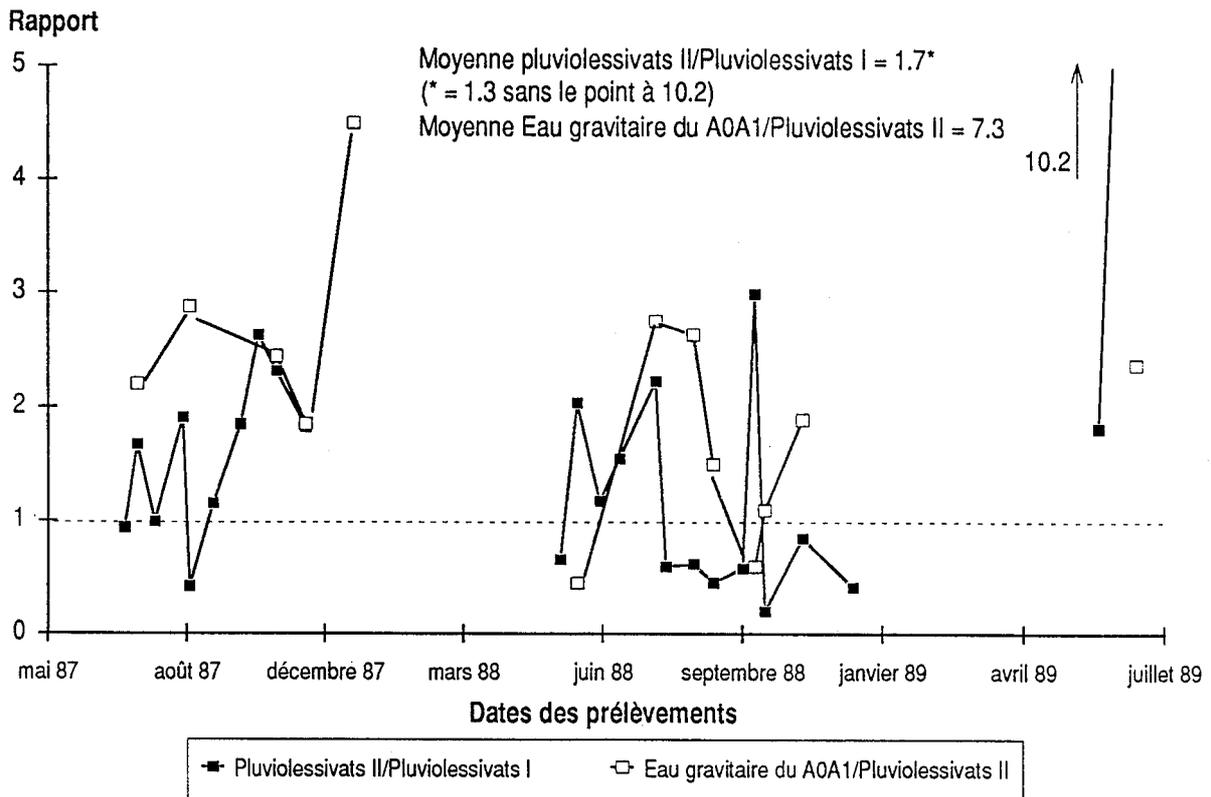


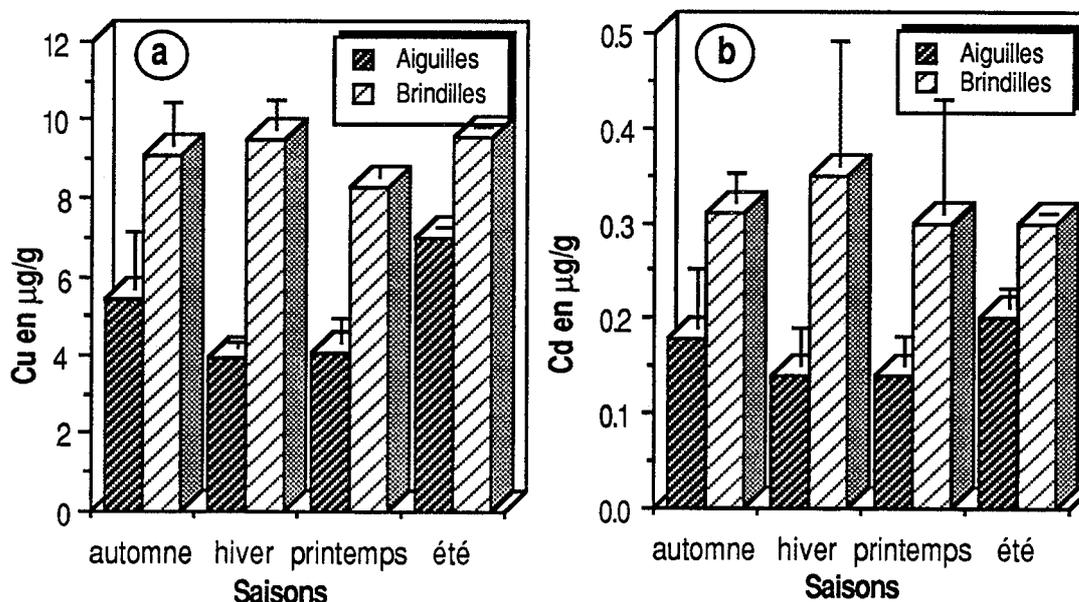
Figure 48: évolution temporelle des rapports des concentrations en cadmium entre les pluiolessivats I et II, et entre les solutions de sol récoltées sous l'horizon A0A1 et les pluiolessivats II de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

### 2.3. Concentrations dans les chutes de litière: moyennes et variations saisonnières.

Les concentrations des retombées de litière de la strate herbacée ne sont pas abordées ici. Elles ont servi de base au calcul des stocks de métaux dans cette strate (voir deuxième partie). Nous ne présentons donc que les variations saisonnières et un résumé des concentrations moyennes.

#### 2.3.1. St-Cierges (figures 49a et 49b).

Les concentrations en cuivre et cadmium sont relativement stables (entre 4 et 10 ppm pour Cu et entre <0.2 et 0.3 ppm pour Cd) au cours de l'année et également d'une année à l'autre (écart-types faibles pour Cu). Les teneurs en cuivre des aiguilles (plus les écailles de bourgeons au printemps) sont toujours plus faibles et plus variables que celles des rameaux et des branches.



Figures 49a et 49b: concentrations moyennes de a) cuivre et b) cadmium dans les chutes saisonnières de litière de la pessière de St-Cierges.

#### 2.3.2. Champex (figures 50a et 50b).

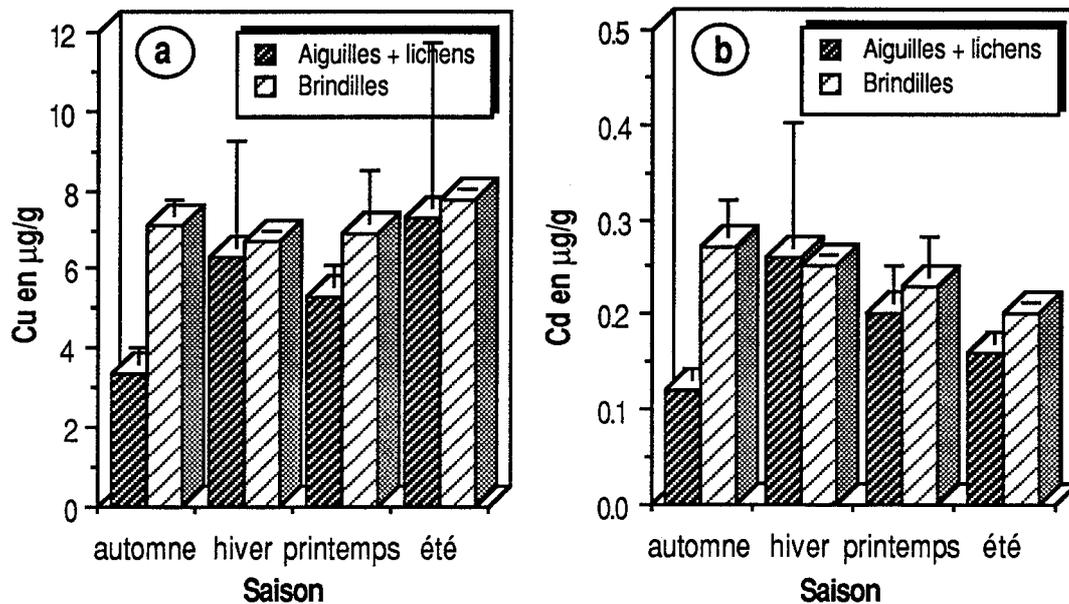
Les concentrations en Cu et Cd des rameaux sont supérieures à celles des aiguilles, mais de manière moins nette qu'à St-Cierges. En hiver, les concentrations élevées en métaux du compartiment "aiguilles", assorties d'un écart-type important sont imputables aux lichens présents en grande quantité dans les retombées de litière et comptabilisés avec les aiguilles.

Nous retrouvons ici un résultat déjà mis en évidence dans la deuxième partie, à savoir que les lichens accumulent le cuivre et le cadmium. L'écart-type important s'explique par des chutes de lichens très variables d'une année à l'autre et dépendantes principalement de facteurs physiques (poids de la neige, vent...).

#### 2.3.3. Concentrations dans les chutes de litière: synthèse et conclusion.

Globalement, les concentrations des retombées de litières sont plus élevées, et les écarts entre aiguilles et rameaux plus nets à St-Cierges qu'à Champex. Il est possible qu'à Champex, la charge importante en lichens atténue les différences entre compartiments. Dans tous les cas, les concentrations en métaux croissent selon l'ordre suivant: aiguilles, rameaux et lichens

Dans les deux stations, les variations saisonnières sont relativement faibles. A St-Cierges, elles sont similaires pour Cu et Cd, tandis qu'à Champex on n'observe pas de tendance précise.



Figures 50a et 50b: concentrations moyennes de a) cuivre et b) cadmium dans les chutes saisonnières de litière de la forêt mixte de Champex.

#### 2.4. Synthèse et conclusion: comparaison du cuivre et du cadmium.

La dynamique du cuivre et du cadmium au travers des deux écosystèmes varie en fonction d'une part du métal considéré et d'autre part de l'écosystème traversé.

La courbe d'évolution temporelle est différente selon le métal considéré: celle du cadmium présente un bruit de fond relativement stable entrecoupé de pics de concentration plus élevée, alors que dans le cas du cuivre les variations sont plus importantes et réparties sur toute la période de prélèvement. En conséquence il n'existe pas de corrélation significative entre les évolutions de Cu et Cd. Dans la station podzol, seuls les écoulements le long des troncs montrent ce type de corrélation. A St-Cierges les concentrations de Cu et Cd ne sont corrélées que dans les pluviollessivats I ( $r=0.317$  (\*\*)).

Dans les sols, Cu et Cd diffèrent encore: les solutions se concentrent en Cd et se diluent en Cu au cours de leur traversée du sol brun acide. Dans le podzol, le signal de cadmium provenant de la strate végétale s'atténue tout au long du profil. Le transit peut durer 3 à 4 mois avant qu'il y ait immobilisation partielle dans le B<sub>s</sub>. Les principaux pics de cuivre, associés à ceux du cadmium, ne présentent pas ce genre de migration et ne correspondent pas à des apports importants sous forme liquide. D'autre part, la fonte des neiges provoque une rupture dans le fonctionnement général du sol puisque des solutions très concentrées en Cu et Cd sont alors évacuées des horizons spodiques. En tout état de cause, la période de l'année et avec elle le régime hydrique du sol semble avoir une grande influence sur les concentrations de Cu et Cd dans eaux gravitaires du podzol.

Cu et Cd ont donc leur dynamique propre dans chacun des deux écosystèmes. Mais dans les deux cas, la réponse d'un niveau donné aux concentrations de la solution provenant du compartiment supérieur est immédiate (dans le même épisode pluvieux) ou s'échelonne au plus sur 3 ou 4 mois (podzol).

La dynamique d'un métal est également influencée par l'écosystème: globalement la végétation modifiée (augmente) moins les concentrations en Cd des solutions que les teneurs en Cu. Mais si l'on compare les deux écosystèmes, les solutions ont des concentrations en Cu et Cd plus largement modifiées par leur traversée du système pessière/mull que par celle de la forêt mixte/mor. La strate arborescente et l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> constituent dans le premier système les niveaux déterminants dans les augmentations des concentrations, tandis que dans le second les changements interviennent de manière diffuse tout au long du transit des solutions. La nature du sol intervient également, et on retrouve pour Cu et Cd les grands schémas déjà mis en évidence pour les éléments majeurs, le fer et l'aluminium, à savoir une

diminution des concentrations le long du profil du sol brun acide et une augmentation des concentrations sous le A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> et le E puis une diminution sous l'horizon B<sub>s</sub> du podzol (VEDY, 1973; BONNE, 1981; NYS, 1987).

*L'étude des concentrations, importante pour comprendre le fonctionnement dynamique des transferts de Cu et Cd, et pour détecter l'arrivée de flux polluants, ne permet pas de calculer des bilans de matière prenant en compte les différentes formes de transfert (solide et liquide) des métaux.*

*L'intégration du facteur "quantité collectée par unité de surface" aux résultats de concentrations dans les phases liquides et solides va permettre d'évaluer les entrées et les sorties effectives de Cu et Cd dans et hors des écosystèmes, ainsi que les redistributions de matière au sein des écosystèmes (phénomènes de lessivage, de lixiviation ou d'accumulation dans les différents compartiments, translocation...).*

### **3. Flux totaux et variations saisonnières: Apports respectifs des différents compartiments à la dynamique de Cu et Cd dans les deux écosystèmes.**

Les apports en zone ouverte sont mesurés dans la pluie et la neige. Sous forêt<sup>3</sup>, les apports sous forme liquide au sol sont constitués des pluviolessivats, niveolessivats et écoulements le long des troncs<sup>4</sup> et les apports sous forme solide des retombées de litière des arbres et de la strate herbacée<sup>5</sup>.

*Quels que soient le métal et la station, il n'est pas possible de relier les variations temporelles des apports et des exportations sous forme liquide et les variations saisonnières des retombées de litière. De même que les concentrations de ces apports de nature différente ne sont pas comparables. Il est cependant possible de comparer les deux métaux pour un type d'apport donné afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement entre Cu et Cd. Il est surtout important d'évaluer l'impact respectif des retombées solides et liquides dans la dynamique globale des métaux au travers des deux écosystèmes, puisque de cela vont dépendre la forme et la vitesse d'apport des métaux au sol. La comparaison des deux écosystèmes permet de vérifier l'importance respective de la végétation et du sol dans la "gestion" des transferts.*

#### **3.1. St-Cierges.**

##### 3.1.1. Cuivre.

###### 3.1.1.1. Flux totaux (tableaux 16a et 18a, figure 51a).

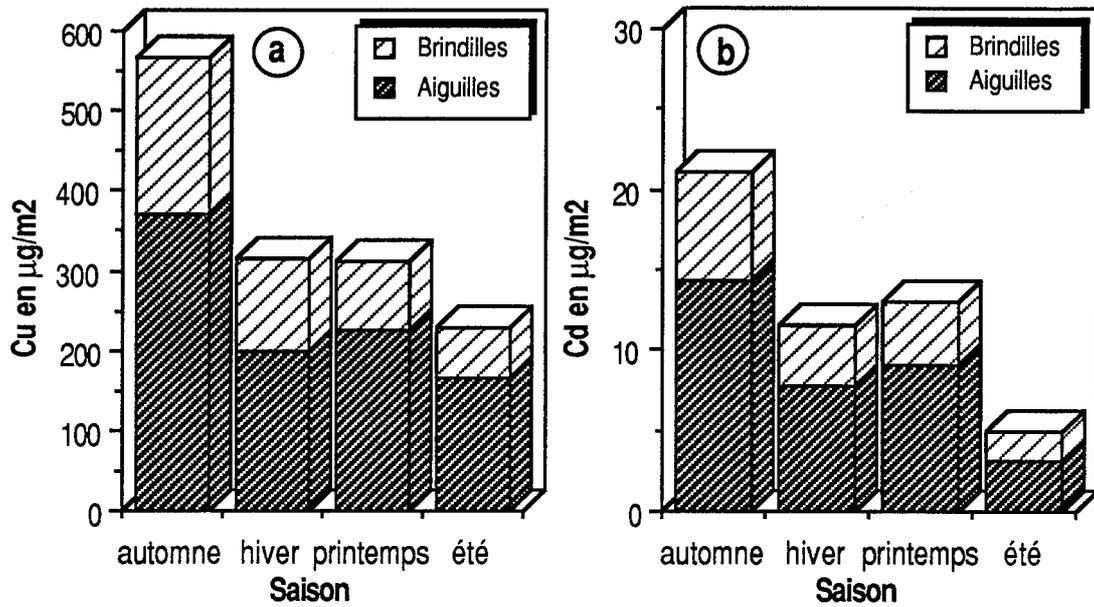
Les apports en zone ouverte sont plus importants la première que la deuxième année. La neige constitue pour cette dernière un facteur d'apport important représentant 61% du total. Les retombées humides mesurées sous forêt ne sont pas significativement différentes des apports sur la forêt, malgré une augmentation des quantités. Elles sont principalement alimentées par les pluviolessivats (60 à 80%), et les écoulements sur troncs y contribuent pour environ 10%. Les retombées de litière représentent 50 à 60% des apports de cuivre au sol, et environ 20% du total est imputable à la strate herbacée<sup>3</sup>. Le reste se répartit à raison de 2/3-1/3 entre les aiguilles et les brindilles de la strate arborescente.

---

<sup>3</sup> \*les surfaces utilisées pour le calcul des flux arrivant au sol n'ont pas été corrigées de l'emprise des troncs d'arbres que ne représentent respectivement que 0.7 et 0.9% de la surface des stations de St-Cierges et Champex.

<sup>4</sup> \*les écoulements sur troncs de Champex interviennent pour des quantités négligeables et ne sont donc pas mentionnés.

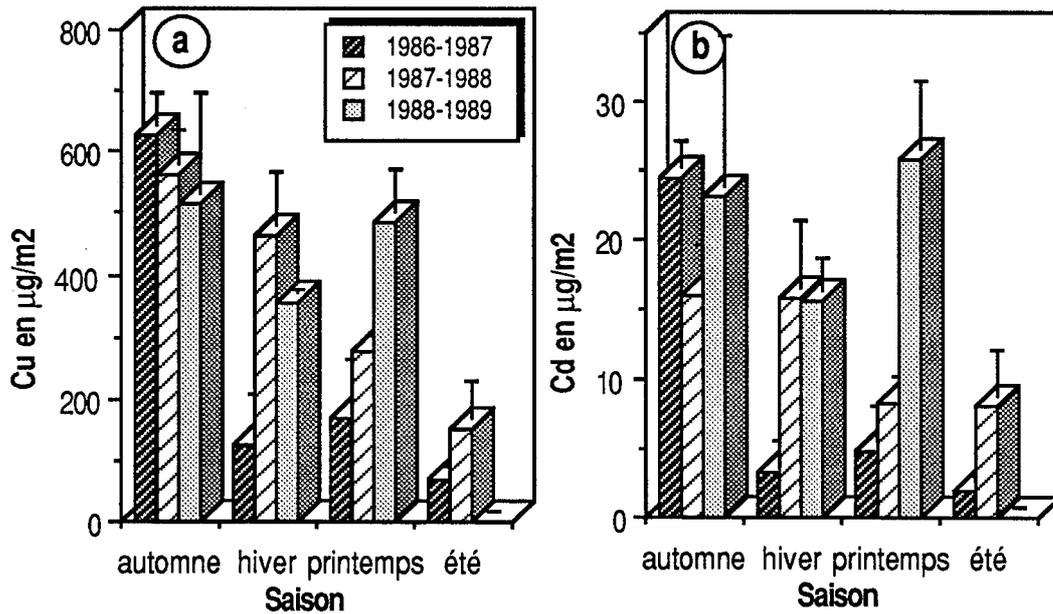
<sup>5</sup> \*les chutes de litière de ronces ont été calculées en considérant que la moitié de la masse totale des plantes retournait au sol en automne. Cette décision est arbitraire, puisque cela dépend en grande partie de la rigueur de l'hiver.



Figures 51a et 51b: apports respectifs de a) cuivre et b) cadmium par les aiguilles et les rameaux des chutes de litière de la pessière de St-Cierges.

La réduction significative des quantités de cuivre drainées sous l'horizon  $A_0A_{11}$  (70 et 157  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  pour la première et la deuxième année) s'accroît sous les horizons inférieurs.

### 3.1.1.2. Evolution saisonnière (figures 53a , 53b et 52a).



Figures 52a et 52b: retombées annuelles a) de cuivre (en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) et b) de cadmium (en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les chutes de litière à St-Cierges.

Les quantités mesurées dans la pluie, les pluviollessivats I et II et les écoulements le long des troncs sont corrélées significativement. Les variations des quantités apportées par les chutes de litière des arbres sont fonction de la saison et de l'année considérées. Les deux premières années sont caractérisées par une diminution des apports de l'automne à l'été.

Malgré une grande amplitude des variations saisonnières, l'évolution temporelle des quantités exportées hors de l'horizon  $A_0A_{11}$  est dépendante des apports au sol en solution ( $r=0.486^{***}$ ). Par contre il n'existe pas d'évolutions parallèles de cet horizon avec les horizons sous-jacents (pas de corrélation).

### 3.1.2. Cadmium.

#### 3.1.2.1. Flux totaux (tableaux 16b, 18b et figure 51b).

Les dépôts en zone ouverte, sont constants d'une année à l'autre. La pluie constitue la principale source d'apport. Les retombées humides annuelles sous forêt sont légèrement supérieures aux apports en zone ouverte, mais les quantités mesurées aux divers niveaux de récolte depuis la pluie jusque sous l'horizon  $A_0A_{11}$ , ne sont pas significativement différentes les unes des autres. Cd n'est pas exporté hors du profil: il est immobilisé dans les horizons  $A_{12}$  et  $B_w$ .

Contrairement à Cu, les apports par la litière n'atteignent que 21 à 29% de l'ensemble. Les ronces<sup>3</sup> représente 13 à 34% des chutes de litière. Le reste se répartit entre les aiguilles et les brindilles dans les mêmes proportions que pour le cuivre.

#### 3.1.2.2. Evolution saisonnière (figures 54a , 54b et 52b).

Les corrélations entre la pluie et les différents niveaux de prélèvement dans la phyllosphère sont, comme pour Cu, relativement bonnes. Les variations de quantités de Cd apportées par les chutes de litière sont encore plus accentuées que pour Cu, et c'est en été et au printemps que les apports sont minimaux.

Malgré l'existence de pics simultanés pour les pluviollessivats I, II et les exportations sous le  $A_0A_{11}$ , les corrélations ne sont pas significatives. Dans le sol, les exportations sous les horizons profonds ne peuvent pas être reliées à celles de l'horizon  $A_0A_{11}$ .

## **3.2. Champex.**

### 3.2.1. Cuivre.

#### 3.2.1.1. Flux totaux (tableaux 17a, 19a et figure 55a).

On observe peu de différence entre les deux années de mesure. Les apports par la neige sont importants (80% du total). Contrairement à St-Cierges les retombées sous forêt sont inférieures aux apports hors forêt. Les chutes de litière dans lesquelles la strate herbacée intervient pour 8 à 15%, constituent la majorité des apports (58 à 66%). Celles de la strate arborescente sont par ordre décroissant constituées par les aiguilles, les lichens et les brindilles.

Les quantités exportées sous l'horizon  $A_0A_1$  sont très inférieures à celles mesurées dans les apports au sol. L'horizon  $B_s$  piège Cu et réduit ainsi fortement les quantités exportées hors du profil. Les différences entre deux niveaux successifs de prélèvement sont toujours significatives dans l'ensemble de l'écosystème.

#### 3.2.1.2. Evolution saisonnière (figures 57a , 57b et 56a).

Les apports par la pluie, les pluviollessivats I, II et les écoulements le long des troncs se suivent dans le temps, mais la relation n'est significative qu'entre les trois derniers groupes. Les précipitations neigeuses se distinguent par des quantités par épisode plus élevées que les autres types d'apport. Les apports solides sont maximaux en hiver, à cause des chutes de lichens. Globalement ces apports sont relativement hétérogènes dans le temps du point de vue des quantités, de leur nature et des répétitions.

Tableaux 16a et 16b: quantités totales de a) cuivre et b) cadmium mesurées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation de St-Cierges.

a) Cuivre	Somme des apports annuels en µg/m <sup>2</sup>		Juillet 87-Juillet 89 en µg/m <sup>2</sup> /jour	
	Jui. 87-Jui. 88	Jui. 88-Jui. 89	moyenne	SD
Niveau de récolte				
<b>Entrées</b>				
<b>Apports liquides</b>				
Pluies	986	297	1.76	-
Neige	88	467	0.76	-
Pluiolessivats I	991	654	2.26	0.62
Pluiolessivats II	1243	945	3.00	0.93
Nivolessivats	175	300	0.77	0.26
Écoulements sur troncs	172	138	0.43	0.15
<b>Apports solides</b>				
Aiguilles d'épicéa	791	1264	-	-
Brindilles d'épicéa	580	477	-	-
Ronces	203	626	-	-
<b>Transferts</b>				
<b>Solutions du sol</b>				
Horizon A0A11	360	532	1.22	0.90
Horizon A12	83	13	0.13	0.00
Horizon Bw	30	0	0.04	-

b) Cadmium	Somme des apports annuels en µg/m <sup>2</sup>		Juillet 87-Juillet 89 en µg/m <sup>2</sup> /jour	
	Jui. 87-Jui. 88	Jui. 88-Jui. 89	moyenne	SD
Niveau de récolte				
<b>Entrées</b>				
<b>Apports au sol</b>				
Pluies	164	129	0.40	-
Neige	8	35	0.06	-
Pluiolessivats I	118	122	0.33	0.13
Pluiolessivats II	138	137	0.38	0.2
Nivolessivats	19	54	0.10	0.03
Écoulements sur troncs	30	18	0.07	0.04
<b>Apports solides</b>				
Aiguilles d'épicéa	23	53	-	-
Brindilles d'épicéa	19	20	-	-
Ronces	8	11	-	-
<b>Transferts</b>				
<b>Solutions du sol</b>				
Horizon A0A11	70	157	0.31	0.24
Horizon A12	7	3	0.01	0.02
Horizon Bw	19	-	0.03	-

Tableaux 17a et 17b: quantités totales de a) cuivre et b) cadmium mesurées aux différents niveaux de l'écosystème sol-végétation de Champex.

a) Cuivre	Somme des apports annuels en µg/m <sup>2</sup>		Juillet 87-Juillet 89 en µg/m <sup>2</sup> /jour	
	Jui. 87-Jui. 88	Jui. 88-Jui. 89	moyenne	SD
Niveau de récolte				
<b>Entrées</b>				
<b>Apports liquides</b>				
Pluies	249	362	0.84	-
Neige	986	918	2.61	-
Pluiolessivats I	353	362	0.98	0.39
Pluiolessivats II	427	403	1.14	0.65
Nivolessivats	567	366	1.28	0.91
Écoulements sur troncs	2	6	0.01	0.01
<b>Apports solides</b>				
Aiguilles d'arbres	1043	1250	-	-
Brindilles d'arbres	152	118	-	-
Feuilles de myrtilles	207	120	-	-
<b>Transferts</b>				
<b>Solutions du sol</b>				
Horizon A0A1	411	226	0.87	-
Horizon E	108	209	0.43	0.54
Horizon Bh	561	214	1.06	-
Horizon Bs	67	43	0.15	-

b) Cadmium	Somme des apports annuels en µg/m <sup>2</sup>		Juillet 87-Juillet 89 en µg/m <sup>2</sup> /jour	
	Jui. 87-Jui. 88	Jui. 88-Jui. 89	moyenne	SD
Niveau de récolte				
<b>Entrées</b>				
<b>Apports liquides</b>				
Pluies	115	119	0.32	-
Neige	44	22	0.09	-
Pluiolessivats I	56	289	0.47	0.22
Pluiolessivats II	72	194	0.36	0.30
Nivolessivats	47	31	0.11	0.03
Écoulements sur troncs	0	0	0.00	0.00
<b>Apports solides</b>				
Aiguilles d'arbres	41	47	-	-
Brindilles d'arbres	4.6	5.5	-	-
Feuilles de myrtilles	3.5	1.4	-	-
<b>Transferts</b>				
<b>Solutions du sol</b>				
Horizon A0A1	64	64	0.17	-
Horizon E	60	81	0.19	-
Horizon Bh	328	62	0.53	-
Horizon Bs	19	62	0.11	-

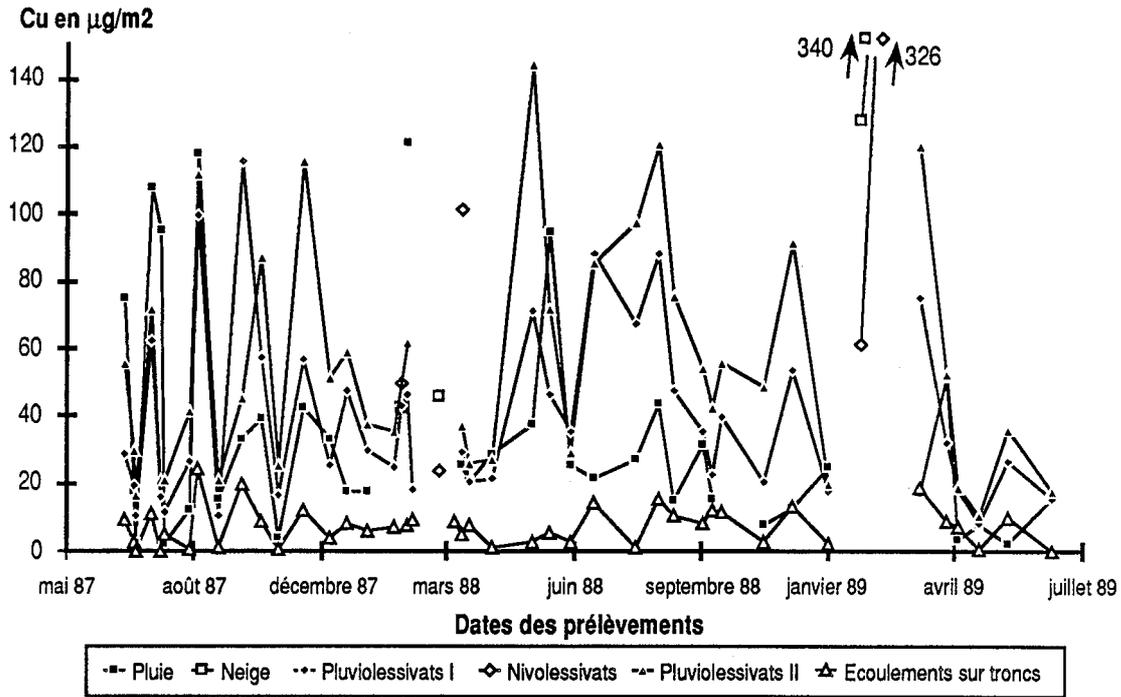


Figure 53a: évolution temporelle des apports de cuivre ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les pluies, pluviolessivats I et II, niveolessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

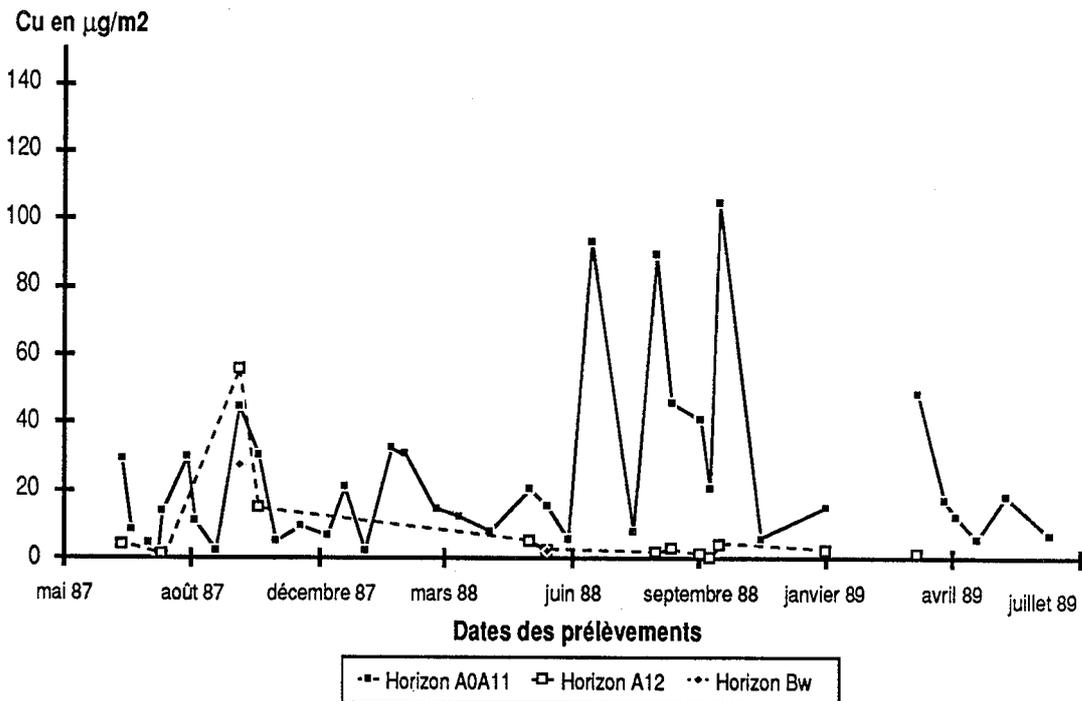


Figure 53b: évolution temporelle des exportations de cuivre ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

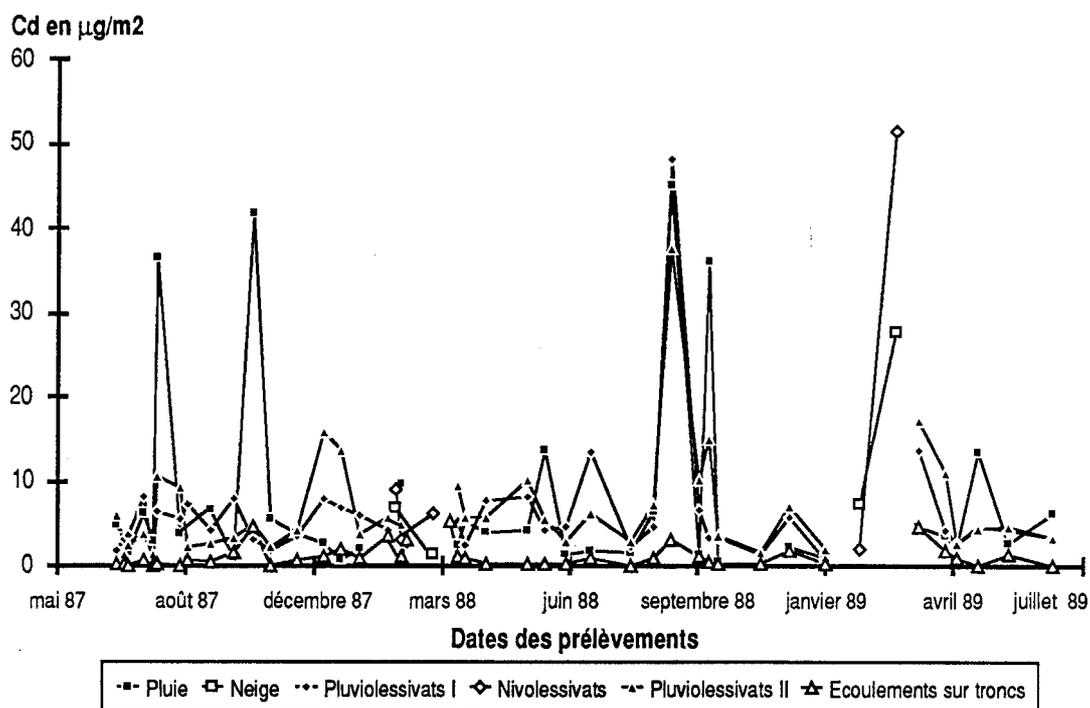


Figure 54a: évolution temporelle des apports de cadmium ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les pluies, pluviollessivats I et II, nivelessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

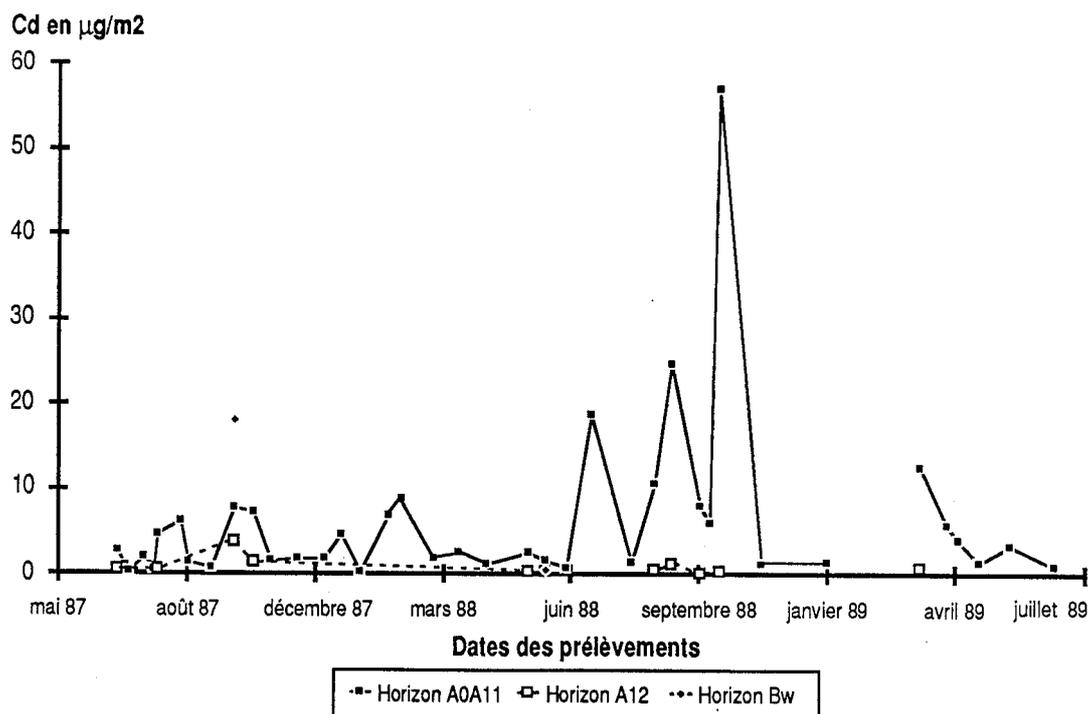
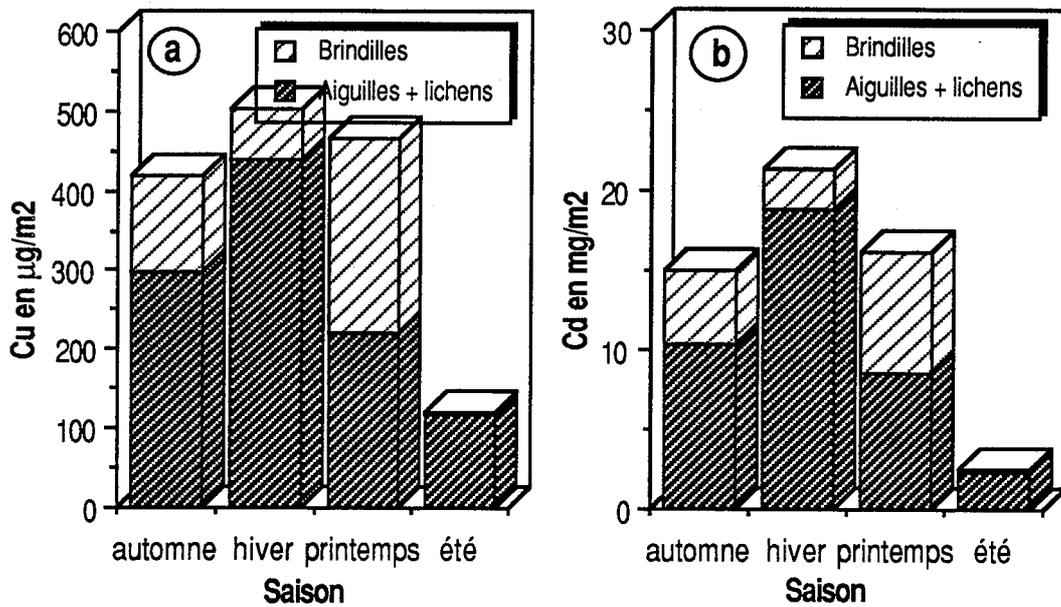
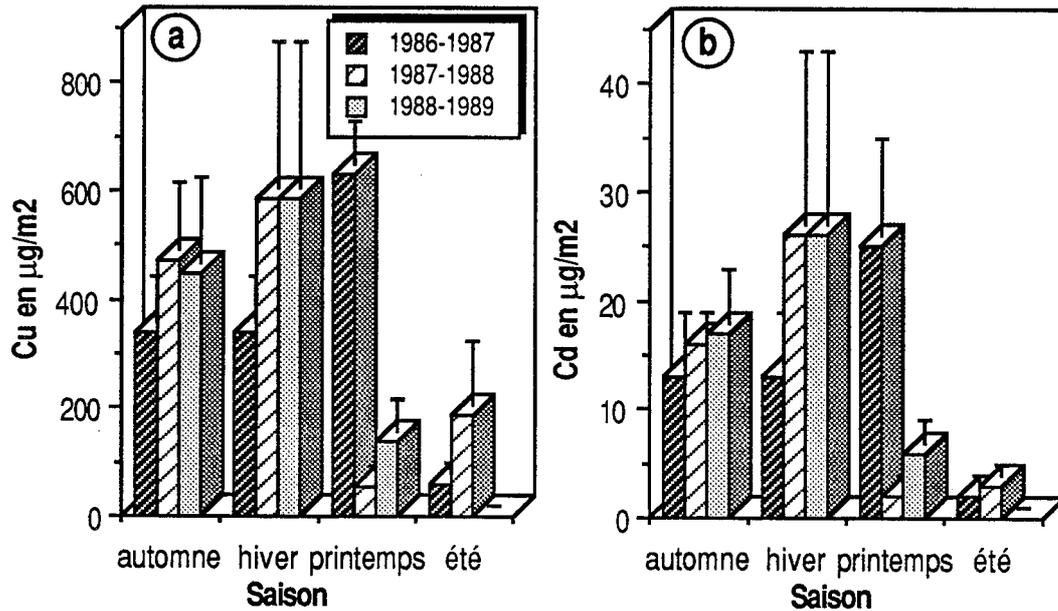


Figure 54b: évolution temporelle des exportations de cadmium ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de St-Cierges, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.



Figures 55a et 55b: apports respectifs de a) cuivre et b) cadmium par les aiguilles et les rameaux des chutes de litières de la forêt mixte de Champex.



Figures 56a et 56b: retombées annuelles a) de cuivre (en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) et b) de cadmium (en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les chutes de litières à Champex.

Les transferts dans le sol sont partiellement corrélés entre eux et aux apports en solution. Mais les principaux pics observés dans le sol ne correspondent pas à des événements équivalents dans les pluviolissivats.

### 3.2.2. Cadmium.

#### 3.2.2.1. Flux totaux (tableaux 17b, 19b et figure 55b).

Contrairement au cuivre, les retombées hors forêt sont principalement dues à la pluie. Les niveolessivats interviennent pour une faible part dans le total des apports au sol en solution. Le total de ces apports est, pour 87/88, inférieur aux dépôts hors forêt alors qu'il représente le double en 88/89.

Comme pour St-Cierges, les apports de Cd par les chutes de litières (surtout aiguilles et lichens) ne représentent que 19 à 29% du total et la strate herbacée y contribue pour moins de 10%, soit moitié moins que pour Cu.

L'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> retient moins Cd que Cu (62 et 77% des apports totaux). Le fonctionnement du sol est fonction de l'année considérée: la première année le B<sub>h</sub> libère du Cd et le B<sub>s</sub> le piège, tandis que l'année suivante le B<sub>h</sub> semble partiellement retenir Cd.

#### 3.2.2.2. Evolution saisonnière (figures 58a , 58b et 56b).

Il existe de très bonnes corrélations entre les différents apports par la pluie, par les pluviolessivats et les écoulements le long des troncs, et entre les niveolessivats et la neige. La répartition temporelle des apports de cadmium sous forme solide est identique à celle du cuivre.

Les exportations sous l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> sont corrélées aux apports sous forme liquide. On observe pour les solutions de sol quatre grands pics d'exportation simultanés. Pour trois d'entre eux on a correspondance avec des pics présents dans les pluies et les pluviolessivats. Pour un seul de ces trois cas, les apports sont supérieurs aux exportations par le sol. Enfin le dernier de ces quatre événements coïncide avec la fonte brutale des neiges au printemps 1988.

### **3.3. Synthèse et conclusion aux calculs de flux...**

*Après d'une part une étude des flux moyens annuels et d'autre part le suivi de l'évolution de ces flux au cours du temps pour chacun des étages des écosystèmes, il a semblé intéressant d'associer ces deux approches en effectuant une synthèse par saison, afin d'évaluer la contribution relative des différents compartiments aux apports de Cu et Cd au sol selon la période de l'année, et en particulier l'importance de la forme de l'apport des métaux au sol.*

#### 3.3.1. ...pour la station de St-Cierges (tableaux 20a et 20b).

En zone ouverte, les apports maximaux se situent en été et hiver pour Cu et en été seulement pour Cd. Tandis que pour Cu les retombées humides sous forêt sont toujours supérieures aux apports en zone ouverte, ce n'est pas toujours le cas pour Cd, en particulier si l'on considère les saisons individuellement. La strate herbacée intervient pour une faible part dans l'augmentation des apports au sol, excepté en automne: les variations (pour Cu et Cd) interviennent principalement au niveau de la strate arborescente.

L'ensemble des apports sous forme liquide représentent en moyenne 70% des retombées de Cd sous couvert végétal, mais peuvent atteindre plus de 90% en été. C'est en automne que les chutes de litière contribuent le plus aux apports au sol. Pour Cu par contre, les proportions respectives des deux formes d'apports au sol varient en fonction de l'année et plus encore en fonction de la saison. Equivalentes sur l'année, les entrées sous forme solide sont supérieures aux entrées sous forme liquide en automne.

Les exportations de cadmium dans les solutions de sol sortant de l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> fluctuent beaucoup. Leur pourcentage par rapport aux apports au sol est également variable et supérieur à celui du cuivre: il peut atteindre 21% des retombées totales et 80% des apports au sol sous forme liquide contre resp.10 et 30% pour Cu. Sous le A<sub>12</sub> le pourcentage devient négligeable. Globalement on observe donc une accumulation de Cu et Cd dans l'écosystème et en particulier dans l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> puisque les exportations hors du profil par l'intermédiaire des eaux gravitaires sont nulles.

Tableaux 18a et 18b: Signification des coefficients de corrélation et des tests de t (t de Student) effectués sur les flux de a) Cu et b) Cd calculés à partir des solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème de St-Cierges. (Seuls les types de solutions avec suffisamment de prélèvements sont présentés).

Remarque: le triangle supérieur comprend les significations des probabilités du test t de Student, le triangle inférieur la signification des coefficients de corrélation.

## a) Cuivre

t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hrz A0A11	Hrz A12	Hrz Bw
corrélacion							
Pluie		—	*	***	**	****	****
Pluiolessivats I	****		****	****	***	****	****
Pluiolessivats II	****	****		****	****	****	****
Troncs	****	****	****		***	****	****
Horizon A0A11	*	***	***	***		****	****
Horizon A12	—	—	—	—	—		**
Horizon Bw	—	—	—	—	*	****	

## b) Cadmium

t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hrz A0A11	Hrz A12	Hrz Bw
corrélacion							
Pluie		—	—	**	—	**	—
Pluiolessivats I	****		—	****	—	****	****
Pluiolessivats II	****	****		****	—	****	****
Troncs	—	**	**		**	***	****
Horizon A0A11	—	—	—			**	***
Horizon A12	***	**	**	*	—		***
Horizon Bw	—	—	—	—	—	—	

Tableaux 19a et 19b: Signification des coefficients de corrélation et des tests de t (t de Student) effectués sur les flux de a) Cu et b) Cd calculés à partir des solutions récoltées aux différents niveaux de l'écosystème de Champex. (Seuls les types de solutions avec suffisamment de prélèvements sont présentés).

Remarque: le triangle supérieur comprend les significations des probabilités du test t de Student, le triangle inférieur la signification des coefficients de corrélation.

## a) Cuivre

t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hrz A0A1	Hrz E	Hrz Bh	Hrz Bs
corrélacion								
Pluie		**	**	****	—	**	—	****
Pluiolessivats I	—		**	****	—	****	*	****
Pluiolessivats II	—	****		****	—	****	**	****
Troncs	—	***	***		***	***	*	*
Horizon A0A1	—	**	***	*		*	—	**
Horizon E	—	***	***	****	—		—	**
Horizon Bh	—	**	**	****	—	**		*
Horizon Bs	—	**	**	****	—	**	****	

## b) Cadmium

t-test	Pluie	Pluvio I	Pluvio II	Troncs	Hrz A0A1	Hrz E	Hrz Bh	Hrz Bs
corrélacion								
Pluie		—	—	****	**	**	***	***
Pluiolessivats I	****			***	*	*	**	*
Pluiolessivats II	****	****		***	**	****	**	***
Troncs	—	**	—		***	**	**	*
Horizon A0A1	***	****	****	*		—	—	—
Horizon E	****	****	****	*	—		—	**
Horizon Bh	****	****	****	****	—	****		—
Horizon Bs	*	***	***	—	—	****	***	

Remarques : a) r : coefficient de corrélation des moyennes prises 2 à 2.

Signification :  
 $2\alpha=0.1$  90% \*  
 $2\alpha=0.05$  95% \*\*  
 $2\alpha=0.01$  99% \*\*\*  
 $2\alpha=0.001$  99.9% \*\*\*\*

b) p : probabilité du test de Student sur les moyennes prises 2 à 2.

Probabilité d'erreur :  
 $2p>0.1$  — Ho : hypothèse d'égalité,  $m_1=m_2$   
 $0.05<2p<0.1$  \* H1 :  $m_1\neq m_2$





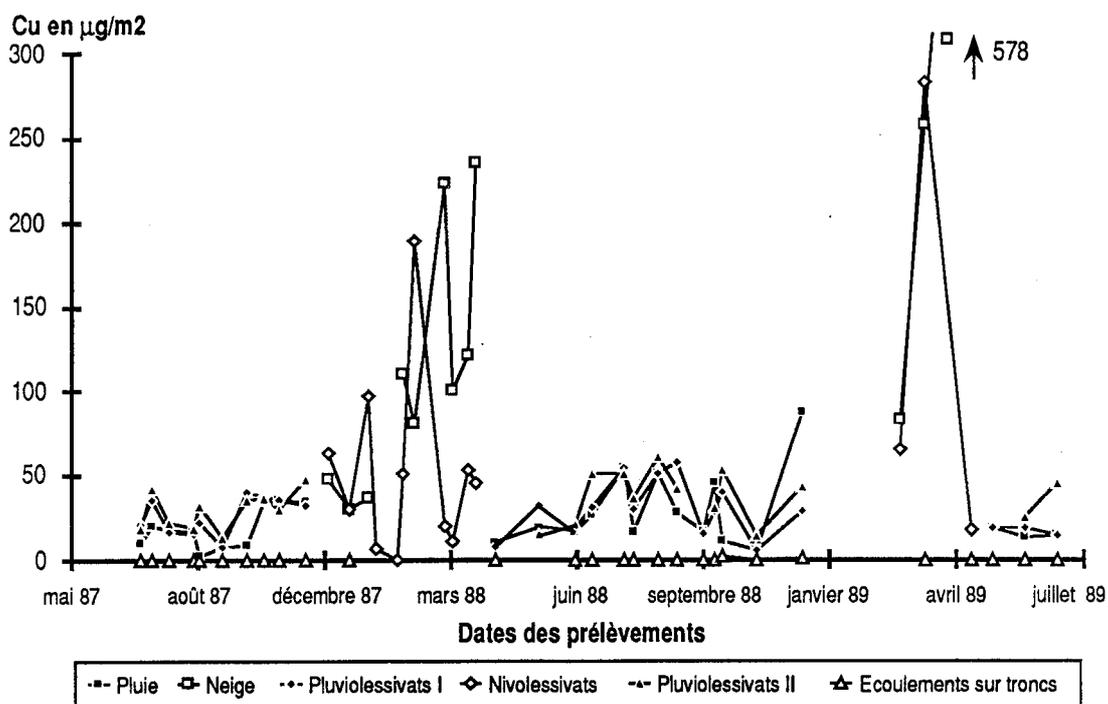


Figure 57a: évolution temporelle des apports en cuivre ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les pluies, pluviolessivats I et II, nivolessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

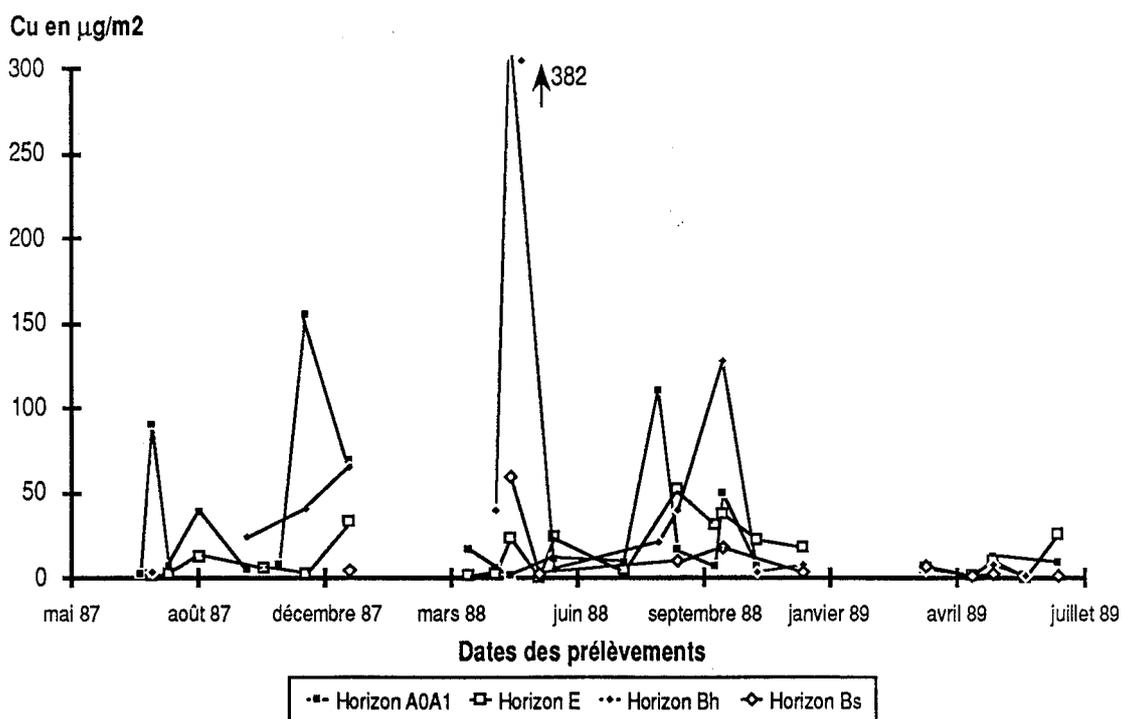


Figure 57b: évolution temporelle des exportations en cuivre ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

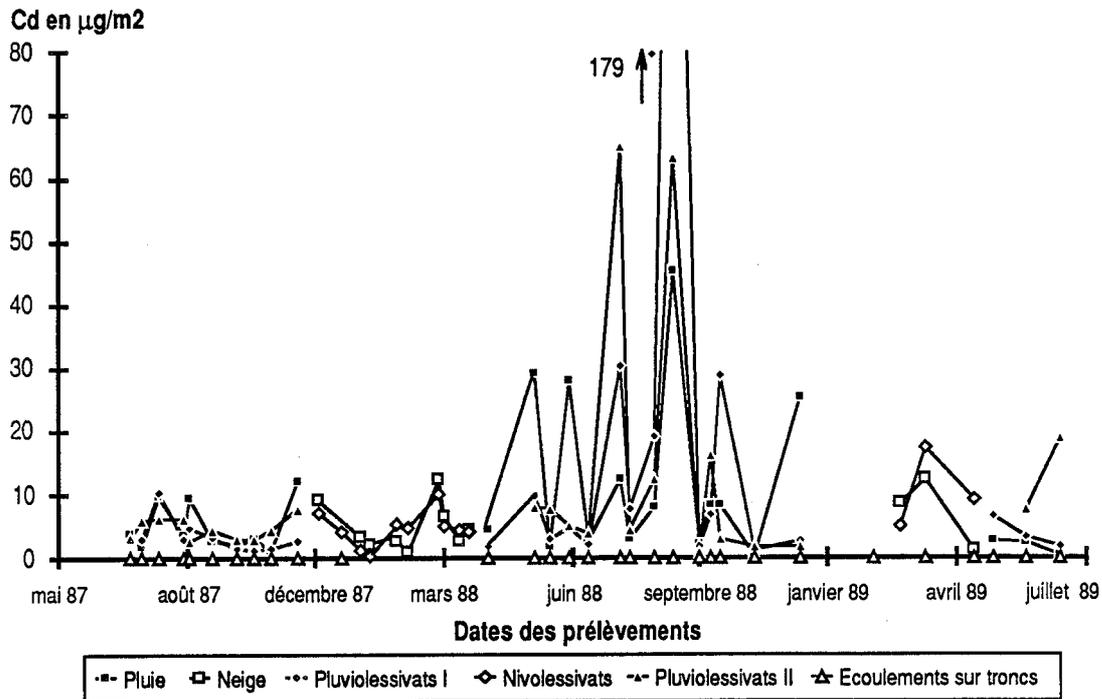


Figure 58a: évolution temporelle des apports en cadmium ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les pluies, pluviolessivats I et II, niveolessivats et écoulements le long des troncs, de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

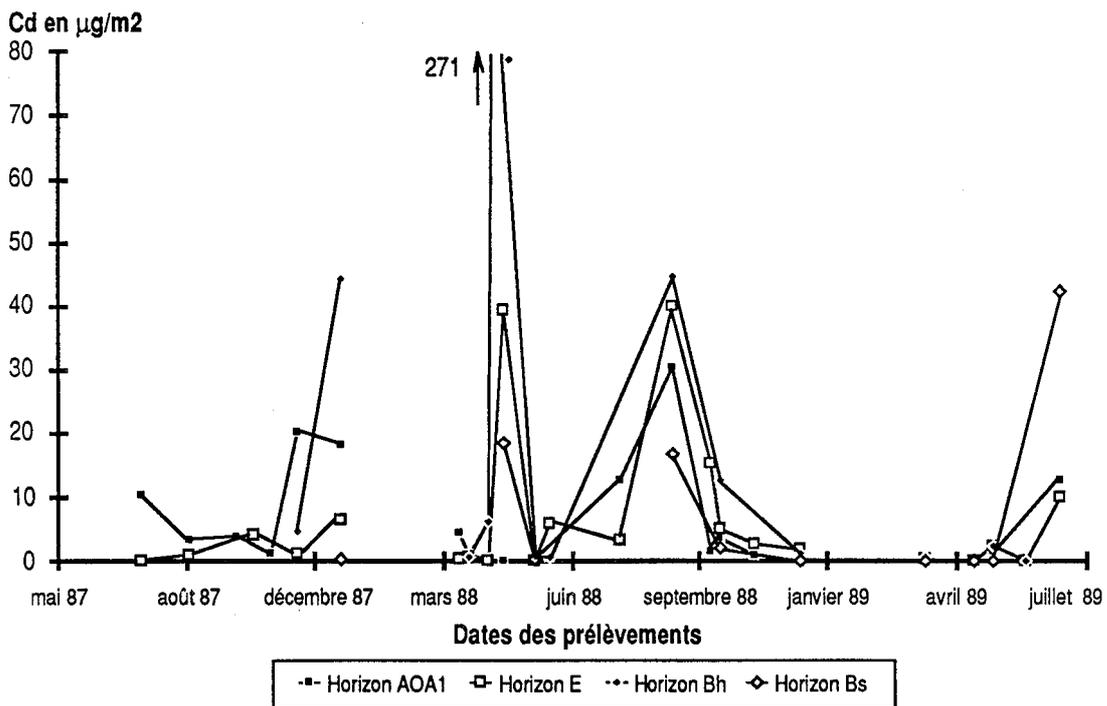


Figure 58b: évolution temporelle des exportations en cadmium ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) par les solutions de sol collectées sous les différents horizons du sol brun acide de l'écosystème de Champex, pour la période du 1/7/87 au 1/7/89.

### 3.3.2. ...pour la station de Champex (tableaux 21a et 21b).

La répartition des dépositions atmosphériques de cuivre et cadmium en zone ouverte présente de grandes variations saisonnières. Les apports par la neige sont surtout importants pour le cuivre pour lequel ils représentent 80% du total et sont le facteur décisif de la répartition saisonnière. Les niveolessivats jouent le même rôle dans les retombées sous forêt. Pour Cd les variations observées dans les apports par les précipitations sont atténuées dans les pluviolessivats. Constituant moins de 30% des apports, les retombées neigeuses ne jouent plus un rôle prépondérant.

Les chutes de litière apportent la majorité du cuivre avec plus de 60% du total des apports, tandis que ceux de Cd sont contrôlés à plus de 60% par les pluviolessivats. L'impact de la strate arborescente sur les quantités véhiculées par les pluviolessivats est prépondérant. Le couvert herbacé n'intervient de manière significative qu'en automne ou au printemps.

Cu et Cd diffèrent encore dans la dynamique de leurs exportations par les eaux gravitaires du sol: pour Cu, celles-ci représentent entre 2 et 3% des entrées sous forme liquide et solide dans le sol, contre 11 à 16% pour Cd. Les différences sont déjà observables sous l'horizon  $A_0A_1$  qui laisse passer entre 10 à 17% du total des apports en Cu contre 16 à 38% de ceux en Cd. Dans les deux cas, de grandes variations saisonnières sont observées dans les transferts au travers du profil puisqu'il n'existe aucun flux pendant la période hivernale alors que les apports neigeux sont maximaux.

On oppose finalement l'été où les quantités exportées diminuent régulièrement sous les 3 horizons supérieurs à l'automne et au printemps où l'horizon  $B_H$  fonctionne comme une source de cuivre. Ceci est également vrai pour Cd et la période 87/88 au cours de laquelle une fonte des neiges brutale a eu lieu. Quelque soit la saison, l'horizon  $B_S$  agit comme un piège en réduisant fortement les quantités exportées de cuivre. Pour le cadmium, la même observation est vraie pour la première année, tandis que la deuxième année, le sol semble laisser passer la totalité du flux sortant du  $A_0A_1$ . Dans ce cas, cet horizon apparaît donc comme l'unique barrière au transfert de Cd au travers du profil. Pour Cu et Cd, les exportations sous l'horizon  $A_0A_1$  sont proportionnelles aux apports sous forme soluble. On a donc une réponse immédiate du sol au signal des pluviolessivats.

### 3.3.3. ...et pour les deux stations

L'étude des concentrations n'avait pas toujours permis de comprendre les relations existant entre les compartiments des écosystèmes. L'intégration des volumes a montré que des phénomènes de dilution ou concentration intervenaient également. Elle a ainsi permis de mettre en évidence des réponses quantitatives des niveaux inférieurs aux apports par les niveaux sus-jacents, réponses non visibles avec les concentrations. Ceci est vrai pour Cu et Cd à Champex et Cu à St-Cierges. Globalement, le transfert d'un flux de polluant au travers des écosystèmes est rapide et la réponse à un apport est immédiate à l'échelle de l'épisode pluvieux.

Les deux stations présentent quelques différences quantitatives au niveau des apports atmosphériques et des exportations hors du sol. St-Cierges supporte une charge polluante plus importante, alors que le sol exporte moins de métal qu'à Champex. La végétation ne semble pas jouer de rôle fondamentalement différent dans les deux stations (pour Cd en général et pour les deux métaux quant aux retombées par les chutes de litière), sauf pour Cu pour lequel on observe à Champex une rétention par la végétation et à St-Cierges une mobilisation (dépôts secs, cycle interne). Mais c'est le schéma de transfert des métaux dans le sol qui oppose le plus les deux stations avec dans le podzol des alternances de migration et de rétention selon l'horizon et l'épisode pluvieux.

Tableaux 21a et 21b: Evaluation globale des apports et des exportations a) de Cu et b) de Cd par saison sur la station de Champex (en µg/m<sup>2</sup>).

a) Cuivre	Niveau de prélèvement	été	automne	hiver	printemps	Somme période 87/88	été	automne	hiver	printemps	Somme période 87/88
Apports en zone ouverte											
Total		75	190	672	308	1245	115	145	340	592	1191
Apports au sol sous forêt											
Retombées sèches et humides											
% strate arborescente 1 (pluvio+nivo)		86	87	100	101	95	100	100	100	85	100
% strate herbacée		14	13	0	0	5	0	0	0	15	0
Total 1		138	272	31	134	972	207	102	22	83	728
% strate arborescente 2 (trons)		0.5	0.3	0.0	0.3	0.2	0.3	4.5	0.3	0.5	0.8
Total 2		139	272	31	134	974	208	107	22	84	734
Retombées de litière											
% strate arborescente		100	69	100	100	85	100	79	100	100	92
% strate herbacée		0	31	0	0	15	0	21	0	0	8
Total		58	679	586	53	1376	185	566	586	136	1473
Total 1 liquide+solide		196	951	617	187	2348	392	669	608	219	2201
Total 2 liquide+solide		197	952	617	187	2350	393	673	608	220	2207
% liquide (total 2)		71	29	5	72	41	53	16	4	38	33
% solide (total 2)		29	71	95	28	59	47	84	96	62	67
Exportation par le sol											
horizon A0A1		139	238	16	18	411	135	63	6	22	226
horizon E		15	41	1	50	108	57	109	6	37	209
horizon Bh		3	131	0	427	561	61	139	5	9	214
horizon Bs		0	4	0	63	67	10	21	7	5	43
Exportations hors du profil		0	4	0	63	67	10	21	7	5	43
% exportations A0A1/entrées liquides (1)		100	88	53	14	42	65	62	27	27	31
% exportations A0A1/entrées totales (1)		71	25	3	10	18	34	9	1	10	10
% exportations hors profil/entrées liquides (1)		0	2	0	47	7	5	20	31	6	6
% exportations hors profil/entrées totales (1)		0	0	0	34	3	3	3	1	2	2

b) Cadmium	Niveau de prélèvement	Somme période 87/88					Somme période 88/89									
		été	automne	hiver	printemps	printemps	été	automne	hiver	printemps	printemps	été	automne	hiver	printemps	printemps
<b>Apports en zone ouverte</b>																
	Total	31	28	35	70	164	71	44	21	7	144					
<b>Apports au sol sous forêt</b>																
	Retombées sèches et humides															
	% strate arborescente 1 (pluvio+nivo)	97	70	100	92	90	100	100	100	67	100					
	% strate herbacée	3	30	0	8	10	0	0	0	33	0					
	Total 1	28	26	31	28	114	238	39	22	31	320					
	% strate arborescente 2 (troncs)	0.3	0.3	0.0	0.2	0.2	0.1	0.7	0.0	0.1	0.2					
	Total 2	29	26	31	28	115	238	40	22	31	321					
<b>Retombées de litière</b>																
	% strate arborescente	100	82	100	100	93	100	92	100	100	97					
	% strate herbacée	0	18	0	0	7	0	8	0	0	3					
	Total	2	20	26	2	50	3	18	26	6	53					
	Total 1 liquide+solide	30	46	57	30	164	241	58	48	37	374					
	Total 2 liquide+solide	31	46	57	30	164	241	58	48	37	374					
	% liquide (total 2)	93	58	54	93	70	99	68	46	84	86					
	% solide (total 2)	7	42	46	7	30	1	32	54	16	14					
<b>Exportation par le sol</b>																
	horizon A0A1	14	44	4	2	64	43	6	1	14	64					
	horizon E	1	12	0	46	60	43	25	0	13	81					
	horizon Bh	0	49	0	279	328	45	14	1	2	62					
	horizon Bs	0	0	0	19	19	17	2	0	43	62					
	Exportations hors du profil	0	0	0	19	19	17	2	0	43	62					
	% exportations A0A1/entrées liquides (1)	47	165	14	7	56	18	15	2	46	20					
	% exportations A0A1/entrées totales (1)	44	86	8	6	37	18	10	1	34	16					
	% exportations hors profil/entrées liquides (1)	0	1	0	67	17	7	6	1	137	19					
	% exportations hors profil/entrées totales (1)	0	1	0	62	12	7	4	0	115	17					

## 4. Essai de calcul d'un bilan de matière.

### 4.1. Présentation du modèle

Théoriquement, le bilan de matière permet d'évaluer de manière globale, et à l'échelle de l'année, les flux de métaux sous leur diverses formes, entre les différents compartiments de l'écosystème. Il est ainsi possible d'approcher le cycle du métal à l'échelle de la parcelle. Or, l'étude des flux telle que nous l'avons présentée à partir des données mesurées, ne permet pas d'évaluer tous les transferts au travers de l'écosystème. En particulier on n'a pas accès au fonctionnement interne de la végétation, et il n'est pas possible de mesurer la capacité réelle de la végétation à "capter les métaux".

Il était donc intéressant d'appliquer à nos stations le modèle descriptif de fonctionnement d'un écosystème établi par MAYER (1981) à partir des mesures effectuées dans le Solling (RFA), et permettant la déduction des termes techniquement non quantifiables.

Le projet M<sup>2</sup>FASOL dont la partie qui concerne St-Cierges a été menée par GLENCK (1990), a permis de reprendre et d'adapter ce modèle à notre cas. Les calculs prennent en compte les paramètres mesurés (présentés et discutés précédemment) et une série d'hypothèses permettant l'estimation des termes manquants (en annexe un schéma global du modèle ainsi que les définitions et calculs des termes du bilan).

Malheureusement les résultats obtenus ne donnent que des informations relativement restreintes, principalement en raison des hypothèses de travail plus ou moins bien ajustées pour nos stations. C'est pourquoi, nous nous limiterons ici à quelques conclusions générales. La description du modèle et son application sont consignées en annexe 9.

Deux paramètres synthétiques permettent plus particulièrement de nous renseigner sur le fonctionnement global des deux écosystèmes. Ils sont définis à partir des termes suivants:

- PSF = Précipitation sous le couvert végétal,
- CLS = Chute de litière,
- AAT = Apports atmosphériques totaux sur l'écosystème (dépôts secs et humides),
- W = Dépôt humide total supposé égal aux précipitations hors-couvert,
- IS = PSF + CLS

Ces paramètres sont:

a- l'enrichissement relatif de la pluie au cours de son transit à travers le couvert végétal. On définit ainsi:

$$\Delta C = PSF - W = -\Delta F$$

b- la "mobilité" du métal dans la couronne, c'est-à-dire la réponse de l'écosystème à un apport par les précipitations AAT. On a alors :

$$Q = AAT / (PSF + CLS) = AAT / IS$$

avec :  $Q < 1$  : le métal est lixivié ou mobilisé à partir de la couronne

$Q \approx 1$  : très peu d'interactions entre le métal et la couronne ou compensation entre fixation et lixiviation.

$Q > 1$  : le métal est fixé dans la couronne

### 4.2. Evaluation des bilans de Cu et Cd sur les deux années de mesure.

Les résultats obtenus à partir du modèle ci-dessus sont présentés dans le tableau 1 et synthétisés dans les figures 2 (St-Cierges) et 3 (Champex) de l'annexe 9 et le tableau 22 ci-dessous.

### 4.3. Synthèse et conclusion.

Globalement, il apparaît pour les deux stations et pour les deux métaux une accumulation dans l'écosystème. Les quantités interceptées par la végétation (dépôts secs) constituent un apport non négligeable de métaux aux écosystèmes. Ceci est particulièrement net pour le cuivre. Parallèlement à l'appauvrissement en Cu et Cd des houppiers, l'incorporation racinaire et la translocation des métaux dans la biomasse vers les parties aériennes mettent en évidence

Tableau 22: paramètres synthétiques permettant la caractérisation globale du fonctionnement des deux écosystèmes.

	ST-CIERGES		CHAMPEX	
	Cuivre	Cadmium	Cuivre	Cadmium
$\Delta C$ Enrichissement relatif de la pluie	0.56 +	0.03 +	-0.37 -	0.09 +
$Q$ Devenir du métal dans la couronne	0.6 lixiviation	0.6 lixiviation	1.3 fixation	0.5 lixiviation

un recyclage efficace de Cu et surtout de Cd par la végétation. Le cuivre à Champex constitue une exception, puisque le houppier, et donc avec lui la végétation toute entière, accumule le cuivre. Malgré tout, le sol reste le siège principal du stockage des métaux et a donc fonctionné ces deux années comme un puits à métaux. Rappelons que le siège de cette accumulation se situe plus précisément dans la couche humifère pour le sol brun acide (résultat des flux), tandis que dans le podzol, l'immobilisation des métaux s'effectue en deux temps (couche humifère puis horizons spodiques).

## **Chapitre III: Discussions générales sur l'estimation des flux**

### **1. Discussion méthodologique**

#### **1.1. La technique lysimétrique**

Des techniques employées pour la collecte de solutions, la lysimétrie est celle qui peut le plus prêter à discussion. Bien qu'elle constitue le meilleur compromis (voir chapitre I de cette partie), il est important de fixer les limites de la technique que nous avons utilisé.

RADULOVICH et SOLLINS (1987) ont mis en évidence le faible "rendement de capture" des lysimètres ouverts en général. Il est donc possible que le type de calcul effectué pour le calcul des flux sous-estime les transferts d'eau et d'éléments, en particulier au niveau des horizons profonds. De nombreux auteurs évaluent le flux d'eau sortant du sol par calcul du drainage à partir des précipitations et de l'ETP (DAMBRINE et PREVOSTO, 1988; NYS, 1987). Il apparaît que les erreurs introduites par les calculs classiques, surtout dans le cas d'un écosystème forestier, n'améliorent pas la précision du calcul des flux (FORSTER, IFNP communication personnelle) à moins de développer un modèle spécifique de la station étudiée. Cette démarche a été choisie par l'IFNP pour des stations forestières expérimentales. Le modèle développé a été adapté à la station de St-Cierges (station proche par ses caractéristiques climatiques, pédologiques et phytosociologiques des stations étudiées à l'IFNP) et a permis de montrer que le déficit de drainage observé n'était pas imputable au système lysimétrique employé.

Les résultats obtenus par cette technique présentent une grande hétérogénéité spatiale et temporelle. Celle-ci est fonction de la profondeur de l'horizon considéré, de l'anisotropie du sol, de l'importance et de la nature de l'épisode pluvieux:

- Les variations de volumes observées au cours du temps sont en premier lieu dépendantes des quantités apportées par les précipitations. Mais pour des pluies de même importance, le facteur intensité est déterminant (voir l'événement du 29/9/87, à St-Cierges).

- Malgré le regroupement sur une surface restreinte de tous les dispositifs lysimétriques (contrainte liée au creusement préalable d'une fosse), on observe, pour un épisode pluvieux donné, une variabilité des volumes récoltés. Celle-ci peut s'interpréter comme le résultat de l'hétérogénéité spatiale du sol ainsi que celui de l'hétérogénéité quantitative des retombées arrivant au niveau du sol (pluiolessivats, écoulement le long des troncs, chute de litière).

On peut regretter ici de ne pas posséder plus de résultats sur les répétitions au niveau des horizons profonds du sol brun acide en particulier. Ce manque de donnée empêche d'appréhender correctement le transfert sol/roche-mère/aquifère et d'évaluer l'hétérogénéité spatiale à cette profondeur.

- Des variations relatives au cours du temps des volumes collectés entre deux lysimètres sont également mises en évidence. Or il a été démontré (ARANYOSSI, 1978) que le transfert de l'eau et de ses solutés était largement influencé par l'anisotropie du terrain. Le volume drainé peut ainsi être plus important ou au contraire plus restreint que le volume théorique. Il existe donc des écoulements préférentiels influençant à la fois les quantités et la qualité des solutions récoltées. Ces écoulements, changeant au cours du temps, peuvent expliquer l'arrêt du fonctionnement ou la mise en route soudaine d'un lysimètre ainsi que les variations relatives de volume. Ceci a des conséquences sur la validité des bilans calculés à partir d'une hypothèse d'homogénéité et d'écoulement régulier (hypothèse de JORDAN, 1968). En effet, cette hypothèse simplificatrice n'est vraie que si le nombre de lysimètres est suffisamment grand pour minimiser le facteur variabilité spatiale. A contrario, d'après DAVID et GERTNER (1987), le lysimètre (à plaque et sous tension) n'est pas, dans la plupart des cas, le facteur principal à l'origine des variations de concentration en éléments majeurs; le pourcentage de variabilité imputable au lysimètre étant plus ou moins élevé selon l'élément considéré.

Les principaux inconvénients apparaissent donc liés aux difficultés de définition des volumes de sol drainés et des quantités récoltées, ainsi qu'au nombre restreint de lysimètres qui limite la représentativité des résultats. En effet, il apparaît que quatre répétitions, nombre supérieur à ce qui est préconisé (RADULOVICH et SOLLINS, 1987), est un nombre minimal. Or, les horizons profonds ne permettaient pas la plupart du temps la récolte de solution pour tous les lysimètres à la fois, dans ce cas les répétitions n'étaient plus assurées. D'autre part, l'étude de sols très caillouteux et très variables spatialement comme le podzol, demanderait pour

atteindre le nombre de 4 (ou plus) répétitions, une installation irréalisable dans les conditions du milieu.

Finalement les avantages majeurs de l'utilisation d'une telle technique sont: une limitation des contaminations, la facilité de mise en place et une maintenance réduite permettant néanmoins le suivi en continu de la composition de la solution du sol. Moyennant quelques hypothèses (écoulement régulier), il est possible de calculer des bilans. La multiplication des points de prélèvements sous certains horizons (en particulier sous l'horizon  $A_0A_{11}$  du sol brun acide) permet d'évaluer ponctuellement la variabilité spatiale.

D'autre part, le système ouvert permet de prendre en compte l'influence de la rhizosphère sur la quantité (qui est réduite par rapport à des lysimètres de type fermé) et la qualité de la solution du sol. On s'affranchit également des évolutions du chimisme de la solution du sol et en particulier d'une augmentation de la nitrification consécutive au sectionnement des racines lors de la pose des lysimètres. En effet, bien que RASMUSSEN (1986) considère la nitrification induite comme négligeable dans les sols acides, et que les systèmes fermés aient été employés avec succès en Suède (BERGKVIST, 1987a et b), BONNE (1981) a mis en évidence sur deux ans des variations des teneurs en éléments majeurs, liées à cette technique.

### 1.2. Représentativité des stations du point de vue hydrique

Les deux années étudiées recourent trois années climatologiques. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, 1989 a été une année particulièrement sèche. Les deux années précédentes ont été plutôt pluvieuses avec une répartition des précipitations peu habituelle comparée à la moyenne sur 60 ans, mais dont l'occurrence n'est certainement pas négligeable. En Valais, l'extrême variabilité inter-annuelle des précipitations (PRIMAULT et CALZEFLIS, 1966) réduit la représentativité de la période étudiée. A St-Cierges, la mise en évidence d'un micro-climat plus sec à l'endroit de la station, limite les possibilités d'extension des conclusions puisque les apports totaux étaient partiellement fonction de la pluviométrie. En conséquence, les résultats obtenus ne valent que pour les deux années étudiées: l'utilisation de ces résultats comme moyennes annuelles serait excessive (PARKER, 1983).

Comme pour le sol, il existe une certaine variabilité entre les collecteurs d'un même niveau. Elle est cependant moins importante et plus constante dans le temps que celle mise en évidence entre les lysimètres; de plus, elle est aisément explicable par la structure de la canopée. Sur ce point, on n'observe pas de différence entre St-Cierges et Champex.

La répartition des apports au sol entre les pluviolessivats (égouttement) et les écoulements le long des troncs différencie les deux stations étudiées. Les écoulements sur les troncs des résineux sont habituellement considérés comme négligeables: la majorité des auteurs s'accordent pour considérer 3% des apports comme un maximum (AUSSENAC, 1968; NIHLGARD, 1970). A Champex les écoulements sont effectivement négligeables quelque soit l'espèce considérée; à St-Cierges, par contre, la proportion atteint chaque année 10% des apports au sol. Ce pourcentage est plus proche de celui calculé pour les feuillus et en particulier le hêtre (AUSSENAC, 1968; NIHLGARD, 1970; EATON et al, 1973; CRABTREE et TRUDGILL, 1985). Or, les variations de ce pourcentage sont principalement dues à la structure du houppier et l'implantation des branches: il semble que la densité élevée du peuplement, ayant pour conséquence l'augmentation du nombre de troncs par unité de surface, la modification du port naturel de l'épicéa et la réduction du houppier, augmente la proportion des écoulements le long des troncs. Ceci est d'autant plus important que, concentrés sur une petite surface au pied des arbres, ces derniers ont une influence non négligeable sur la dynamique des éléments et peuvent même dans certains cas constituer un système indépendant d'alimentation des aquifères (CRABTREE et TRUDGILL, 1985).

## 2. Discussion des résultats

### 2.1. Les concentrations

Les apports au sol directs et indirects sont divisés en deux compartiments qui sont: les retombées sous forme liquide (pluie, pluviolessivats, écoulements le long des troncs) et les retombées sous forme solide constituées par les chutes de litière.

Les concentrations de Cu et Cd dans les pluies incidentes et les pluviolessivats, sont en moyenne plus élevées à St-Cierges qu'à Champex. Dans les deux cas, elles sont légèrement inférieures pour Cu et coïncident pour Cd, à la plupart des concentrations mesurées par de nombreux auteurs (LINDBERG et HARRISS, 1981; HÖFKEN et al, 1981; TRÜBY et ZÖTTL, 1984; SCHULTZ, 1985; SCHULTZ et al, 1986; BÜTTNER et al, 1986) dans les précipitations

globales récoltées sous forme humide. Seules, les valeurs proposées par HEINRICHS et MAYER (1977, 1982) dans le Solling (RFA) et BRETCHER et al (1986) dans l'état de Hesse (RFA) sont largement supérieures. Globalement et pour Cu et Cd, les teneurs des deux stations sont inférieures aux valeurs proposées par GALLOWAY et al (1982) pour une zone rurale, mais plus élevées que celle citée par ce même auteur pour une zone retirée. Cela confirme l'hypothèse de départ qui postulait que nous travaillions sur des stations peu soumises à la pollution diffuse.

Les écoulements le long des troncs récoltés sur les deux stations ont un pH bas et des concentrations moyennes très élevées en Cu et Cd ainsi qu'en éléments majeurs. Le fait a été mis en évidence très tôt pour les éléments majeurs (CARLISLE et al, 1967; EATON et al, 1973; NICHOLSON et al, 1980) puis pour les éléments traces (MAYER, 1981; GLATZEL et al, 1983; CRABTREE et TRUDGILL, 1985) aussi bien dans les écosystèmes feuillus que résineux. Leur rôle est également bien connu dans l'acidification du sol au niveau de la zone d'infiltration (GLAVAC et al, 1985). Selon EATON et al (1973), la composition chimique des écoulements sur feuillus serait principalement due au houppier, tandis que la contribution de l'écorce serait peu importante et dans tous les cas modifiée par les apports des micro-organismes présents sur le tronc. Il s'agit certainement d'un facteur important à Champex étant donné la forte proportion de lichens, connus pour libérer des acides lichéniques (HOFFMAN et al, 1980a et b). Et, bien que MAC COLL (1970) considère ces solutions comme une version concentrée des pluviollessivats (ce qui est vrai à St-Cierges avec des rapports de concentrations d'environ 2), à Champex, les rapports de concentrations entre pluviollessivats et écoulements le long des troncs varient selon les éléments considérés de 1.5 à 10. Ces variations peuvent être dues à des temps variables de résidence de l'eau sur les surfaces végétales (OLSON et al, 1981).

Le suivi saisonnier des concentrations met en évidence des évolutions parallèles des concentrations en cadmium dans les pluies incidentes, les pluviollessivats et les écoulements le long des troncs. Ceci, ajouté aux faibles différences entre les précipitations et les pluviollessivats, permet de dire, contrairement à BERGKVIST (1987a), que les teneurs en ce métal sont assez peu influencées par la végétation (excepté les écoulements le long des troncs). Le cuivre s'oppose en cela au cadmium puisque la végétation joue un rôle prépondérant par augmentation systématique des concentrations en Cu lors de la traversée du couvert végétal par les solutions, ce qui s'apparente aux résultats de BERGKVIST (1987a). Ces différences doivent être attribuées aux dépôts secs (GLENCK, 1990), ou à des processus internes à la végétation (recyclage efficace du cuivre).

Les chutes de litière de St-Cierges et Champex se différencient d'une part par des teneurs plus élevées à St-Cierges qu'à Champex, et d'autre part par des différences de concentrations entre aiguilles et rameaux moins importantes à Champex. Ceci peut être rapproché des concentrations moyennes des retombées humides également plus élevées à St-Cierges. Le type de végétation ne semble pas intervenir puisque les différences de teneurs mesurées entre les espèces végétales de Champex (deuxième partie) ne sont pas significatives. Dans les deux stations, les valeurs se situent dans la gamme des concentrations mesurées par SCHULTZ (1987) en divers points de RFA, lequel met également en évidence des différences entre aiguilles et rameaux. Les valeurs en Cu et Cd des chutes de litières sont toujours inférieures à celles de la litière proprement dite (VAN HOOK et al, 1977; SCHULTZ, 1987).

Le passage de la phyllosphère à la pédosphère constitue à l'évidence une zone de profond changement dans le chimisme et l'évolution saisonnière des solutions. Le sol, et principalement la couche humifère, va intégrer les différents apports et transmettre la résultante dans la solution du sol. Ceci se concrétise par des augmentations importantes et significatives des concentrations dans les solutions de sol comparativement aux apports au sol. Cela est vrai si l'on excepte les niveollessivats dont les concentrations à St-Cierges sont élevées mais qui ne représentent qu'une petite partie des précipitations et les écoulements le long des troncs, peu importants et localisés autour des troncs.

Dans les sols, les concentrations des solutions sont du même ordre de grandeur à St-Cierges et à Champex, mais il est difficile d'établir une comparaison avec d'autres auteurs d'une part à cause des caractéristiques toujours différentes des sols étudiés, d'autre part à cause des systèmes de prélèvement collectant des eaux de nature différente car plus ou moins liées à la matrice (VEDY et BRUCKERT, 1979; KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1984). Il faut enfin garder à l'esprit lors de toute comparaison, l'importance de la variabilité inter-répétitions (déjà montrée pour les volumes et encore valable pour les concentrations). Moyennant ces précautions d'interprétation, on peut remarquer que les concentrations mesurées dans les eaux gravitaires du sol brun acide sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans

un sol brun acide sous pessière par TRÜBY et ZÖTTL (1984), tandis que celles de Champex sont proches des valeurs trouvées par TYLER (1981) et BERGKVIST (1987a et b) dans l'horizon B d'un podzol sous épicéas. Dans les deux cas, les profils moyens des concentrations dans les solutions de sol concordent avec ceux observés par BERGKVIST (1987a). Ces valeurs constituent des minima puisqu'elles sont inférieures à celles rapportées par HEINRICHS et MAYER (1977, 1982), SCHULTZ et al (1986) et RASMUSSEN (1986), mais le mode de prélèvement de la solution du sol, différent selon les auteurs, influe sur la qualité des concentrations (RASMUSSEN, 1986). Ainsi, des mesures de concentrations en Cu et Cd effectuées dans les solutions de sol centrifugées ont montré une augmentation des concentrations en Cu et Cd par rapport aux concentrations dans les eaux gravitaires, valeurs qui se rapprochent des teneurs trouvées par les auteurs dernièrement cités.

Dans le sol, on observe 4 cas de figure relatifs aux 2 métaux et aux deux sols, que nous allons détailler séparément et tenter d'expliquer. Nous sommes aidés en cela par les résultats obtenus sur des solutions de centrifugation des différents horizons des deux sols pour quelques uns des épisodes pluvieux étudiés.

Le cadmium dans les solutions de sol de l'horizon  $A_0A_{11}$  du sol brun acide suit les variations saisonnières des concentrations des pluviollessivats. Il semble donc que dans ce cas, ces apports soient le facteur prépondérant des modifications de concentrations de Cd. La prise en compte d'autres facteurs tels que les teneurs en carbone organique, le pH etc... ne permet pas de mieux expliquer ces variations de concentrations. Bien qu'il ne soit pas possible de mettre en évidence des évolutions temporelles pour les autres horizons, on observe à l'instar de BÜTTNER et al (1986), que pour les épisodes ayant permis la récolte d'eaux gravitaires sous différents horizons, les teneurs des solutions de profondeur sont plus ou moins équivalentes à celles mesurées sous l'horizon de surface. Le fonctionnement interne du sol brun acide n'intervient donc pas de manière marquée dans la dynamique du cadmium. Par contre les variations de concentrations en Cd dans les solutions extraites par centrifugation semblent pouvoir être principalement expliquées par le pH avec lequel on obtient une très bonne corrélation, d'autant meilleure que l'on se situe à  $\text{pH} < 4.5$  qui constitue le seuil critique dans le changement de solubilité de Cd (BERGKVIST, 1987b; TYLER et al, 1987).

Les variations de concentration en cuivre dans ces solutions de sol ne sont pas corrélées aux apports. Par contre, la courbe de variation suit des fluctuations régulières que l'on peut relier à la température extérieure (bien que les courbes soient décalées on a une corrélation avec:  $r = -0.540^{***}$  et  $0.01 < 2\alpha < 0.001$ ). Or, d'après TYLER (1981) une augmentation de la température associée à une humidité élevée favorise la synthèse de composés organiques solubles complexants et la réduction des composés ferriques susceptibles de favoriser la mise en solution de cuivre. Dans notre cas, on observerait le phénomène inverse puisque les pics de concentration maximale apparaissent en hiver. On peut penser que l'humidité associée à une baisse de pH serait alors le facteur principal qui conduirait à une lixiviation des métaux de la litière d'automne. Ceci est appuyé par le fait que si l'on évalue la relation [Cu]-pH et COT, il apparaît que les concentrations en Cu dans les eaux gravitaires sont principalement corrélées au pH et au carbone organique tandis que dans les eaux de centrifugation (dans lesquelles les teneurs sont également plus élevées), le facteur déterminant est le carbone. La diminution et l'amortissement saisonnier des concentrations le long du profil sont similaires à ceux observés par BÜTTNER et al (1986).

Dans le podzol, Cu et Cd suivent des évolutions simultanées et de grandes amplitudes. On observe un transfert sur 3-4 mois de flux de concentrations élevées de Cd de l'horizon  $A_0A_1$  et allant en s'amortissant jusqu'au  $B_s$  où l'on atteint un bruit de fond. Pour le Cu le même phénomène est observé mais moins accentué. Les pluviollessivats semblent expliquer partiellement les concentrations en cadmium des solutions de sol de l'horizon de surface. Mais les teneurs en cuivre ne peuvent pas être expliquées de la même manière, et il semble que, comme dans le cas du sol brun acide, celles-ci soient contrôlées par des facteurs climatiques et/ou biologiques (outre les concentrations des pluviollessivats, ce phénomène peut également être incriminé dans les variations de concentration en Cd), se traduisant par des pics brutaux de concentration.

Notons que les différences entre eaux gravitaires et solutions de centrifugation seraient imputables au degré de liaison différent de l'eau du sol à la matrice qui met en évidence un équilibre différent des solutions. Selon ZABOWSKI et UGOLINI (1990), les premières seraient plutôt adaptées aux études pédogénétiques tandis que les secondes seraient plus adéquates pour les études relatives à la nutrition des plantes. Ces deux aspects doivent être pris considération lors d'une étude sur les métaux lourds. C'est pourquoi l'approche de la solution

du sol par centrifugation ou une technique similaire devrait permettre d'approfondir l'aspect adsorption racinaire des métaux lourds.

Globalement, les valeurs mesurées dans les différents compartiments permettent de définir les deux écosystèmes comme peu pollués. St-Cierges semble supporter une charge polluante plus élevée que Champex. Il est possible d'expliquer cet état par la situation géographique de la station: le Plateau vaudois constitue un lieu d'accumulation des pollutions émises sur place, en particulier en automne et hiver (FUHRER, 1986). La modification globale plus ou moins prononcée des concentrations en Cu et Cd de la pluie incidente aux solutions de sol collectées sous les horizons organiques permet d'évaluer l'impact de la végétation dans les transferts de métaux lourds. Cette modification est moins marquée à Champex. Il est important de noter que, malgré le profond changement que constitue la couche humifère pour la solution du sol, celle-ci répond directement aux apports sous forme liquide.

## 2.2. Les flux et les bilans de matière

Les flux font intervenir les deux paramètres traités ci-dessus. Les résultats confirment et complètent ceux obtenus par l'étude des concentrations.

Dans les flux, nous avons vu que seuls les dépôts humides étaient pris en compte par le fait même de la technique de prélèvement.

Les apports atmosphériques sur les deux écosystèmes sont sensiblement différents: les quantités de Cu apportées sont plus importantes à Champex, tandis que le phénomène est inversé pour Cd. Néanmoins, passé le couvert végétal, les quantités de cuivre atteignant le sol sous forme solide ou liquide deviennent plus importantes à St-Cierges et celles de cadmium équivalentes sur les deux stations. D'autre part, les apports au sol sont principalement dûs pour les deux stations aux pluviollessivats pour Cd, et aux chutes de litière pour Cu. Ceci a des conséquences sur la rapidité de transfert de Cu et Cd dans le sol, puisque l'apport au sol sous forme liquide favorise une migration immédiate de Cd, tandis que le cuivre ne sera libéré que lors de la décomposition de la matière organique.

La principale différence entre nos résultats et ceux de SCHULTZ (1987) réside dans le pourcentage attribué aux écoulements le long des troncs d'épicéas comptabilisés comme nuls par cet auteur. Mais globalement ces résultats sont très proches de ceux de BERGKVIST (1987a et b) en Suède et légèrement inférieurs à ceux de SCHULTZ (1985, 1987) et SCHULTZ et al (1986) dans diverses zones forestières de RFA. Les quantités évaluées pour le Solling avant 1980 (MAYER et ULRICH, 1980; Mayer et LINDBERG, 1985), pour la Forêt Noire (TRÜBY et ZÖTTL, 1984), ainsi que pour des régions proches de centres industriels de RFA (VALENTA et NGUYEN, 1986) sont largement supérieures aux valeurs précédentes. Il ressort donc, ainsi qu'on l'a déjà vu avec les concentrations, que nos deux stations se situent dans des régions à faibles taux de pollution. Les exportations faibles (Champex), voire nulles (St-Cierges) de métaux hors du profil sont dans tous les cas inférieures aux valeurs les plus basses rencontrées dans la littérature (BERGKVIST, 1987a et b; BERGKVIST et al, 1989), mettant en évidence un phénomène d'accumulation plus marqué pour Cu que pour Cd dans le sol. Dans le podzol, cependant, des phases de relargage de métaux interviennent épisodiquement, soit à l'occasion d'apports importants par les pluviollessivats, soit au moment de la fonte des neiges. C'est pendant cette courte période que le fonctionnement global du sol est le plus modifié, puisque les horizons d'accumulation ( $B_h$  et  $B_s$ ) fonctionnent temporairement comme des sources de métaux: il est fort probable que la thèse de JORDAN (1966) concernant la dynamique des majeurs dans un podzol en régime saturé (comme c'est le cas lors d'une fonte des neiges brutale) puisse expliquer celle de Cu et Cd. D'autre part, BUURMAN (1987) a montré que l'acidification du milieu favorisait la libération et la migration hors du profil des sesquioxydes présents dans les horizons spodiques. Il est possible que ce processus soit également à l'origine de la libération de Cu et Cd observée ponctuellement. Notons enfin que comme à Champex, des flux de cadmium plus importants sous l'horizon B que sous le A ont été constatés par BERGKVIST et al (1989) dans un podzol suédois. C'est ici qu'apparaît donc une des fragilités de ce sol qui pendant certaines périodes, et en particulier à la fonte des neiges, ne "filtre" plus les solutions migrant vers les aquifères.

Tel qu'ils ont été adaptés à nos stations, les bilans de matière établis suivant le modèle de MAYER (1981) permettent de tirer des informations sur le rôle de la végétation dans le cycle des métaux: ils mettent en évidence un recyclage important de Cu et Cd par cette dernière. Ils montrent l'importance des interceptions par la végétation dans les apports à l'écosystème. Il apparaît cependant des difficultés d'interprétation, principalement dues à la nécessité de faire de nombreuses estimations. La principale difficulté réside dans le calcul des apports réels au

couvert végétal, qui dépendent d'une part des hypothèses formulées pour le Solling -qui ne correspondent peut-être pas exactement à notre cas- et d'autre part des retombées "humides", qui, selon le type de collecteur utilisé ne comprennent pas la même proportion des métaux totaux arrivant sur le couvert. En ce qui concerne les hypothèses, il est probable en particulier que les dissolutions/désorptions de matière sur la surface foliaire (DD) et la lixiviation de la biomasse foliaire (LF) ne sont pas nuls. Si ces deux facteurs ont des valeurs  $> 0$ , alors l'importance de la végétation dans le recyclage des métaux diminue d'autant.

Le problème des collecteurs est mis en évidence par la comparaison de nos résultats avec ceux de GLENCK (1990) qui a utilisé les systèmes "Bergerhoff" et "wet and dry sampler". Toutes choses étant égales par ailleurs (le reste des calculs est basé sur les résultats de notre étude), on observe avec ces collecteurs des apports très supérieurs aux nôtres, pour la période de juin 1988 à juin 1989. Dans ce cas, les retombées sèches contribuent pour une part non négligeable aux apports totaux, mais de l'avis de l'auteur, posent un problème de définition encore insoluble. Si les mesures de GLENCK sur-estiment les apports en empêchant toute remise en suspension des particules déposées (phénomène intervenant normalement sur les surfaces végétales), les nôtres les sous-estiment (appareil moins "efficace" que la végétation ou le sol). Il soulève également le problème de l'échantillonnage des pluies prélevées à une certaine distance de la station et ne reflétant pas toujours fidèlement les apports sur la petite partie étudiée de la forêt. C'est finalement le bilan à l'échelle parcellaire qui doit être remis en cause, et devrait être établi à plus grande échelle, le bassin versant par exemple. A Champex, la topographie est certainement responsable des quantités de Cu plus élevées mesurées hors forêt, surtout en période hivernale.

### 3. Synthèse et comparaison entre les flux et les stocks.

Après avoir étudié en détail les concentrations, les flux et leurs variations, il convient de replacer ces résultats dans le contexte de l'écosystème et de les comparer aux quantités déjà immobilisées dans la végétation et le sol. Les figures 58 et 59 visualisent les proportions respectives des différents compartiments stocks et flux pour les deux stations. Globalement, les flux sont largement moins élevés que les quantités présentes dans la végétation et surtout le sol. Puisque les stocks de métaux sont moins importants dans le podzol, le rapport flux/stocks est plus élevé à Champex. Par contre, si l'on considère seulement la couche humifère, les flux entrants ne sont plus négligeables et atteignent resp. 6.8% et 1.7% des stocks de Cd et Cu à St-Cierges, tandis qu'à Champex ils tombent à moins de 1% grâce à l'épaisseur plus importante des horizons  $A_0$  et  $A_1$ . Cela donne pour St-Cierges des accumulations annuelles correspondant à 4 et 1.5% des stocks de Cd et Cu, auxquelles il faut cependant soustraire la part ponctionnée par les racines présentes à ce niveau. Il est également possible de mettre en évidence dans l'horizon  $B_s$  du podzol, une accumulation de Cd correspondant à 1% des stocks de cet horizon, soit autant que dans l'horizon  $A_0A_1$ . Le rapport flux sortant des horizons  $A_0A_1$  ou  $A_0A_{11}$  sur les stocks de ces mêmes horizons, est dix fois plus élevé pour le cadmium que pour le cuivre, ce qui laisse supposer une mobilisation plus importante ou une rétention plus faible du cadmium par rapport au cuivre. Surtout, le pourcentage des flux sortants par rapport aux flux entrants (pour les horizons de surface) est de resp. 40% pour St-Cierges et 22% pour Champex dans le cas du cadmium et de resp. 13 et 10% pour Cu. De même, dans l'horizon  $B_s$  du podzol, ces pourcentages atteignent environ 20% pour Cd et 15% pour Cu. Le cuivre est donc bien mieux retenu que le cadmium dans les horizons du sol.

Ces quantités accumulées dans le sol doivent être révisées à la baisse si l'on prend en compte les prélèvements et stockages effectués par la végétation au cours de sa croissance. Or d'après les calculs effectués dans la deuxième partie, ce phénomène serait du même ordre de grandeur que les flux.

*L'approche des deux écosystèmes telle que nous l'avons menée, nous renseigne sur leur fonctionnement "instantané" plus que sur leur fonctionnement moyen. Malgré le temps restreint à disposition, il a été possible d'observer d'une part une grande variation dans les apports atmosphériques de Cu et Cd en fonction des épisodes pluvieux et d'autre part des réponses variables des écosystèmes à ces apports. Bien qu'en général, la diffusion d'un flux polluant important soit instantanée (surtout pour Cd), il apparaît pour le podzol des réponses différées qui, d'une part mettent en évidence un temps de transfert de l'ordre du mois et d'autre part des alternances de rétention / mise en solution des métaux.*

*Cependant, les deux écosystèmes fonctionnent à l'échelle de l'année comme des pièges à métaux, et le sol est le lieu principal à la fois du stockage et de l'immobilisation des métaux.*

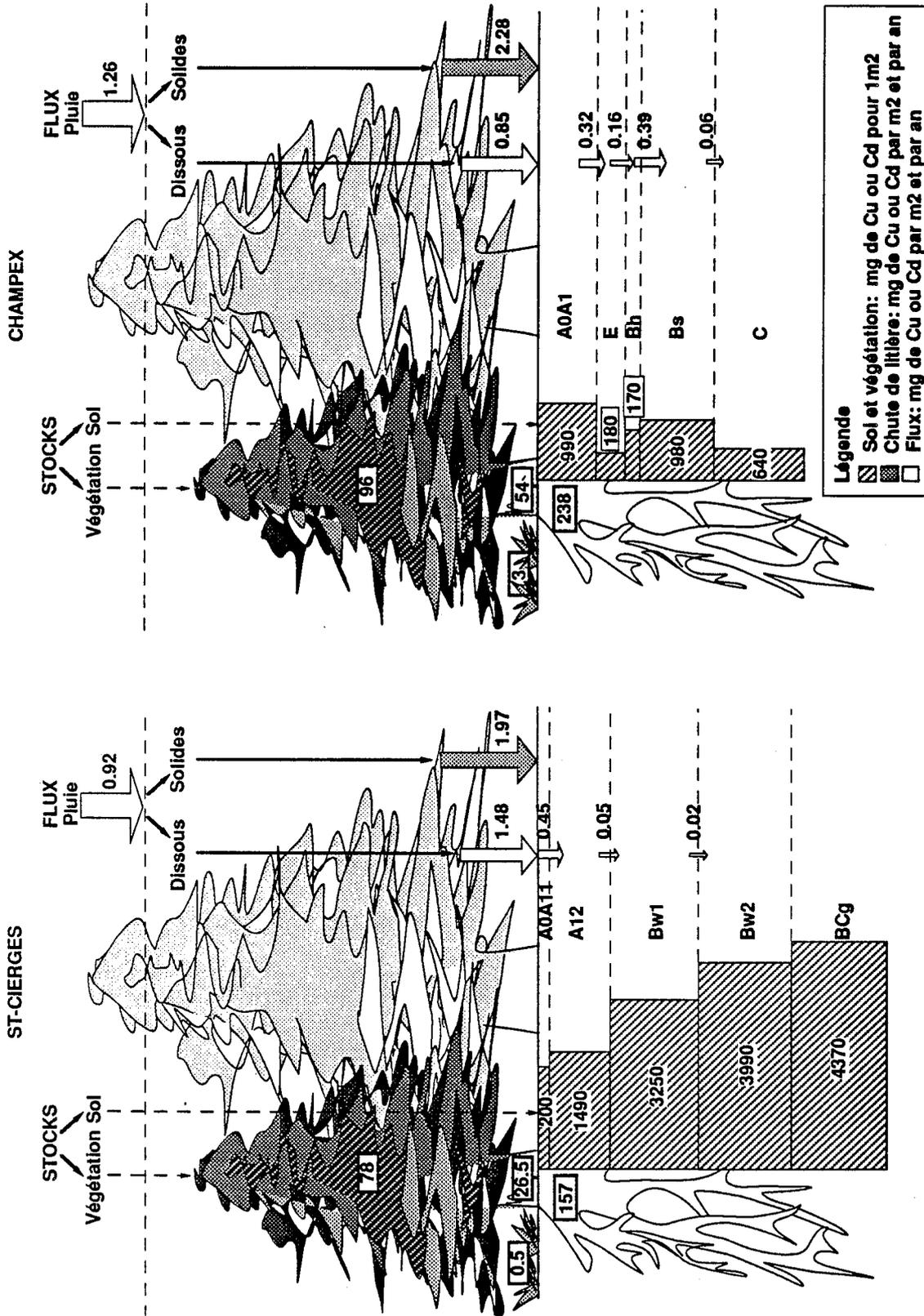


Figure 59a: Comparaison des stocks et des flux de cuivre dans a) l'écosystème sol brun acide-pessière de St-Cierges et b) l'écosystème podzol-forêt de résineux de Champex mesurés au cours de la période juillet 1987/juillet 1989.

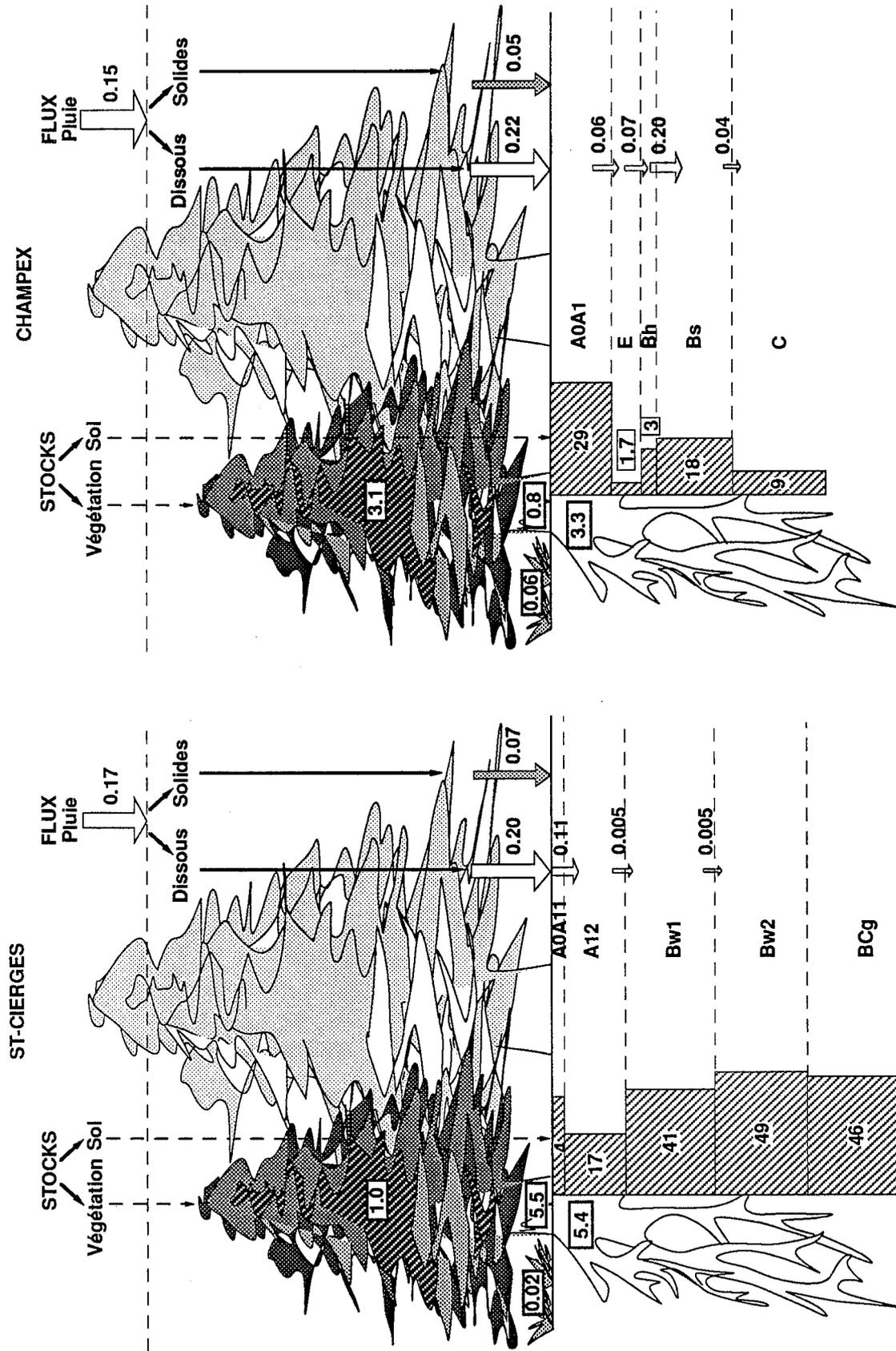


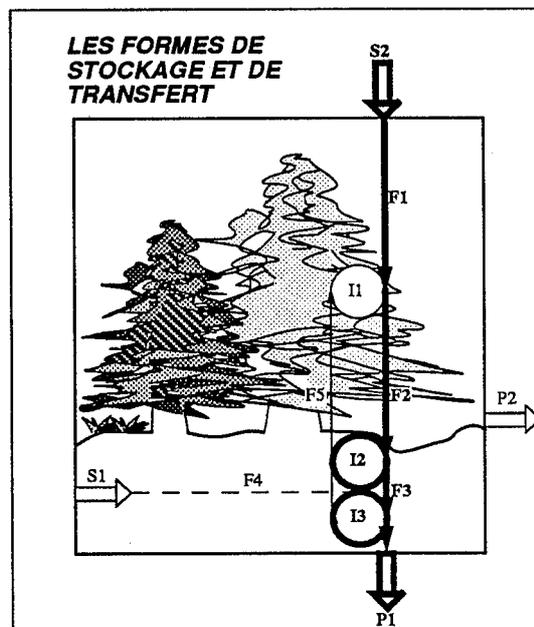
Figure 59b: Comparaison des stocks et des flux de cadmium dans a) l'écosystème sol brun acide-pessière de St-Cierges et b) l'écosystème podzol-forêt de résineux de Champex mesurés au cours de la période juillet 1987/juillet 1989.



## 4ème partie

### FORMES D'EXISTENCE ET DE TRANSFERT DU CUIVRE ET DU CADMIUM DANS LES DEUX SYSTEMES SOL- VEGETATION.

Nous avons étudié dans les parties précédentes les métaux présents dans les différents compartiments des écosystèmes sol brun acide et podzol, ainsi que les flux traversant les niveaux successifs des strates végétales et du sol. Nous avons ainsi pu mettre en évidence à partir des concentrations et quantités totales en métaux des changements dans la composition des solutions et des redistributions de Cu et Cd au fur et à mesure de leur transit au travers des écosystèmes. Ces mesures globales permettent l'établissement de bilans et une évaluation du fonctionnement et de la capacité de filtration de l'écosystème, mais ne permettent d'expliquer ni la nature des transferts ni les variations de concentrations observées. L'explication de ces phénomènes est nécessaire à une généralisation éventuelle des résultats acquis pendant ces deux années.



Cet aspect peut être appréhendé par l'étude des formes des métaux en solution qui permet l'évaluation de la mobilité des métaux. Le degré de disponibilité des métaux et leur devenir probable au sein de l'écosystème peut être approché par une étude de leur affinité pour les divers constituants du système sol-végétation.

Alors que l'étude des formes des métaux en solution peut être menée sur tous les types de solutions récoltées, le sol constitue le lieu d'intérêt principal pour l'étude de la répartition des métaux, puisqu'il accumule la grande majorité des métaux présents dans l'écosystème. Ces métaux sont plus ou moins fixés à la matrice du sol selon leur affinité pour les constituants du sol et les conditions de milieu.

Ainsi que nous l'avons fait pour les métaux totaux, nous aborderons en premier lieu l'aspect "statique" en nous intéressant à la répartition de Cu et Cd dans les horizons de sol, puis nous étudierons les aspects "dynamiques" en essayant de mettre en évidence les formes d'existence des métaux en solution.

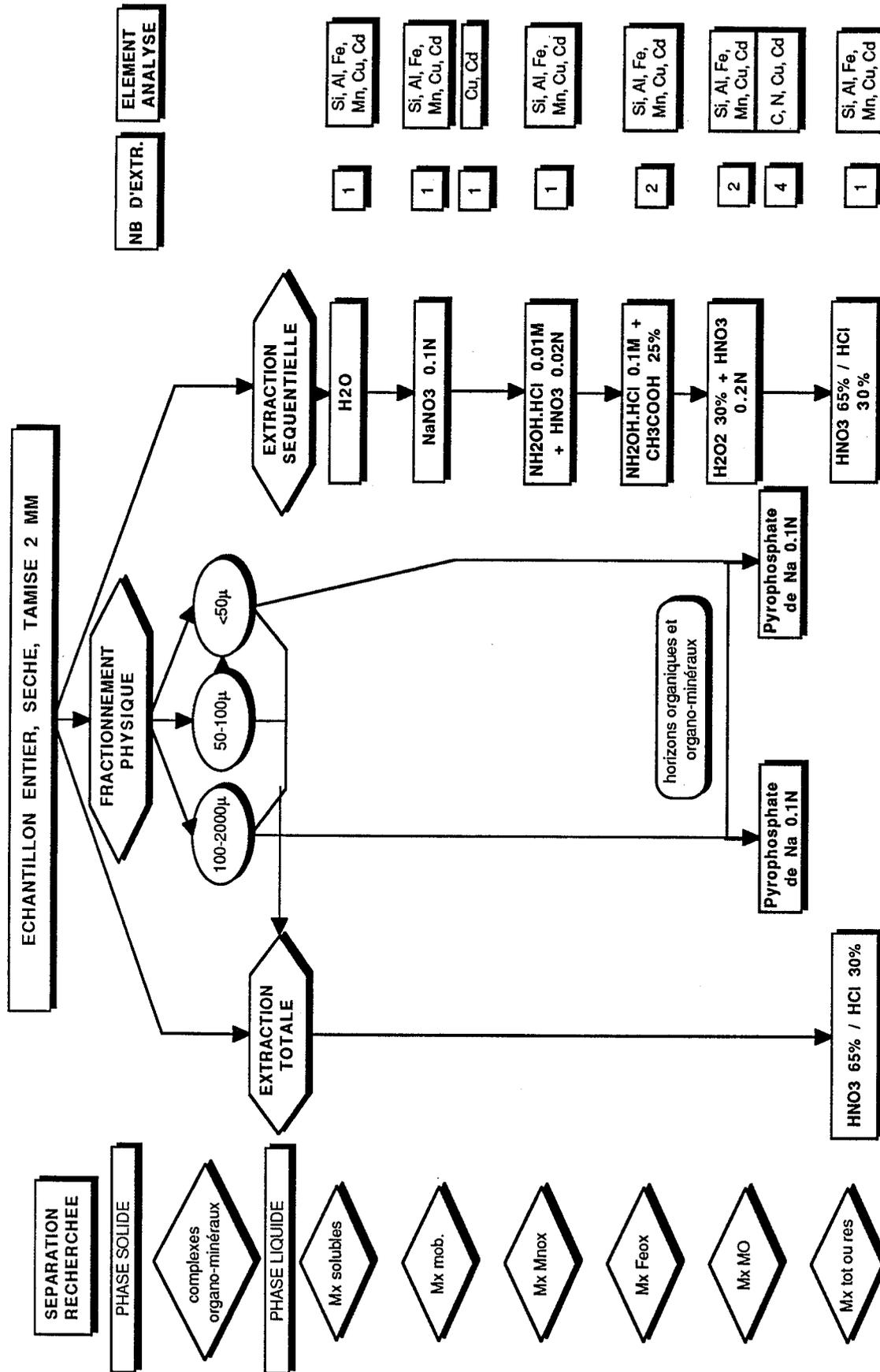


Figure 60: Schéma récapitulatif des traitements effectués sur les horizons de chacun des deux profils de sol étudiés.

## **Chapitre I: Distribution de Cu et Cd dans le sol.**

La répartition des métaux dans la matrice du sol peut être abordée de deux manières différentes, selon que l'on s'intéresse à la nature chimique de la liaison ou à la distribution du métal au sein des particules du sol. La première approche est classiquement appelée spéciation matricielle. La deuxième approche implique un fractionnement granulométrique préalable aux extractions chimiques.

La figure 60 schématise la démarche que nous avons suivie. Elle intègre les deux approches et doit nous permettre d'évaluer la répartition de chaque métal dans les différents compartiments du sol afin de mettre en évidence:

- sa localisation physique dans le sol,
- sa force de liaison à la matrice du sol et à partir de là, l'origine du métal (naturelle ou anthropique),
- son affinité relative pour les différents composants du sol.

### **1. Spéciation matricielle de Cu et Cd dans le sol brun acide et le podzol.**

#### **1.1. Choix de la procédure et principe de l'extraction séquentielle**

La spéciation des métaux traces en phase solide a pour but de déterminer les formes sous lesquelles prédominent ces métaux et leur disponibilité pour les êtres vivants. Dans les sols, les matières apportées au sol (boues d'épuration compostées ou non) ou les poussières des villes, la forme des métaux conditionne leur toxicité vis-à-vis des plantes et des êtres humains (GIBSON et FARMER, 1986); dans les sédiments elle régit leur toxicité pour les organismes benthiques (CHAO, 1972; TESSIER et al, 1984).

Les résultats obtenus par cette approche permettent de connaître la toxicité potentielle de ces métaux et d'en déduire des seuils de tolérance. Dans le cas d'apport de matières polluées aux sols, des normes d'épandage peuvent être établies.

Les expériences menées en milieu pollué et non pollué ont d'autre part montré que la répartition des métaux entre les différents compartiments de la phase solide dépendaient du type et de l'origine (anthropique ou endogène) du métal (GUPTA et CHEN, 1975; HICKEY et KITTRICK, 1984; MILLER et al, 1986; GIBSON et FARMER, 1986).

La spéciation peut être approchée de diverses manières. La grande variété des techniques utilisées suffit à montrer l'impossibilité de résoudre le problème de manière satisfaisante par une seule méthode. LAKE, KIRK et LESTER (1984) ont sur ce point effectué une bibliographie relativement complète. On considère globalement que les métaux traces peuvent être solubles, adsorbés, liés aux carbonates, aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse, à la matière organique ou inclus dans les silicates.

Un premier groupe de techniques ne permet la mesure que d'un compartiment défini (en général la fraction échangeable, liée à la matière organique ou la fraction des métaux présents sous forme ionique libre). Dans ce cas, il s'agit le plus souvent d'estimer la fraction rapidement disponible pour les plantes (niveau nutritionnel ou phytotoxique) par un réactif unique (ex: réactifs acides combinés à des chélatants tels que l'EDTA ou le DTPA). C'est une approche ciblée, ne donnant accès qu'à une information précise et ne permettant pas d'appréhender la dynamique générale du métal.

Un second type d'approche implique le fractionnement de la phase solide en différents compartiments caractéristiques de composés auxquels les métaux traces sont susceptibles de se lier. En conséquence, on utilise des réactifs d'extraction permettant une estimation des forces de liaison relatives des métaux dans les différentes phases. Cette technique donne des informations plus complètes sur le comportement général des métaux et permet d'évaluer leur mobilité potentielle.

Une dernière approche, plus récente, a été proposée: Il s'agit de l'établissement de modèles mathématiques semblables à ceux utilisés pour la spéciation en phase liquide (LUOMA et DAVIS, 1983). Cependant, la grande complexité des phénomènes contrôlant les équilibres dans ce type de milieu et la difficulté de les reproduire en laboratoire rend délicate la détermination des constantes d'équilibre (TESSIER et CAMPBELL, 1984).

La technique la plus utilisée reste l'extraction séquentielle, employée aussi bien dans les sédiments, dans les boues d'épuration que dans les sols.

De nombreux auteurs ont proposé différents types de réactifs d'extraction et diverses séquences d'extraction (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973; GUPTA et CHEN, 1975; TESSIER et al, 1979; SHUMAN, 1979, 1985; MILLER et al, 1986; GIBSON et FARMER, 1986; SINGH et al, 1988), parfois accompagnées d'un fractionnement physique (SHUMAN, 1979; GOMEZ et DESENFANTS, 1989).

Les séquences employées peuvent comporter cinq (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973; TESSIER et al, 1979; EMMERICH et al, 1982; SPOSITO et al, 1982, HICKEY et KITTRICK, 1984), six (SHUMAN, 1979; GOMEZ, non publié; GIBSON et FARMER, 1986), sept (SINGH et al, 1988), huit (GUPTA et CHEN, 1975) ou neuf (MILLER et al, 1983; MILLER et al, 1986) fractions. Les six fractions les plus communément séparées sont:

- a- Les métaux échangeables
- b- Les métaux liés aux carbonates
- c- Les métaux liés aux oxydes de Mn
- d- Les métaux liés aux oxydes de Fe
- e- Les métaux liés à la matière organique
- f- Les métaux contenus dans le résidu.

L'ordre des extractions, la nature des réactifs choisis ainsi que les conditions expérimentales (rapport réactif/sol, temps de contact) influent sur les résultats. D'autre part, la sélectivité limitée des extractants a été démontrée théoriquement (SIGG et al, 1984) et expérimentalement (TESSIER et al, 1979; RAPIN et FORSTNER, 1983). Enfin, des phénomènes de séquestration peuvent intervenir et limiter l'efficacité d'une extraction donnée lorsqu'on se trouve en présence de complexes mixtes (dont les constituants sont représentatifs de plusieurs fractions).

Le choix d'une séquence d'extraction sera donc toujours le résultat d'un compromis.

### 1.2. Choix des extractants.

- a- Les métaux échangeables.

La majorité des auteurs s'accordent pour utiliser un sel neutre ( $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) bien que  $MgCl_2$  ne désorbe pas tous les métaux à pH neutre.  $NaNO_3$  est préconisé par la station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement (Liebefeld, Suisse) car c'est un extractant moins puissant que  $MgCl_2$  et permettant une bonne estimation de la fraction disponible pour les plantes (GUPTA, 1989).

$NH_4OAc$  1M, utilisé par GUPTA et CHEN (1975) et GIBSON et FARMER, (1986), a tendance à dissoudre les revêtements des oxydes, à attaquer les carbonates (GIBBS 1973; TESSIER et al, 1979; SHUMAN 1985) et à extraire de la matière organique (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973).

- b- Les métaux liés aux carbonates.

$NaOAc$  1M à pH 5 est recommandé (HICKEY et KITTRICK, 1984; GUPTA et CHEN, 1975) bien qu'il attaque les oxydes s'il est utilisé à  $pH < 5$  (TESSIER et al, 1979). L'EDTA est également souvent employé (EMMERICH et al, 1982; MILLER et al, 1983).

- c- Les métaux liés aux oxydes de manganèse.

$NH_2OH.HCl$  0.1M en milieu acide est le réactif sélectif des oxydes de Mn (CHAO, 1972). Il est largement utilisé bien qu'il ne dissolve pas tous les nodules de Mn (GUPTA et CHEN, 1975). D'autre part cette extraction ne doit pas être précédée par une extraction au pyrophosphate car l'élévation de pH qui en résulte diminue le rendement d'extraction de l'hydroxylamine (MILLER et al, 1986)

- d- Les métaux liés aux oxydes de fer.

Certains auteurs différencient la fraction métallique liée aux oxydes amorphes de celle liée aux oxydes cristallisés. Pour GUPTA et CHEN (1975) l'hydroxylamine extrait aussi les oxydes amorphes.  $NH_2OH.HCl$  est également utilisé en concentration plus élevée (0.25M) par CHAO et ZHOU (1983) et SINGH et al (1988) pour l'extraction des oxydes amorphes de Fe car il ne

détruit pas la magnétite. Le réactif oxalate ( $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à l'obscurité) a été utilisé par MILLER et al (1986) et SHUMAN (1985).

Trois réactifs sont classiquement employés pour la destruction des oxydes cristallisés de Fe: le citrate dithionite de Na,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  1M dans l'acide acétique 25% et l'oxalate avec irradiation UV. Le premier, utilisé pour extraire le fer cristallisé (HOLMGREN, 1967) pose de nombreux problèmes liés à sa contamination en Zn et à une purification difficile, à sa capacité à précipiter les métaux par formation de sulfures et à des difficultés de dosage (TESSIER et al, 1979). GUPTA et CHEN (1975) montrent qu'il extrait moins de métaux que l'hydroxylamine, l'ion citrate ayant des degrés de complexation différents selon les métaux. La solution de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  est également préférée par GIBSON et FARMER (1986), HICKEY et KITTRICK (1984) et CHESTER et HUGHES (1969) qui indiquent qu'il dissout tous les oxydes Fe-Mn présents dans les nodules ferro-manganiques. Il a été noté (TESSIER et al, 1979) que dans les sédiments ce réactif attaquerait partiellement les silicates. Dans les sols, le phénomène semble négligeable (FRAMPTON, 1983). Le réactif oxalate, employé par MAC LAREN et CRAWFORD (1973) et MILLER et al (1986) pose des problèmes pour la standardisation de la lampe UV (SINGH et al, 1988).

e- Les métaux liés à la matière organique.

Le pyrophosphate est utilisé de préférence à l'EDTA car il extrait mieux la matière colloïdale et solubilise moins les oxydes de Mn (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973; MILLER et al, 1986). Il semble cependant dissoudre les oxydes de Fe (SHUMAN, 1983) et il ne solubilise pas la matière organique non humifiée.  $\text{NaOCl}$  en milieu acide utilisé par SINGH et al (1988) ne pose pas les problèmes du pyrophosphate et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais il est peu sélectif et moins efficace que le pyrophosphate.  $\text{H}_2\text{O}_2$  est largement utilisé (GUPTA et CHEN, 1975; TESSIER et al, 1979; HICKEY et KITTRICK, 1984; GOMEZ, non publié; GIBSON et FARMER, 1986) bien qu'il dissolve des oxydes de Mn (SHUMAN, 1979 et 1983), et qu'il n'oxyde pas toutes les formes de matière organique. Selon JACKSON (1958) la matière organique non oxydée serait composée de paraffines, matière organique non humifiée et de résidus.  $\text{H}_2\text{O}_2$  apparaît donc comme un réactif relativement efficace s'il est utilisé après les traitements d'extraction des oxydes de Mn.

f- Les métaux contenus dans le résidu.

$\text{HNO}_3$  concentré (65%) est utilisé par MILLER et al (1986) mais il est connu pour ne dissoudre que 60 à 80% des métaux totaux. L'eau régale permet le dosage des métaux totaux moins ceux liés aux silicates. En général, l'eau régale, HF et  $\text{HClO}_4$  sont utilisés en séquence selon diverses combinaisons.

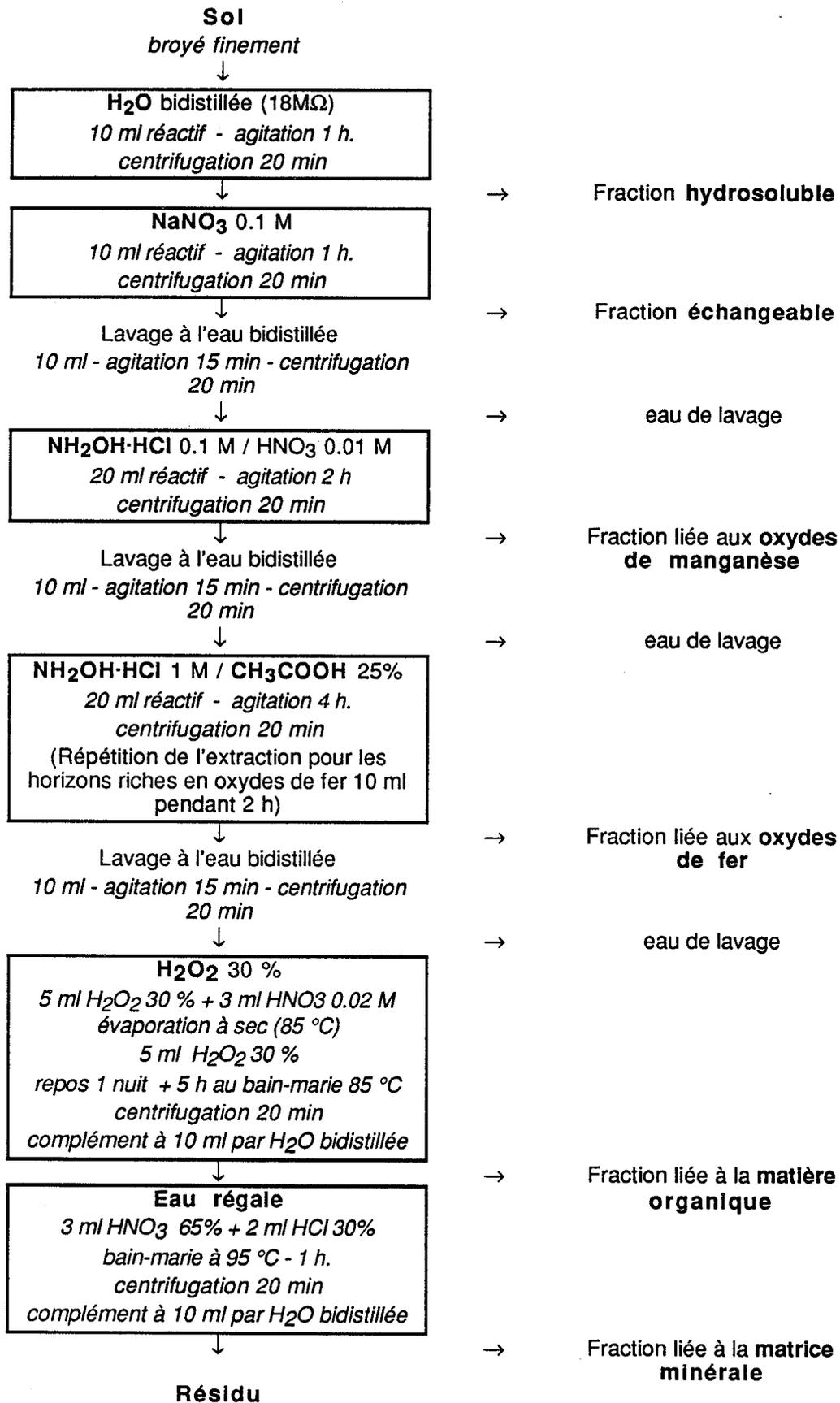
### 1.3. Protocole expérimental de l'extraction séquentielle

En conséquence, dans ce travail, la séquence d'extraction retenue est largement empruntée à la méthode de fractionnement proposée par TESSIER et al (1979) et modifiée par MARTIN (Université de Genève, communication personnelle). Les sols étudiés étant acides, l'extraction de la fraction liée aux carbonates a été omise.

La séquence comporte donc 6 étapes successives appliquées sur une prise de départ de 1 g de sol broyé < 100  $\mu\text{m}$  (tableau 23).

Les extractions sont effectuées dans des tubes à centrifuger en PTFE, sans transvasement des culots afin d'éviter les contaminations. Après avoir ajouté la solution d'extraction, le tube est bouché et le mélange est brièvement homogénéisé sur un agitateur de type Vortex. L'agitation s'effectue sur un agitateur horizontal GFL 3015. Après chaque extraction, les extraits sont centrifugés 20 mn à 15 000 tpm soit 17500 g (centrifugeuse Sorvall Superspeed centrifuge, SS-3 automatic, rotor SS-34). Le surnageant est pipeté et filtré sur 0.45  $\mu\text{m}$  pour les quatre premières extractions, et la cinquième extraction des horizons  $A_0$  et  $A_{12}$  (filtration effectuée avec une seringue de 10 ml possédant un embout de silicone et sur des filtres Sartorius SM 16587 préalablement rincés avec  $\text{HNO}_3$  10% puis de l'eau bidistillée). Le culot est repris par 10 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  bidistillée, remis en suspension et centrifugé. Le surnageant est récupéré, analysé et son contenu en métal est ajouté à celui de l'extraction auquel il se rapporte. Lors de l'extraction à l'eau, le volume pipeté est mesuré afin de prendre en compte les pertes dues à l'humidification du sol. L'évaporation se produisant lors des étapes d'extraction en bain-marie est compensée par un ajout d'eau bidistillée jusqu'au volume initial. Les surnageants prélevés sont acidifiés (pour les extraits  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , hydroxylamine et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec 120  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  65%, analysés immédiatement ou congelés jusqu'au moment du dosage.

Tableau 23: Protocole d'extraction séquentielle appliqué aux différents horizons du sol brun acide et du podzol (méthode TESSIER et al (1979) modifiée).



Quatre répétitions sont effectuées pour chaque échantillon. Les éléments (Al, Fe, Si, Mn, Cu, Cd et COT) sont dosés selon les méthodes précédemment décrites (annexe 5).

#### 1.4. Résultats

Il s'agit toujours de la moyenne des quatre répétitions.

Les résultats des horizons organiques ( $A_0$  du podzol et du sol brun acide) sont présentés à titre indicatif. Ils seront détaillés plus loin et comparés à ceux du fractionnement physique et des extractions au pyrophosphate. Les résultats bruts des extractions séquentielles sont consignés en annexe 10 pour Cu et Cd, et en annexe 11 pour Al, Fe, Mn et Si.

##### 1.4.1. St-Cierges.

###### \* Le cuivre (figure 61a).

Dans tous les horizons, sauf le  $A_0$ , la majeure partie du cuivre (plus de 65%) est extraite à l'eau régale (sauf le  $A_0$  pour lequel il s'agit de l'eau oxygénée). L' $H_2O_2$  est ensuite le réactif qui solubilise le plus de cuivre. Dans l'horizon  $A_{11}$ , une faible fraction de Cu est extraite par  $H_2O$  et  $NaNO_3$  tandis que dans le  $BC_g$  les extractants à base d'hydroxylamine solubilisent presque 10% du cuivre total. Les concrétions ferro-manganiques provenant de cet horizon contiennent une part encore plus importante (28%) de Cu extrait par ces réactifs.

###### \* Le cadmium (figure 61b).

La répartition de Cd au sein des différentes fractions de l'extraction séquentielle est passablement différente de celle du cuivre: L'eau et  $NaNO_3$  extraient ensemble entre 8% et 24% de Cd, avec des pourcentages maximaux de 8% pour l'eau et 16% pour  $NaNO_3$  dans le  $A_{11}$ . Les deux extractants à base d'hydroxylamine solubilisent toujours plus de 30% du cadmium, réparti de manière égale entre les deux extractions. Le  $A_0$  et le  $A_{11}$  et les concrétions du  $BC_g$  se distinguent des autres horizons par un pourcentage très élevé de Cd extrait par le réactif sélectif des oxydes de Mn. Les quantités de Cd extraites par  $H_2O_2$  et l'eau régale sont constantes pour tous les horizons, et représentent chacune toujours moins de 30% du total. Là encore les horizons  $A_0$ ,  $A_{11}$  et les concrétions du  $BC_g$  se distinguent par des pourcentages très faibles ( $\leq 10\%$ ) pour chacune des deux fractions ( $H_2O_2$  et eau régale).

###### \* L'aluminium, le fer, le manganèse et le silicium (figures 62a à d).

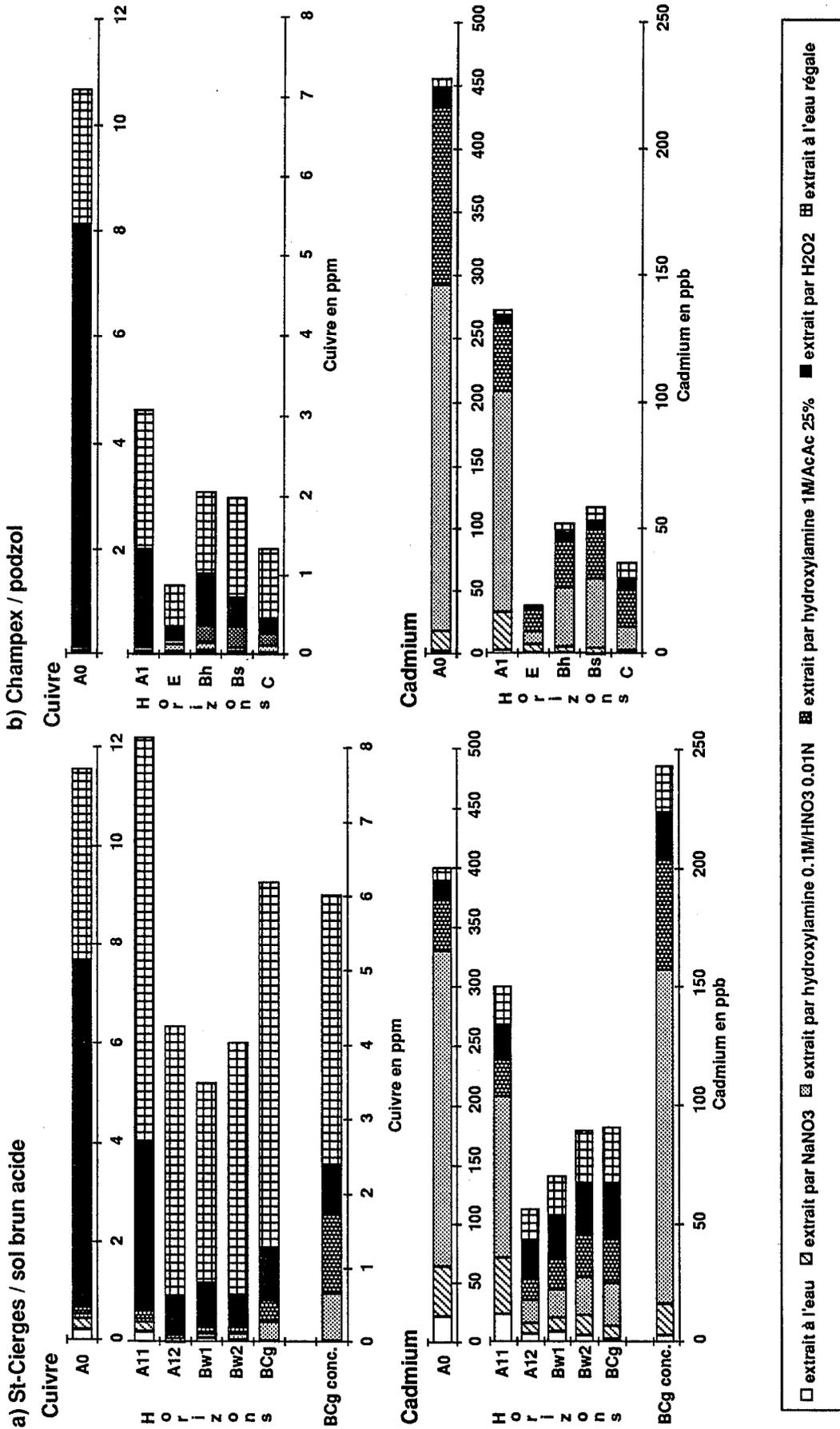
C'est Mn et Fe qu'il est le plus intéressant de suivre au cours de l'extraction séquentielle, puisque tous leurs oxydes sont théoriquement réduits par l'hydroxylamine. Le silicium mesuré en solution dans l'eau régale est représentatif de la destruction de la matrice minérale. Les valeurs cumulées de l'extraction séquentielle, comparés aux concentrations de Si obtenues par fusion alcaline montrent que, comme on pouvait s'y attendre, la matrice n'a été que partiellement détruite. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas les données relatives à cet élément. Cette destruction incomplète particulièrement nette pour Si, est également mise en évidence pour les trois autres éléments.

Les quantités et pourcentages de Al, Fe et Mn extraits par l'eau régale augmentent avec la profondeur des horizons, mais Mn se distingue de Fe et Al par des pourcentages importants extraits par l'eau et  $NaNO_3$ . C'est aussi l'élément le mieux extrait par son réactif spécifique (entre 20 et 70%), alors que le fer est très peu solubilisé par l'hydroxylamine 1M/Ac. acétique 25%. Dans les horizons  $A_0$  et  $A_{11}$ , ce dernier est surtout extrait par l'eau régale et  $H_2O_2$ .

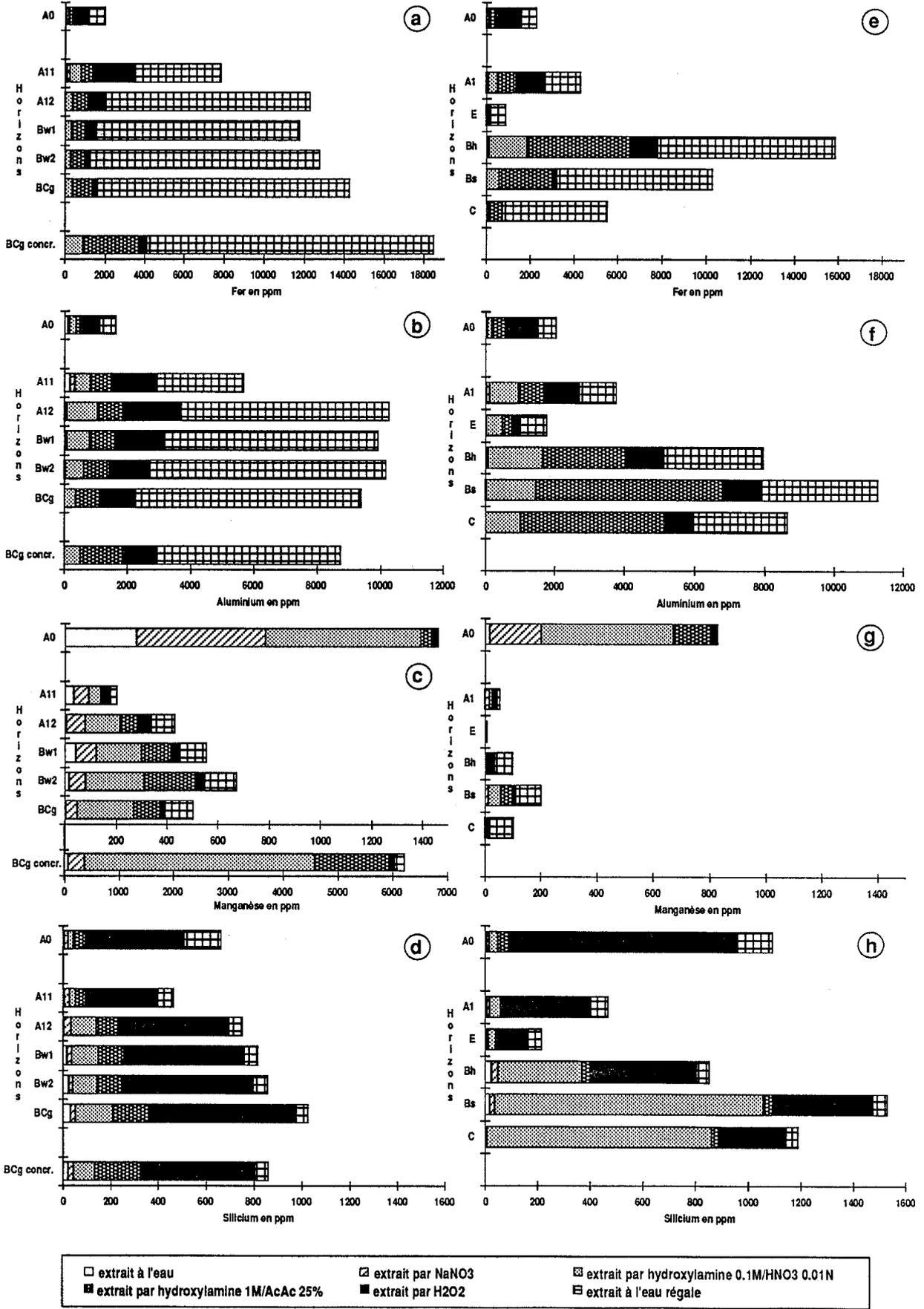
##### 1.4.2. Champex.

###### \* Le cuivre (figure 61c).

Malgré des concentrations totales plus faibles qu'à St-Cierges, il est possible de mettre en évidence des répartitions variables du cuivre selon les horizons. L'hydroxylamine (surtout la deuxième extraction 1M) est la plus efficace à solubiliser Cu dans les horizons  $B_h$ ,  $B_s$  et C. Les quantités extraites par  $H_2O_2$  sont fonction du taux de matière organique de l'horizon: elles sont très importantes dans le  $A_0$ , puis dans le  $A_1$  et le  $B_h$ . Enfin, la proportion de Cu extraite par l'eau régale est toujours inférieure à 65%, mais augmente avec la profondeur des horizons. L'eau et  $NaNO_3$  ne solubilisent pas de quantités significatives de cuivre.



Figures 61a, b, c, d: extractions séquentielles effectuées sur les horizons du sol brun acide et du podzol: résultats de a) Cu à St-Cierges, b) Cd à St-Cierges, c) Cu à Champex et d) Cd à Champex.



Figures 62 a à h: extractions séquentielles effectuées sur les horizons du sol brun acide et du podzol: résultats de a à d) Fe, Mn, Al et Si à St-Cierges, e à h) Fe, Mn, Al et Si à Champex.

Tableau 24: pourcentages de Cu et Cd extraits par chaque extractant de l'extraction séquentielle, par rapport au total extrait par l'ensemble de la séquence pour les horizons a) du sol brun acide de St-Cierges et b) du podzol de Champex.

a) St-Cierges  
CUIVRE

	Extractants					
	Eau	NaNO <sub>3</sub>	Hydr.	Hydr/Ac	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau régale
A0	2	2	1	1	60	33
A11	2	1	1	1	28	66
A12	0	1	1	1	12	85
Bw1	2	0	1	3	17	77
Bw2	1	0	2	3	10	84
BCg	0	0	4	5	11	79
BCg conc.	0	0	10	18	11	60

CADMIUM

	Extractants					
	Eau	NaNO <sub>3</sub>	Hydr.	Hydr/Ac	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau régale
A0	6	11	66	11	4	3
A11	8	16	45	10	10	11
A12	6	8	17	16	28	25
Bw1	7	8	17	18	26	24
Bw2	4	9	18	20	24	25
BCg	2	6	20	20	26	26
BCg conc.	1	5	58	19	8	8

b) Champex  
CUIVRE

	Extractants					
	Eau	NaNO <sub>3</sub>	Hydr.	Hydr/Ac	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau régale
A0	1	1	0	0	74	24
A1	2	1	1	0	39	57
E	2	3	9	4	18	54
Bh	2	1	5	10	32	50
Bs	1	1	2	13	18	63
C	1	1	7	12	14	66

CADMIUM

	Extractants					
	Eau	NaNO <sub>3</sub>	Hydr.	Hydr/Ac	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau régale
A0	1	3	60	31	3	2
A1	1	11	64	19	2	2
E	2	18	27	46	7	2
Bh	1	4	46	36	6	8
Bs	0	4	47	35	5	9
C	1	3	25	41	11	17

\* Le cadmium (figure 61d).

De la même manière que pour le sol brun acide, la répartition de Cd dans les diverses fractions des horizons du podzol est très différente de celle de Cu. Contrairement au sol brun acide, l'eau n'extrait pas de Cd, et NaNO<sub>3</sub> de très faibles quantités excepté dans les horizons A<sub>1</sub> et E. L'essentiel du cadmium est solubilisé par l'hydroxylamine. Les horizons C et E s'opposent aux autres horizons par un plus faible pourcentage de Cd extrait par l'hydroxylamine dilué que par ce même extractant concentré. Enfin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et l'eau régale extraient des quantités négligeables de tous les horizons excepté l'horizon C.

\* L'aluminium, le fer, le manganèse et le silicium (figures 62e à h).

Les remarques émises pour le sol brun acide sont également valables pour le podzol.

Comme pour Cu et Cd les horizons présentent une répartition très variable de Fe, Al, et Mn dans les différentes fractions. Cette répartition est également différente de celle observée pour le sol brun acide. Alors que dans les horizons organo-minéraux et minéraux Mn est surtout solubilisé par l'eau régale, dans le A<sub>0</sub> il se répartit dans les fractions NaNO<sub>3</sub> et hydroxylamine. Dans le B<sub>s</sub> ces fractions sont également importantes. Pour Fe, les pourcentages extraits par l'eau régale croissent en allant vers le bas du profil (excepté le E où cette fraction représente la quasi-totalité), mais c'est dans les B<sub>s</sub> et B<sub>h</sub> que les quantités solubilisées par l'eau régale sont les plus importantes. Dans les horizons A<sub>0</sub> et A<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est l'extractant le plus efficace. Les pourcentages de Al extraits par l'hydroxylamine 1M/Ac augmentent avec la profondeur, parallèlement à une diminution de ceux calculés pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et l'hydroxylamine 0.1M.

## 2. Répartition de Cu et Cd dans les fractions granulométriques des horizons organo-minéraux du sol brun acide et du podzol.

### 2.1. Intérêt du fractionnement physique et de l'extraction au pyrophosphate de sodium.

Le fractionnement physique selon la méthode BRUCKERT et KILBERTUS (1980) permet de séparer dans les horizons organo-minéraux, les constituants de la matière organique selon leur degré de transformation: les micro-agrégats riches en produits humifiés et en argile se concentrent dans la fraction fine (< 50 µm), tandis que les produits peu transformés et facilement identifiables restent dans la fraction grossière supérieure à 50 µm, elle-même divisée en 2 fractions: < et > à 100 µm (GAIFFE et BRUCKERT, 1986).

Effectuer ce traitement le long des profils du sol brun acide et du podzol, permet de localiser les métaux dans les fractions granulométriques du sol, leur transfert éventuel d'une fraction à l'autre entre deux horizons, et leur affinité avec les constituants principaux de ces fractions.

Quelques extractions par le pyrophosphate de Na sont ensuite effectuées sur les fractions grossières et fines des horizons de surface riches en matière organique et présentant, contrairement aux horizons sous-jacents, une concentration égale des métaux dans les 3 fractions. A titre de comparaison et/ou de vérification, les fractions < 50  $\mu\text{m}$  des horizons organo-minéraux A<sub>12</sub> (sol brun acide) et B<sub>h</sub> (podzol) ainsi que les horizons A<sub>0</sub> entiers subissent la même procédure. Ces extractions doivent permettre de distinguer la part des métaux liée aux composés humifiés (extractibles par le pyrophosphate de Na) et de comparer et compléter les résultats de l'extraction séquentielle, sachant que ces deux approches ne sont pas habituellement utilisées simultanément. SHUMAN (1979) est à notre connaissance le seul à avoir effectué un fractionnement physique juste avant l'extraction du résidu, tandis que GOMEZ et DESENFANTS (1989) ont procédé à un fractionnement < et > à 100  $\mu\text{m}$  sur des sols contaminés en métaux lourds.

## 2.2. Protocole expérimental.

### \* Fractionnement physique.

Il est effectué par tamisage à l'eau selon la méthode décrite par BRUCKERT et KILBERTUS (1980). Afin de limiter les contaminations ou les pertes de métaux, des précautions supplémentaires sont prises: on utilise de l'eau bidistillée (MilliQ®), un tamis nylon préalablement rincé à l'acide nitrique 10% et de la vaisselle en verre ou PE également rincée avec HNO<sub>3</sub> 10%. Les volumes de rinçage sont minimisés, récupérés, mesurés et une aliquote est acidifiée pour l'analyse de Cu et Cd en solution.

C et N sont mesurés selon les procédures indiquées en annexe 5, Cu, Cd, Al, Si et Fe sont dosés dans les extraits à l'eau régale (annexes 4 et 5).

### \* Extractions au pyrophosphate de Na

Elles sont effectuées sur 0.5 ou 1 g de sol, dans des tubes à centrifuger de 50 ml en PE préalablement rincés avec HNO<sub>3</sub> 10%. Après ajout de 25 ml de pyrophosphate 0.1N au sol, le mélange est brièvement homogénéisé sur un agitateur de type Vortex puis placé pendant 2h sur un agitateur rotatif. Les solutions sont centrifugées puis le surnageant est pipeté. L'extraction est répétée 4 fois. Les extraits successifs sont analysés séparément pour le COT, Cu et Cd.

Remarque: la procédure utilisée par BRUCKERT et KILBERTUS (1980) a été modifiée afin d'obtenir des solutions suffisamment concentrées en métaux lourds.

## 2.3. Résultats.

### \* Fractionnement physique

D'une manière générale, il n'y a pas eu de perte pondérale de matériel. D'autre part, les quantités de métaux contenues dans les eaux de lavage ont toujours été faibles, en regard des quantités contenues dans les fractions.

Le tableau 25 montre que, quelque soit le sol et pour tous les horizons, la fraction grossière est pondéralement la plus importante. D'un point de vue granulométrique, elle correspond à des sables fins. La fraction intermédiaire représente au maximum 20% du total, mais plus généralement 15%, tandis que la fraction < 50  $\mu\text{m}$  oscille entre 20 et 40%.

Notons que la fraction 50-100  $\mu\text{m}$  est, selon BRUCKERT et KILBERTUS (1980) principalement composée d'agrégats ayant résisté à l'agitation et est donc assimilée à la fraction fine par ces auteurs (le C/N de la fraction 50-100 est égal à celui de la fraction < 50  $\mu\text{m}$ ). Cependant, dans notre cas, le C/N mesuré dans cette fraction est beaucoup plus proche de celui de la fraction grossière. Il ne semble donc pas qu'il s'agisse d'agrégats non détruits.

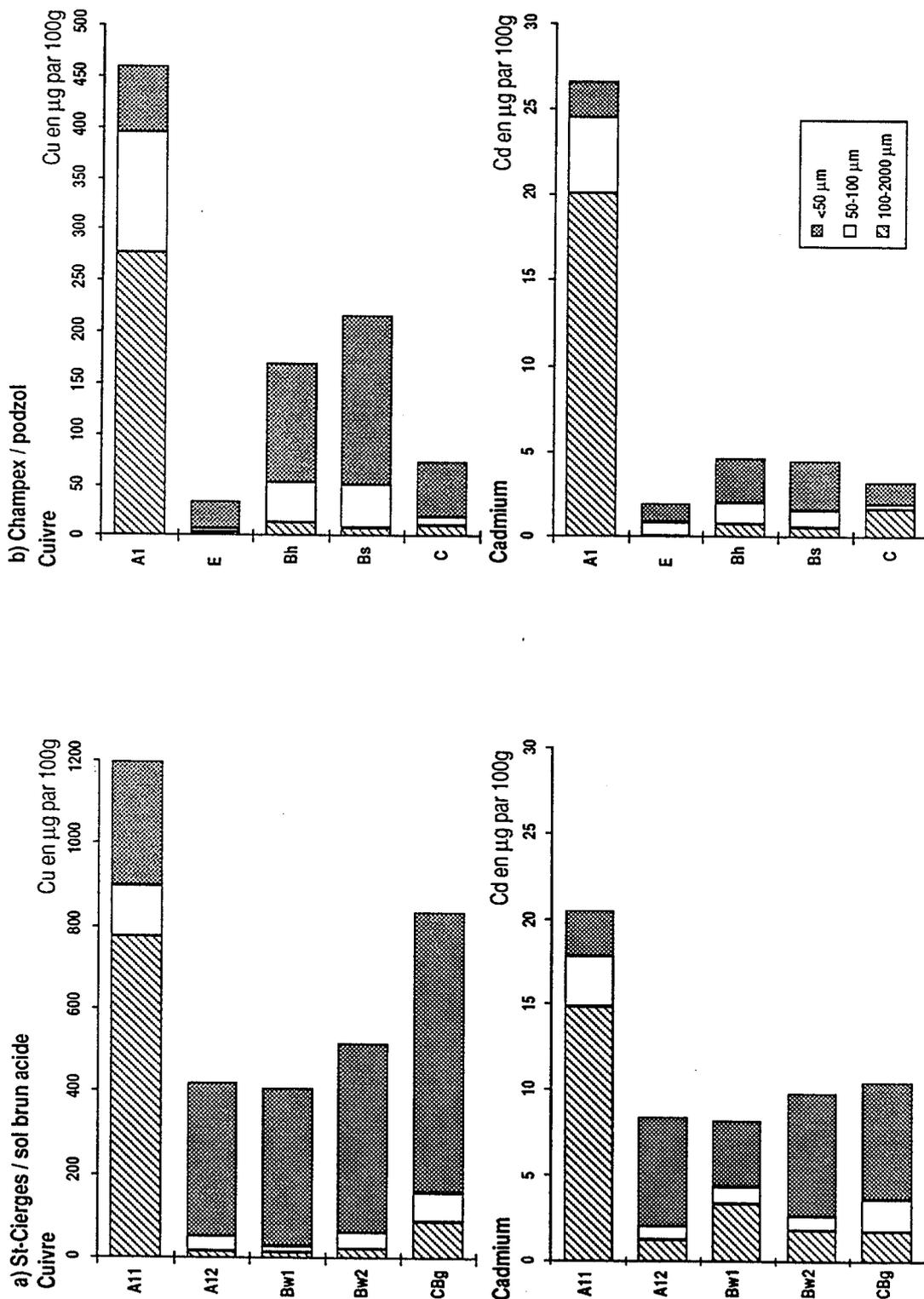
Chimiquement, les horizons organo-minéraux de surface (A<sub>1</sub> du podzol et A<sub>11</sub> du sol brun acide) s'opposent aux horizons plus profonds par un pourcentage de carbone plus élevé dans la fraction 100-2000  $\mu\text{m}$  que dans les autres fractions. Ces horizons comportent beaucoup de débris végétaux et sont donc du point de vue de la matière organique proches des horizons A<sub>0</sub> des deux sols.

Les teneurs en Cu et Cd sont plus élevées dans les fractions fines de tous les horizons. Seuls les horizons A<sub>1</sub> et A<sub>11</sub> déjà cités, ont des concentrations équivalentes dans les trois fractions. En pourcentage du sol entier (figure 63), l'opposition horizons de surface/horizons sous-jacents s'accroît encore avec une majorité de Cu et Cd dans la fraction grossière des

ECHANTILLON	HORIZON	Taille (µm)	% pds total	% C	% N	C/N	Concentrations										% de recouvrement									
							Si mg/kg	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Cd µg/kg	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Cd	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Cd	Al	Fe
ST-CIERGES	9278	A11	2000-100	59	21.4	0.93	23	660	7750	7950	224	12.6	240.5	70	48	46	62	65	72	108	120	74	94	78		
			100-50	12	17.1	0.76	22	510	9850	10300	225.5	9.7	228.5	11	13	13	13	10	14							
		24	10.3	0.61	17	422.5	15950	17200	227	11.8	106.5	18	40	41	25	25	13									
	9240	A12	2000-100	45	0.2	0.02	-	311.5	4355	4275	229	0.4	29	40	11	13	20	5	15	109	132	89	89	88		
			100-50	14	0.8	0.05	-	610	8350	8550	478.5	2.5	53	25	7	8	13	9	9							
	40	2.0	0.16	13	311.5	35350	30000	830	9.1	157.5	36	82	79	66	87	76	76									
9279	Bw1	2000-100	49	0.2	0.01	-	304.5	4540	4100	198	0.4	70	39	13	13	16	4	42	109	132	89	89	88			
		100-50	14	0.4	0.02	-	469	6500	7200	540	1.1	74	16	5	6	12	4	12								
		<50	38	1.7	0.16	10	484	37450	32300	1125	10.1	101.5	45	82	80	71	92	46								
9280	Bw2	2000-100	53	0.1	0.01	-	294	6050	5900	194	0.5	35.5	50	16	17	14	5	19	110	136	84	93	92			
		100-50	12	0.2	0.02	-	405.5	10500	11800	670	3.3	73.5	15	6	7	11	7	9								
		<50	35	0.6	0.08	-	318	44950	40200	1560	13.0	204	35	78	76	75	87	72								
9281	BCg	2000-100	50	0.0	0.01	-	375.5	6200	7350	209	1.8	37	53	18	18	20	11	18	104	116	94	101	98			
		100-50	15	0.0	0.01	-	410.5	11000	15050	530	4.8	125	17	9	11	16	8	18								
		<50	35	0.2	0.05	-	302	36000	41150	920	19.2	192.5	30	73	71	64	81	65								
CHAMPEX	9277	A1	2000-100	58	29.8	1.42	21	1000	9050	6450	79	4.8	348	62	64	59	63	60	75	135	152	103	108	74		
			100-50	22	30.6	1.58	19	660	7250	6600	77.5	5.5	205	16	19	23	23	26	17							
			<50	20	17.3	1.05	16	1000	6400	5400	46.9	3.2	103	22	16	18	13	14	8							
	9236	E	2000-100	53	0.1	0.01	-	238.5	2450	775	21.2	0.1	2	28	20	14	22	11	5	60	115	70	83	78		
			100-50	14	0.2	0.02	-	463.5	2155	1870	41.4	0.3	54	15	5	9	12	11	39							
			<50	34	0.8	0.08	-	740	14550	6950	100	0.8	33	56	75	77	66	78	56							
	9237	Bh	2000-100	58	1.1	0.04	-	261	3710	4200	43.55	0.3	15	42	25	19	30	8	19	60	115	70	83	78		
			100-50	14	4.9	0.22	23	481	10500	20000	113	2.9	90.5	18	17	21	18	24	27							
			<50	28	6.0	0.28	21	500	17250	27500	153	4.1	90.5	39	58	60	52	68	55							
	9238	Bs	2000-100	54	0.2	0.01	-	357	3580	3100	83.5	0.2	12	52	13	8	23	4	14	76	125	78	93	82		
			100-50	16	1.5	0.06	-	505	13400	22050	224.5	2.6	63.5	22	15	18	20	22	22							
			<50	30	3.3	0.15	22	312.5	33900	49750	386	5.5	95.5	26	72	74	59	76	63							
	9239	C	2000-100	72	0.1	0.01	-	300	3175	2845	73.5	0.2	24	44	30	37	40	15	51	80	86	97	95	94		
			100-50	9	0.4	0.02	-	970	6600	5400	127	0.9	26.5	18	8	9	9	11	7							
			<50	19	1.5	0.08	-	985	24100	15300	354.5	2.9	72.5	38	61	53	51	74	41							

\* le % de recouvrement est calculé suivant le rapport: concentration totale calculée à partir des concentrations de chaque fraction\*100 divisée par la concentration dans le sol entier.

Tableau 25: fractionnement physique selon la méthode BRUCKERT et KILBERTUS (1980) et analyse des trois fractions après minéralisation à l'eau régale - tableau récapitulatif.



NB: L'échelle des concentrations en cuivre n'est pas identique pour les deux sols.

Figure 63: répartition du cuivre et du cadmium, en µg d'élément pour 100g de sol, dans les trois fractions de fractionnement physique effectué sur les différents horizons du sol brun acide et du podzol.

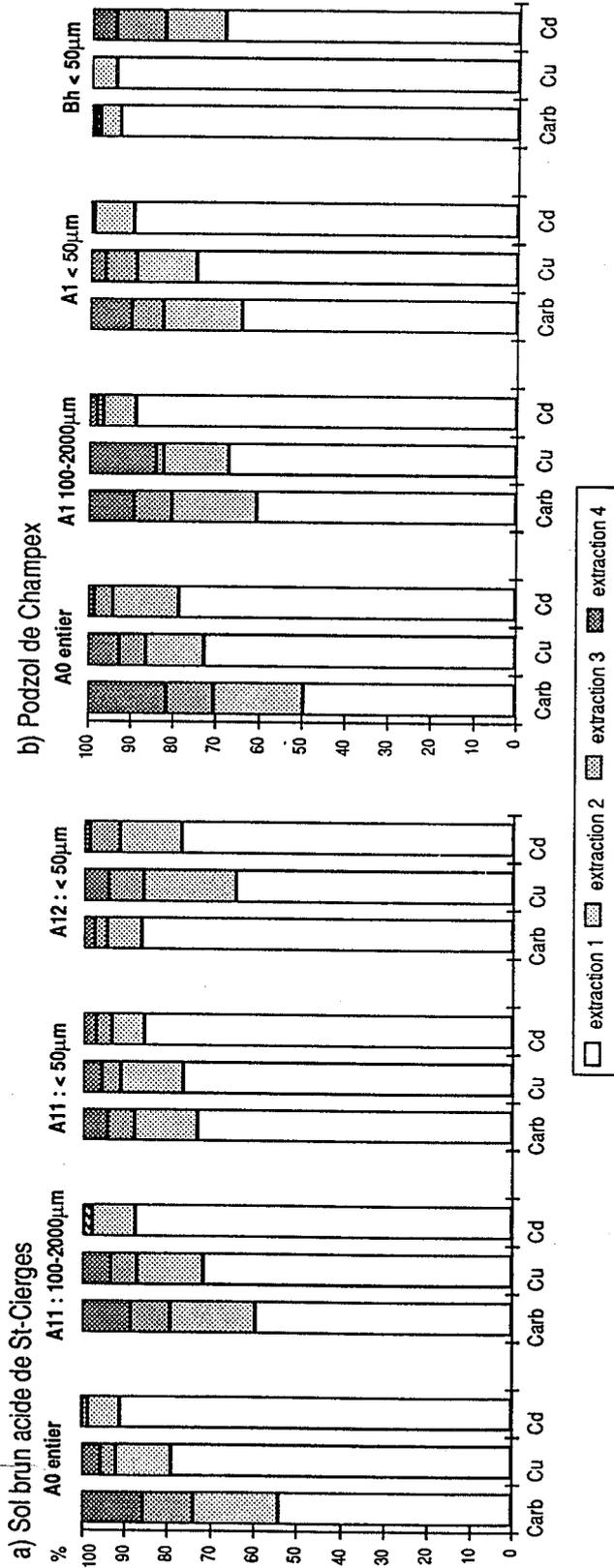


Figure 64: pourcentages de carbone, Cu et Cd extraits lors des 4 extractions successives au pyrophosphate de Na, par rapport au total extractible: a) des horizons A<sub>0</sub> (entiers), A<sub>11</sub> (fractions < 50 µm et 100-2000 µm), A<sub>12</sub> (fraction < 50 µm) du sol brun acide, b) des horizons A<sub>0</sub> (entier), A<sub>1</sub> (fractions < 50 µm et 100-2000 µm) et B<sub>h</sub> (fraction < 50 µm) du podzol.

premiers et dans la fraction fine des seconds. Le long du profil, les métaux passent donc des fractions grossières aux fractions fines. Notons que les résultats de Fe et Al montrent le même schéma de répartition que les deux métaux lourds.

Les teneurs en Cu des fractions grossières de horizons A<sub>1</sub> et A<sub>11</sub> sont inférieures à celles des horizons A<sub>0</sub>. Dans le sol brun acide, cependant, les concentrations des deux horizons sont relativement proches (14.4 ppm pour le A<sub>0</sub> contre 12.6 ppm pour la fraction 100-2000 du A<sub>11</sub>). Dans le podzol, par contre, les teneurs du A<sub>0</sub> sont très supérieures à celles de la fraction grossière du A<sub>1</sub> (A<sub>0</sub> entier: 21.3 ppm; A<sub>1</sub> 100-2000: 4.8 ppm). Les rapports sont encore plus accentués si l'on considère les stocks de chaque horizon.

#### \* Extractions au pyrophosphate de Na

Les extractions chimiques (figure 64) sur les fractions < 50 µm mettent en évidence l'extraction simultanée et progressive au cours des quatre extractions successives de Cu et de C par le pyrophosphate de Na, quelque soit l'horizon organo-minéral considéré. La figure 65 montre l'augmentation du rendement du pyrophosphate dans l'extraction du carbone au fur et à mesure que l'on s'adresse à des fractions plus fines et des horizons dont la matière organique est plus humifiée. L'extraction est la plus complète dans les horizons A<sub>12</sub> et B<sub>h</sub> où l'humification est totale.

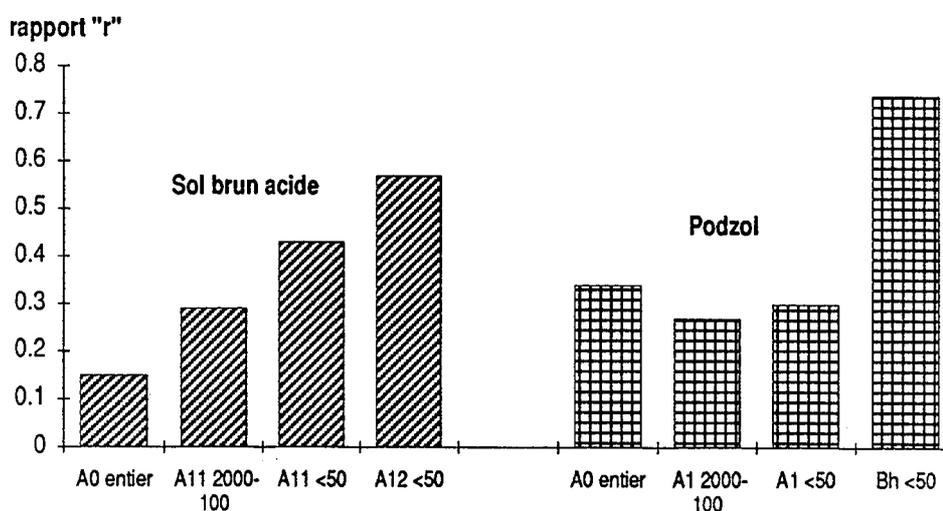
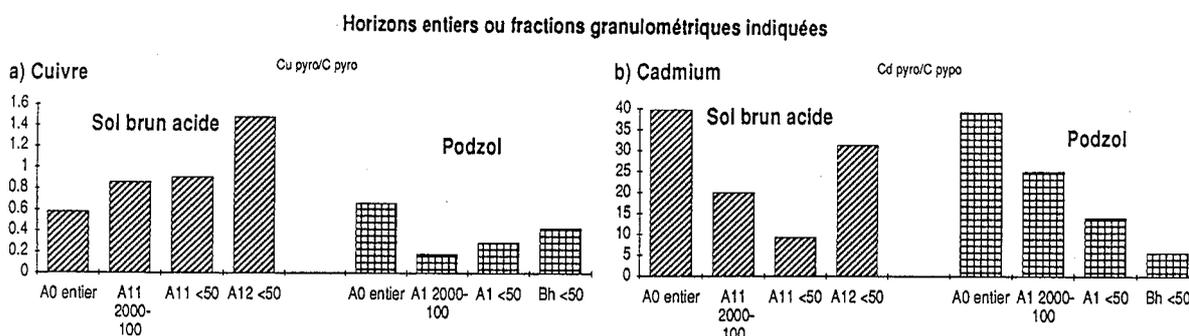


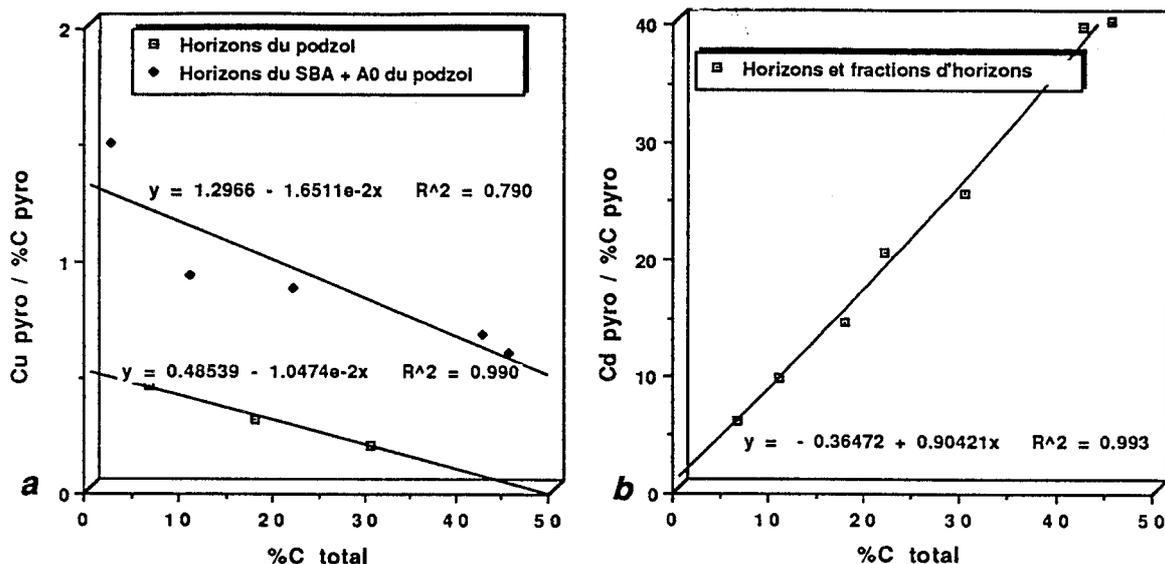
Figure 65: rapport  $r = [C \text{ extrait par pyrophosphate de Na} / C \text{ total}]$  calculé pour la fraction considérée, dans les horizons holorganiques et organo-minéraux du sol brun acide et du podzol.

Le comportement du cadmium est opposé à celui du cuivre, et les deux sols présentent le même comportement pour un métal donné. Globalement on observe une augmentation du rapport  $[Cu \text{ extrait par le pyrophosphate}] / [\%C \text{ total}]$ , des horizons supérieurs aux horizons



Figures 66a et b): a) rapport  $[Cu \text{ extrait par pyrophosphate de Na (ppm)}] / [\%C \text{ total}]$ , b) rapport  $[Cd \text{ extrait par pyrophosphate de Na (ppm)}] / [\%C \text{ total}]$  dans les horizons organiques et organo-minéraux du sol brun acide et du podzol.

inférieurs (figures 66a et 66b). Si d'autre part on considère que le taux de carbone total est, dans notre cas, un indice indirect du degré d'humification (cf. figure 65), alors on montre sur les figures 67a et 67b que plus le taux d'humification est élevé, plus on a de Cu solubilisé par pourcentage de carbone extrait. Le phénomène est inversé pour Cd.



Figures 67a et 67b: relation entre le rapport a) [Cu extrait par le pyrophosphate] / [%C extrait par le pyrophosphate] b) [Cd extrait par le pyrophosphate] / [%C extrait par le pyrophosphate] et le carbone total de la fraction considérée. Le rapport est calculé avec Cu en ppm, Cd en ppb et C en %.

### 3. Conclusions: discussion et apports respectifs de l'extraction séquentielle et du fractionnement physique.

Il est nécessaire d'aborder sous différents aspects les résultats obtenus par les deux types de fractionnement. Il est en premier lieu important de définir les limites des techniques employées, et en particulier de l'extraction chimique. Les résultats peuvent ensuite être discutés et interprétés en tenant compte de ces limitations. Il est alors possible de combiner les deux approches afin de compléter les interprétations et d'en tirer des tendances générales pour les deux sols et les deux métaux.

#### 3.1. L'extraction séquentielle.

##### 3.1.1. Efficacité de l'extraction séquentielle.

Les résultats de Cd présentent, pour les deux sols, une bonne adéquation avec le total mesuré par eau régale et à reflux. Les pourcentages de recouvrement très élevés obtenus pour les horizons E et C du podzol peuvent s'expliquer par des concentrations de départ très faibles sur lesquelles la variation des résultats de mesure (du total et des extractions) peut être conséquente.

Contrairement au cadmium, l'efficacité d'extraction du cuivre par rapport à l'extraction totale est faible. Or, d'après les résultats, Cu est surtout solubilisé par les deux derniers extractants  $H_2O_2$  et eau régale sans reflux (contrairement au Cd qui est mis en solution principalement par les réactifs à l'hydroxylamine). Si Cu est surtout lié à la matrice, la totalité de Cu n'est pas extraite (ou en tout cas moins qu'à reflux), puisque comme le montrent les résultats de Si, les composés silicatés ne sont pas tous solubilisés. Notons que SHUMAN (1979) obtenait également pour Cu une somme des fractions inférieure au total du sol entier, alors que pour Zn et Mn étudiés conjointement, il observait l'inverse.

##### 3.1.2. Sélectivité des extractants.

Il a été maintes fois fait mention de la non sélectivité des réactifs utilisés dans les extractions séquentielles (TESSIER et al, 1979; SIGG et al, 1984; et plus récemment BERMOND et

BOURGEOIS, 1989), et des phénomènes de précipitation ou réadsorption pouvant avoir lieu lors de l'une ou l'autre des phases du fractionnement chimique. Nous ne reviendrons donc pas en détail sur le sujet. Le phénomène apparaît nettement au travers des résultats présentés. Citons comme exemple l'eau oxygénée qui extrait du cuivre dans des horizons ne contenant pas de matière organique ( $B_{W2}$ ,  $BC_g$ , concrétions du  $BC_g$ , C) (cf. l'interprétation des résultats).

Il faut également ajouter que les complexes organo-minéraux peuvent séquestrer les métaux et les soustraire ainsi à l'action des extractants moins puissants utilisés avant  $H_2O_2$  (CAVALLARO, 1982).

Les résultats des extractions séquentielles montrent aussi que cette technique appliquée de manière identique à chaque horizon est d'autant moins fiable que l'horizon est particulièrement riche en un composé particulier. C'est le cas des horizons organiques pour lesquels cette méthode n'avait au départ pas été conçue. Il est alors particulièrement important de procéder par approches complémentaires. Mais cela concerne aussi les horizons  $B_s$ ,  $B_h$  et les concrétions du  $BC_g$  pour lesquels la première extraction du fer -ainsi que du cadmium et du cuivre- à l'hydroxylamine 1M est incomplète. Tout se passe comme si on "saturait" l'extractant. Dans ce cas des extractions successives sont nécessaires. Il faut enfin noter que le "rendement d'extraction" n'est pas identique pour tous les horizons, c'est-à-dire que pour un même réactif, le pourcentage de métal extrait d'une fraction par rapport au total du métal associé à cette fraction varie selon les horizons (BERMOND et MALENFANT, 1990).

D'autre part, on a tenté de distinguer Cu et Cd liés aux oxydes de Mn et ceux associés aux oxydes de Fe. La séparation de ces deux fractions semble cependant peu efficace, puisque très peu de Fe est extrait par l'hydroxylamine 0.1M, mais beaucoup de Mn est encore solubilisé par le réactif concentré. Mn serait donc, comme l'a proposé JARVIS (1984), inclus dans des oxydes mixtes de Fe/Mn sous forme cristallisée. Dans ces conditions, il semble difficile de rattacher spécifiquement Cu ou Cd à l'un ou l'autre de ces deux éléments.

Malgré toutes ces remarques, il est possible, si on privilégie l'approche comparative, d'associer le métal solubilisé aux composés détruits par un extractant donné.

### 3.1.3. Interprétation des résultats du cuivre et du cadmium

Globalement, les principales différences de répartition (pour ce qui est des quantités et des pourcentages) s'observent non pas entre les deux sols mais entre les deux métaux.

Les résultats obtenus pour Cu s'accordent assez bien avec les répartitions trouvées par les auteurs ayant travaillé sur des sols peu ou très pollués. Cependant la plupart des auteurs ne se sont intéressés qu'à l'horizon organo-minéral. Les extractions séquentielles effectuées sur l'ensemble d'un profil sont à notre connaissance très rares. Seul SHUMAN (1985), a systématiquement étudié les horizons A et B de toute une série de sols (sols tropicaux, sols podzoliques...). Les pourcentages de Cu échangeable trouvés par la plupart des auteurs se situent entre 1 et 7% du total. C'est ce qui correspond également à nos résultats. La proportion de cuivre résiduelle (lié à la matrice minérale) la plus couramment rapportée représente plus de 50% du total dans des sols non pollués (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973; SHUMAN, 1985; MILLER et al, 1986; SINGH et al, 1988), et entre 42 et 46% dans les horizons supérieurs de sols situés en zone urbaine (GIBSON et FARMER, 1986). Les valeurs obtenues pour tous les horizons du sol brun acide et du podzol sont en accord avec celles trouvées dans les sols non pollués: elles se situent toujours au dessus de 50% sauf pour les horizons  $A_0$ , dans lesquels la fraction résiduelle ne contient pas de matière minérale, mais surtout de la matière organique non oxydée (JACKSON, 1958). Alors que certains auteurs mettent en évidence des quantités non négligeables de Cu associées aux oxydes de fer (SHUMAN, 1985), d'autres trouvent le cuivre principalement lié à la matière organique (SHUMAN, 1979; GIBSON et FARMER, 1986) ou aux deux (MAC LAREN et CRAWFORD, 1973; MILLER et al, 1986). Il apparaît d'après nos résultats que ces proportions sont fonction des quantités de carbone et de fer des horizons puisque d'une part Cu extrait par  $H_2O_2$  est corrélé au taux de carbone de l'horizon et au fer, et que d'autre part le taux de carbone diminue lorsque que les teneurs en fer augmentent (tableau 26). Finalement, nos résultats sont en accord avec la plupart de ces auteurs et confirment la grande affinité du cuivre pour la matière organique.

Peu d'études ont été menées sur la spéciation du cadmium dans les sols non pollués. Il est cependant possible de comparer nos résultats à ceux de GIBSON et FARMER (1986) dans les sols situés en zone urbaine. Les quantités totales de cadmium trouvées par ces auteurs sont



### 3.2. Intérêt du fractionnement physique

Le fractionnement physique a permis d'effectuer une répartition des métaux en fonction de la granulométrie, indirectement en fonction de la nature de la matière organique et également selon les horizons.

Il est ainsi possible de mettre en évidence les concentrations en Cu et Cd dans les fractions fines des horizons minéraux ou organo-minéraux à matière organique humifiée (les concentrations et les quantités totales y sont plus élevées que dans les autres fractions). Des répartitions similaires pour le carbone, le fer et l'aluminium, permettent de dire que les deux métaux lourds sont préférentiellement associés à ces trois éléments. Dans le détail, cette répartition est plus marquée pour Cu que pour Cd, Al et Fe, ce qui laisse supposer une liaison privilégiée entre Cu et la matière organique humifiée, relation confirmée ensuite par les résultats de l'extraction au pyrophosphate (cf. ci-dessous) et en accord avec les résultats de l'extraction séquentielle.

L'utilisation de ce type de fractionnement a également permis à GOMEZ et DESENFANTS (1989) de mettre en évidence l'accumulation de cadmium dans la fraction  $< 100 \mu\text{m}$  de sols pollués. D'autre part, bien qu'il soit basé sur une séparation en fonction du type de matière organique cette technique offre pour ces horizons, des résultats compatibles avec ceux trouvés par d'autres types de fractionnements physiques plus basés sur la nature granulométrique et minéralogique du sol non pollués (SHUMAN, 1985) ou pollués (DUCAROIR et al, 1989).

Dans les horizons plus organiques ( $A_{11}$  du sol brun acide et  $A_1$  du podzol), la répartition des proportions et le gradient des concentrations sont inversés pour Cu, Cd et C. Al et Fe présentent plus ou moins la même répartition que dans les horizons minéraux. L'interprétation de ces résultats, moins directe, nécessite une meilleure caractérisation de la matière organique, approchée grâce à l'extraction au pyrophosphate.

### 3.3. Cas particulier des horizons organiques et organo-minéraux

La figure 68 présente les résultats comparés de la spéciation matricielle et du fractionnement physique+pyrophosphate. Pour les horizons  $A_0$  on montre que le pyrophosphate extrait légèrement moins de Cu et Cd que la séquence d'extraction  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3/\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$

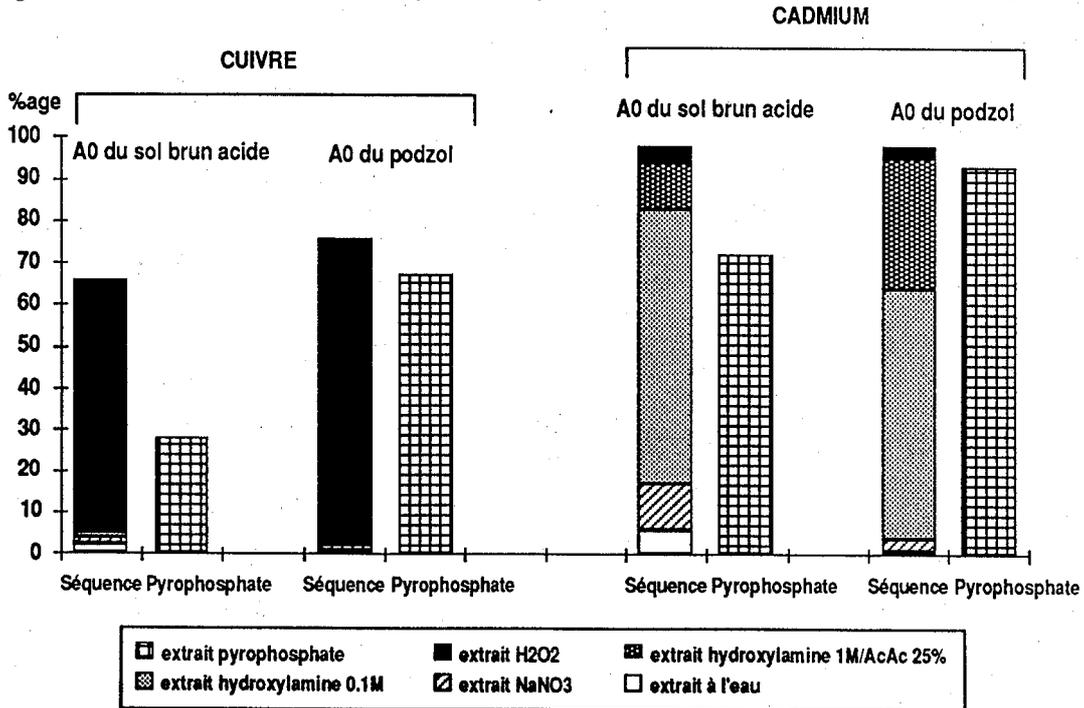


Figure 68: Comparaison des résultats de l'extraction séquentielle et des résultats de l'extraction au pyrophosphate effectuées simultanément sur les horizons  $A_0$  du sol brun acide et du podzol. Les pourcentages se réfèrent aux quantités de cuivre et de cadmium extraites par rapport aux quantités totales mesurées par extraction à l'eau égale à reflux.

0.1M/NH<sub>2</sub>OH.HCl 1M-AcAc 25%/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Si l'on considère que le pyrophosphate ne solubilise que la matière humifiée, alors la différence serait du métal lié à de la matière organique non humifiée (non extractible au pyrophosphate). Cette fraction est particulièrement importante pour le cuivre dans le A<sub>0</sub> (litière) du sol brun acide. Dans les autres cas, Cu est préférentiellement lié à la matière organique humifiée. D'autre part, le pyrophosphate extrait presque autant de Cd que la séquence d'extractants. D'après les résultats de cette dernière, Cd paraît assez peu lié à la matière organique, et semble plutôt suivre le comportement de Mn (relation montrée par ailleurs pour Zn et Mn par GOLDSMITH (1958), et l'on connaît la grande similitude de comportement entre Cd et Zn). Or d'après MAC BRIDE (1982) une liaison forte entre Mn et la matière organique est peu probable à un pH inférieur à 6. De plus, d'après VALLEE (1966) le manganèse d'une litière de modère de sapin se trouve principalement sous forme échangeable, et les résultats de l'extraction séquentielle montrent que le manganèse serait dans les deux horizons A<sub>0</sub> sous forme échangeable ou extractible par l'hydroxylamine diluée. Cd serait donc préférentiellement associé à la matière organique non humifiée par liaison faible, adsorption sur les sites d'échange par exemple. Le pyrophosphate complexerait tout le cadmium associé à la matière organique mais également solubiliserait les oxydes de Mn (JARVIS, 1984) existant éventuellement.

### 3.4. Finalement....

Il eût été intéressant et complémentaire d'effectuer l'extraction séquentielle sur les trois fractions du fractionnement physique. Eventuellement, un fractionnement physique affiné (DUCAROIR et al, 1989) aurait pu permettre d'associer les métaux, non seulement aux différents types de matière organique, mais aussi aux différents composés minéraux. Néanmoins, il faut garder à l'esprit les risques croissants de contamination et la dilution des échantillons liés à la multiplication des manipulations d'échantillons qui, au lieu d'affiner la connaissance, augmentent l'incertitude sur les données obtenues.

L'utilisation conjointe d'une extraction séquentielle et d'un fractionnement physique, bien qu'encore imparfaite et partielle permet néanmoins de tirer quelques conclusions sur la répartition du cuivre et du cadmium dans les deux sols que nous avons étudié:

Dans les horizons minéraux ou organo-minéraux à matière organique entièrement humifiée:

- Cu et Cd se trouvent principalement dans la fraction fine. Les résultats observés dans l'extraction séquentielle concernent donc principalement la fraction < 50 µm.

Dans les horizons très organiques à MO peu humifiée:

- La majorité des quantités totales de Cu et Cd se trouve dans les fractions grossières (> 100 µm), pondéralement les plus importantes.

- Cu apparaît corrélé au taux de matière organique humifiée (extractible au pyrophosphate de Na), tandis que Cd semble plus associé à la matière organique non humifiée.

- Le cuivre présente une forte affinité pour la matière organique (complexation), tandis que le cadmium est fixé préférentiellement aux oxydes de Fe et Mn (complexation de surface). Cd se fixe faiblement sur la matière organique (adsorption) non humifiée.

Si l'on considère l'extraction séquentielle comme une succession d'agents solubilisants de force et d'acidité croissantes, on peut également noter que:

- Globalement, les faibles pourcentages de Cu et Cd solubles à l'eau et échangeables, conjugués à des proportions élevées de métaux dans les fractions résiduelles sont l'indice d'un faible taux de pollution anthropique.

- Les deux métaux semblent plus facilement mobilisables dans le sol brun acide (fraction échangeable plus importante); ils le sont aussi plus dans les horizons de surface que dans les horizons profonds: les horizons de surface sont donc susceptibles de libérer facilement des métaux en solution, en particulier lors de changement des conditions de milieu et en particulier des changement de pH.

- Le cadmium est plus facilement mobilisable que le cuivre, résultat déjà montré expérimentalement par plusieurs auteurs (G. TYLER, 1978; L. TYLER et MAC BRIDE, 1982; LODENIUS et AUTIO, 1989) et confirmant ou expliquant le fait déjà observé lors de l'étude des flux, à savoir un rapport flux sortants des horizons de surface/stocks de métaux dans ces horizons plus élevé pour Cd que pour Cu.

## Chapitre II: Spéciation du cuivre et du cadmium en solution

### 1. Introduction et généralités

*Dans le chapitre précédent nous nous sommes attachés à mettre en évidence les formes d'existence des métaux dans le sol. Ce sont ces formes qui vont régir le devenir de ces éléments d'un horizon à l'autre. En particulier, ce sont elles qui vont conditionner leur capacité à migrer le long du profil en fonction des conditions de milieu. Ce chapitre se propose de vérifier sous quelles formes le cuivre et le cadmium sont effectivement présents en solution et migrent au travers du sol et des écosystèmes dans leur ensemble.*

L'étude des concentrations totales et le calcul des flux de métaux au travers des différents compartiments de l'ensemble sol-végétation a uniquement permis de mettre en évidence le fonctionnement global et les interactions existant entre les différents compartiments des écosystèmes de St-Cierges et Champex.

Ainsi la forme du métal importait peu, puisque les bilans ne concernaient que les quantités totales de métaux. Or, dans les solutions naturelles, un ion métallique hydraté, ou ion métallique libre  $Me^{n+}$ , peut participer à de nombreux équilibres physico-chimiques: il peut être complexé par des ligands simples, des ligands macromoléculaires ou colloïdaux, adsorbé par la phase solide organique ou minérale, ou assimilé par un organisme vivant. Les différentes formes métalliques qui existent alors dans ces solutions ont des réactivités très différentes et sont donc déterminantes pour la distribution et la circulation de ce métal dans l'environnement sol-végétation. Ces espèces peuvent coexister en proportions variables selon le métal considéré et les conditions physico-chimiques du milieu. L'étude de ces formes de transfert et de leur répartition relative peut être abordée en prenant comme base de réflexion soit les ligands, soit le métal. Dans notre cas les ligands principaux (voir les résultats) peuvent être assimilés aux molécules organiques. L'approche des formes de transfert par le biais de la matière organique n'a pas apporté les résultats escomptés: le fractionnement de cette dernière, entrepris sur des résines hydrophobes (Amberlite® XAD-8), des résines échangeuses d'ions (AG1-X8), ou par filtration sur gel (Bio-Gel® P-4, Biorad) a mis en évidence d'une part des adsorptions irréversibles de la matière organique et d'autre part la grande labilité des composés organiques en solution qui évoluaient rapidement au cours d'une séparation sur résine échangeuse d'ions (annexe 13: présentation de filtrations successives effectuées sur un même échantillon), phénomène également mis en évidence par ANDERSON et al (1990).

La deuxième approche a donc été préférée. Des problèmes pratiques ou théoriques se posent cependant lors de l'utilisation de la plupart des méthodes d'étude de la spéciation des éléments traces en milieu liquide, et en premier lieu le fait que les résultats obtenus dépendent de la méthode employée (FLORENCE, 1982). Etant donné la nature très hétérogène (solutions d'origine diverse provenant de l'ensemble des écosystèmes) et sujette à évolution rapide des solutions, il est apparu nécessaire de procéder globalement (étude comparative des différentes solutions à disposition), et de multiplier les méthodes d'étude.

Les techniques classiquement employées sont, soit relativement délicates à interpréter (anodic stripping voltametry: ASV), utilisent des matériaux trop contaminés pour l'étude des traces (ultrafiltration, dialyse), ou provoquent une grande dilution des échantillons (chromatographie sur gel) (FLORENCE, 1982).

Les trois méthodes suivantes ont donc finalement été choisies:

1- La modélisation mathématique de la spéciation: elle vérifie et complète les résultats obtenus expérimentalement. Cette approche plus théorique permet de calculer la répartition de toutes les espèces en solution.

2- La chromatographie d'affinité (résines échangeuses d'ions): elle permet la séparation de mélanges de solutés selon l'affinité relative d'une résine pour les différentes espèces chargées.

3- La titration potentiométrique (avec électrodes spécifiques): c'est la seule méthode qui permet de mesurer une espèce métallique en solution sans affecter l'équilibre de la solution. Elle permet également d'évaluer la capacité complexante de la matière organique en solution par titration de l'échantillon avec une solution de sel métallique.

Si l'on excepte la première méthode qui est un calcul mathématique, les deux autres techniques s'appliquent à des solutions présentant des gammes de pH et de concentrations différentes. Les études menées dans le domaine de la spéciation en phase liquide se sont principalement intéressées aux concentrations élevées de métaux ( $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  M/l), dans des solutions proches de la neutralité, car les études concernaient surtout les eaux de surface ou les eaux interstitielles des sédiments. Les faibles concentrations de métaux ( $<10^{-6}$  M/l) dans des solutions à pH bas ont été peu étudiées et les méthodes utilisées dans le cas précédent ne sont plus applicables. L'intérêt de cette étude est donc double: d'une part étudier des solutions naturelles dont le pH est compris entre 3.5 et 7 et les concentrations en métaux totaux faibles; d'autre part, comparer la titration potentiométrique et la chromatographie d'affinité afin de vérifier l'applicabilité de cette dernière (son intérêt résidant dans sa simplicité) et d'évaluer la validité de l'extrapolation des résultats de potentiométrie.

Les trois méthodes sont traitées séparément. Leurs résultats sont combinés et confrontés dans la discussion.

## 2. Prédiction des espèces en solution par modélisation (modèle thermodynamique).

### 2.1. Principe et programme de modélisation

La modélisation mathématique de la spéciation en phase liquide permet, à partir de la mesure des concentrations en éléments totaux d'une solution, d'évaluer les proportions respectives théoriques des espèces présentes en fonction de leurs constantes de stabilité. Ce sont précisément les données dont on dispose en général pour caractériser une solution. Il s'agit d'une approche très utilisée pour laquelle il existe aujourd'hui de nombreux programmes (BAHAM, 1984; SPOSITO, 1985).

Ses limites résident dans la validité des constantes thermodynamiques. En particulier, il existe très peu de données concernant les interactions métal-ligands naturels (particules solubles ou colloïdales), et parmi eux les matières organiques en solution. D'autre part, si l'on veut pouvoir tenir compte des interactions entre éléments, et en particulier entre éléments traces, il est nécessaire de posséder le plus grand nombre possible de données sur la composition des solutions.

C'est une méthode séduisante et rapide qui permet de connaître en même temps les formes de tous les éléments en solution, sans manipulation supplémentaire des échantillons. Comparée aux méthodes expérimentales, elle fournit rapidement un grand nombre d'informations.

Le programme de modélisation ADSORP a été développé par A. BOURG (1983, 1986) afin de prédire la répartition des formes chimiques dissoutes et les éventuels phénomènes de précipitation-dissolution et d'adsorption sur les matières en suspension. L'organigramme du programme et les principales constantes de stabilité utilisées sont présentés en annexe 14. La base de données thermodynamiques a été compilée par BOURG (1983). Les constantes de stabilité sont calculées à partir des relations pH-dépendantes suivantes:

$$\begin{aligned}\log \beta'_{Cd} &= 0.528 \cdot \text{pH} + 0.716 \\ \log \beta'_{Cu} &= 1.310 \cdot \text{pH} - 1.360\end{aligned}$$

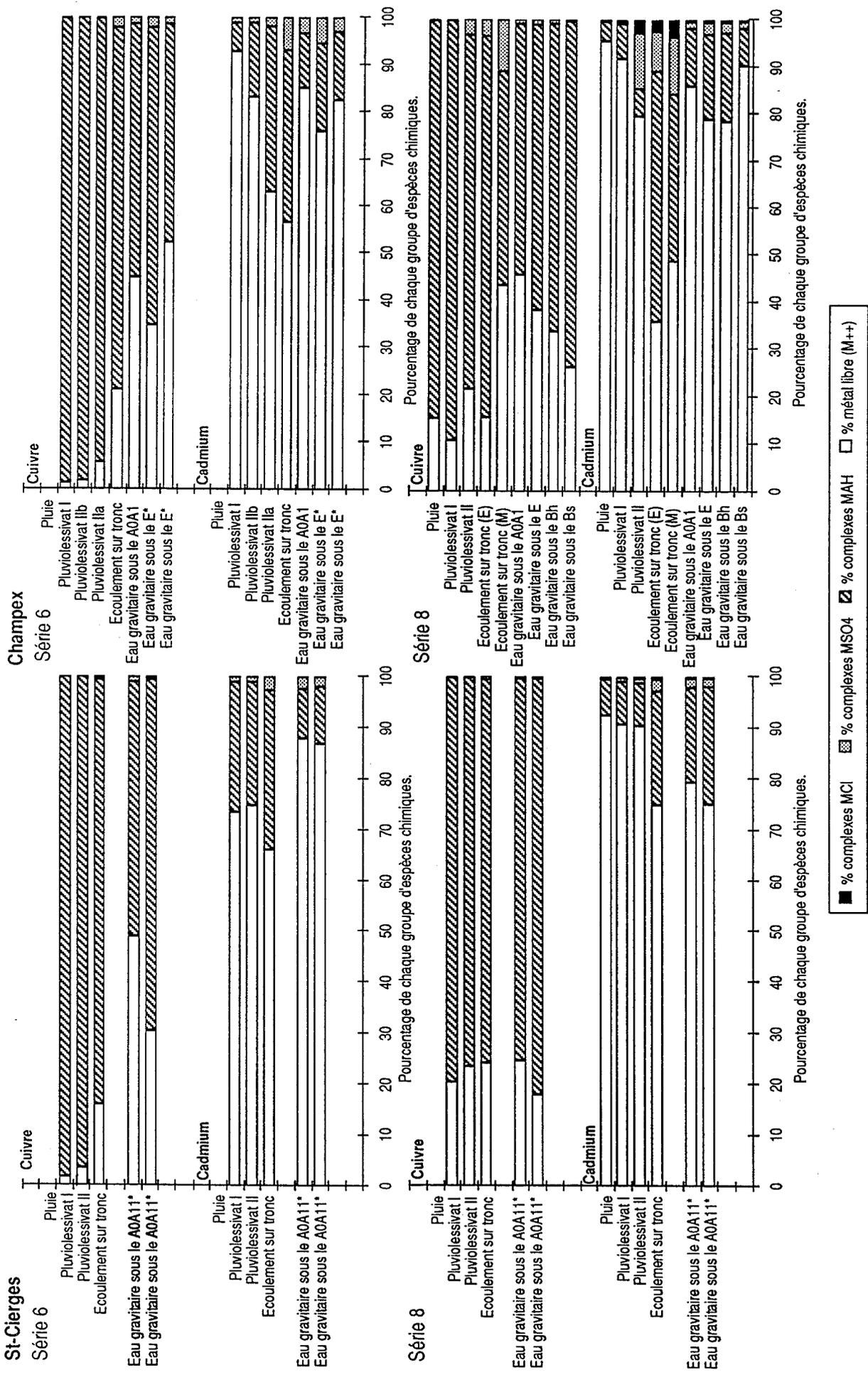
Selon DOMERGUE et VEDY (1988), elles semblent présenter une bonne adéquation avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Appliquée au départ à des eaux de surface, la version 2 de ce programme a également été utilisée pour prédire la répartition des éléments majeurs et traces dans des solutions de sol de podzol et sol brun acide à partir de concentrations théoriques (BOURG et VEDY, 1986). Nous nous proposons donc d'appliquer ce modèle à nos valeurs expérimentales.

Les échantillons présentés appartiennent aux séries 6 et 8 prélevées à St-Cierges et Champex. Il s'agit d'échantillons (et non de moyennes) de pluie, pluviollessivats, écoulements sur troncs et eaux gravitaires de sol.

### 2.2. Résultats

La figure 69 présente les résultats obtenus pour certains échantillons des séries 6 et 8 (pour le cuivre voir aussi KELLER et VEDY, (1988)).



\* Présentation pour chacun des horizons de deux échantillons provenant de deux lysimètres différents.

Figure 69: Spéciation de Cu et Cd calculée par le modèle mathématique ADSORP II (BOURG, 1983, 1986) dans les solutions de St-Cierges et Champex pour les épisodes pluvieux du 24 août 1987 (série 6) et du 12 octobre 1988 (série 8).

Dans tous les cas les principales espèces en solution sont: le métal libre ( $M^{n+}$ ), les complexes organo-métalliques (MAH) et les complexes inorganiques comprenant  $MCl$  et  $MSO_4$ . Toutes les autres espèces sont présentes en proportions négligeables.

### 2.2.1. Station de St-Cierges

Pour tous les échantillons, le cadmium est présent essentiellement sous forme libre (toujours plus de 65%), tandis que les complexes organiques du cuivre prédominent (plus de 70%). Il existe pour le cadmium un petit pourcentage d'espèces inorganiques (moins de 5%), inexistantes pour le cuivre. On constate pour Cu et Cd des pourcentages de métal libre plus élevés dans les solutions arrivant au sol collectées en octobre (série 8) que dans celles du mois d'août (série 6). Dans les eaux gravitaires le phénomène est inversé: le pourcentage de métal libre calculé pour la série d'octobre dans les solutions de sol est inférieur ou égal à celui calculé pour août. Pour l'ensemble des solutions, le pourcentage des complexes inorganiques reste stable et cette augmentation se fait au dépend des complexes organiques. Les répétitions des solutions de sol donnent des résultats très proches, et les pluviollessivats II donnent des résultats similaires à ceux des pluviollessivats I.

### 2.2.2. Station de Champex

De même qu'à St-Cierges, Cd se trouve en majorité sous forme libre et Cu inclus dans des complexes organiques. Les variations d'une série à l'autre sont faibles. Seul le cuivre des pluviollessivats est plus complexé dans la série 8 que dans la série 6. Globalement les solutions arrivant au sol présentent un pourcentage de cuivre complexé à la matière organique plus important que celui des solutions de sol. Dans ces dernières, ce taux augmente avec la profondeur.

Pour le cadmium il n'est pas possible de dégager une tendance, ni pour les apports au sol, ni pour les solutions de sol. Les écoulements le long des troncs se distinguent des autres types de solutions par un taux plus élevé de Cd présent dans des complexes organiques.

La principale différence entre les deux stations apparaît dans le pourcentage de complexes inorganiques (surtout  $MSO_4$ ) plus élevé à Champex qu'à St-Cierges.

Ces résultats théoriques doivent être vérifiés par les mesures expérimentales.

## **3. Etude des espèces en solution par chromatographie d'échange ionique**

### **3.1. Principaux avantages et Inconvénients**

Comme la réactivité d'une espèce métallique dissoute dépend de la forme sous laquelle elle se trouve, et en particulier de sa forme ionique ou complexée, une première approche simple de la forme des métaux consiste à distinguer la part de métal libre, de celle liée à des ligands. Les ions métalliques sont chargés positivement, les ligands seront généralement chargés négativement s'il s'agit de matière organique. Une séparation selon la charge des molécules devrait permettre d'évaluer la part des métaux liée à des ligands organiques et celle présente sous forme ionique ou complexée à des molécules chargées positivement (hydroxydes de Fe ou Al). Enfin, le traitement simultané d'échantillons possédant de faibles concentrations en métaux et couvrant une large gamme de pH d'une part, et l'évolution rapide des matières organiques d'autre part, nécessitent l'emploi d'une technique alliant rapidité et simplicité et donc permettant le traitement de nombreux échantillons tout en limitant les contaminations lors des manipulations.

Les résines échangeuses d'ions répondent à ces critères et permettent de traiter immédiatement des solutions uniquement filtrées au préalable à  $0.45 \mu m$ .

Les principaux inconvénients liés à l'utilisation de résines sont d'une part l'existence d'adsorptions irréversibles et non spécifiques, d'autre part un déplacement des équilibres et en particulier une dissociation des complexes labiles (la résine entre alors en compétition avec le ligand et lui "arrache" le métal).

Ce type de résine permet, du moins théoriquement, une séparation globale des composés en solution selon leur charge et leur encombrement moléculaire (principe d'exclusion dépendant du degré de "cross-linkage" de la résine). Elle permet également de déterminer grossièrement le degré d'affinité du métal pour la matière organique grâce à la séparation simultanée de cette dernière et de Cu et Cd.

### 3.2. Matériel et méthodes

Les échantillons analysés, filtrés à 0.45  $\mu\text{m}$ , frais ou décongelés, comprennent les solutions récoltées pour tous les compartiments des deux écosystèmes, et les solutions de centrifugation de sol, tous ces échantillons appartenant aux séries définies au chapitre 1 de la troisième partie (séries 5 (partielle), 6, 7, 8 pour St-Cierges; séries 6, 8, 9, 10, 11 pour Champex).

#### 3.2.1. Caractéristiques et préparation des résines

On utilise en parallèle une résine échangeuse de cations (AG50W-X8, Biorad) et une résine échangeuse d'anions (AG1-X8, Biorad). Deux types de conditionnement ont été testés: d'une part des colonnes pré-remplies par la résine, d'autre part des résines incluses dans des membranes de filtration.

Les caractéristiques et protocoles respectifs des deux préparations sont consignés dans le tableau 27 ci-dessous:

*Tableau 27: caractéristiques générales et procédure d'emploi des deux présentations des résines échangeuses d'anions (AG1-X8) et de cations (AG50W-X8) utilisées sur les échantillons*

	Colonnes pré-remplies		Membranes-disque Bio-Rex <sup>®</sup>	
	AG <sup>®</sup> 50W-X8	AG <sup>®</sup> 1-X8	AG <sup>®</sup> 50W-X8	AG <sup>®</sup> 1-X8
<b>Caractéristiques</b>				
forme ionique	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
taille (mesh)/diamètre	100-200		25 mm	
taille des pores	-		0.45 $\mu\text{m}$	
matrice de la résine	Styrène divinylbenzène			
capacité	1.7 meq/ml	1.4 meq/ml	0.58 meq/disque	0.25 meq/disque
groupement fonctionnel	$\phi$ -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\phi$ -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\phi$ -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\phi$ -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
dim. du lit de résine	0.8 x 4 cm		22 x 0.6 mm	
nature du support	colonne de PP		membrane de PTFE	
<b>Procédure</b>				
préparation	écoulement gravitaire de 25 ml d'eau bidistillée		injection à la seringue de 10 ml d'eau bidistillée	
utilisation	écoulement gravitaire de 25 à 50 ml de solution		injection à la seringue de 10 ml de solution	
analyse	acidification des solutions et dosage			

D'après les indications du fabricant, ces résines échangeuses d'ions permettent la séparation des composés en solution selon les modalités indiquées dans le tableau 28.

La séparation entre "retenu" et "non retenu" est purement opérationnelle et sera discutée plus loin. Elle concerne les espèces métalliques et la matière organique. On admet généralement que la matière organique humifiée est essentiellement chargée négativement. Elle est donc normalement retenue sur la résine échangeuse d'anions par force électrostatique, bien que d'autres mécanismes puissent favoriser des adsorptions irréversibles. Comme la taille des molécules fixées est fonction du degré de "cross-linkage" de la résine (8% dans notre cas), elle ne sera théoriquement fixée que si son poids moléculaire (PM) est < 1000 dalton (principe d'exclusion).

Tableau 28: Modalités de séparation des composés en solution par les résines échangeuses d'ions (AG1-X8) et (AG50W-X8) selon BIO-RAD Laboratories (1982).

Type de résine	échangeuse d'anions	échangeuse de cations
Composés retenus	Espèces ioniques chargées négativement avec un PM <1000 dalton.	Métal libre $Me^{n+}$ . Espèces ioniques chargées positivement avec un PM <1000.
Composés non retenus	Métal libre $Me^{n+}$ . Espèces ioniques chargées positivement. Espèces ioniques chargées négativement avec un PM >1000. Molécules neutres.	Espèces ioniques chargées négativement. Espèces ioniques chargées positivement avec un PM >1000. Molécules neutres.

Les cations sont normalement retenus sur la résine cationique: l'observation éventuelle de métaux fixés sur la résine échangeuse d'anions, laisse prévoir une liaison avec la matière organique. C'est sur ce principe que nous baserons nos interprétations futures.

### 3.2.2. Méthodes analytiques

Après passage sur les résines, le carbone organique total dissous (COT) est mesuré, et Cu et Cd sont analysés dans les solutions acidifiées selon les techniques présentées en annexes 4 et 6. Des solutions témoins d'eau bidistillée (MilliQ®) suivent la même procédure que les échantillons.

### 3.3. Résultats

Les résultats détaillés de chaque série sont consignés en annexe 15.

Notons tout de suite que le type de présentation des résines n'a pas eu d'influence. Des échantillons ayant été traités selon les deux protocoles n'ont pas donné de résultats significativement différents.

#### 3.3.1. Séparation sur résine échangeuse d'anions.

La figure 70 présente les résultats moyens pour les deux stations et pour COT, Cu et Cd. Les résultats étant homogènes, les deux stations et Cu, Cd et COT sont traités simultanément.

La pluie présentée n'est pas une moyenne, mais un échantillon individuel ayant une concentration en carbone très faible. Pour chaque type d'apport au sol et pour la pluie, les 3 éléments présentent les mêmes répartitions retenu/non retenu à St-Cierges et Champex. On obtient également la même répartition retenu/non retenu dans les eaux gravitaires des horizons  $A_0A_{11}$  du sol brun acide et  $A_0A_1$  du podzol, pour COT, Cu et Cd.

Globalement, toujours plus de 40% du cuivre est retenu sur la résine échangeuse d'anions, tandis qu'en général moins de 40% de Cd est fixé. Le carbone organique dissous présente plus de variations, le pourcentage de carbone fixé oscillant entre 30 et 100%.

Les proportions de Cu, Cd ou carbone fixés les plus élevées se trouvent dans les pluviolessivats I et II et dans les solutions de sol des horizons organo-minéraux. Dans les écoulements le long des troncs on n'observe jamais plus de 50% de métal ou de carbone retenus.

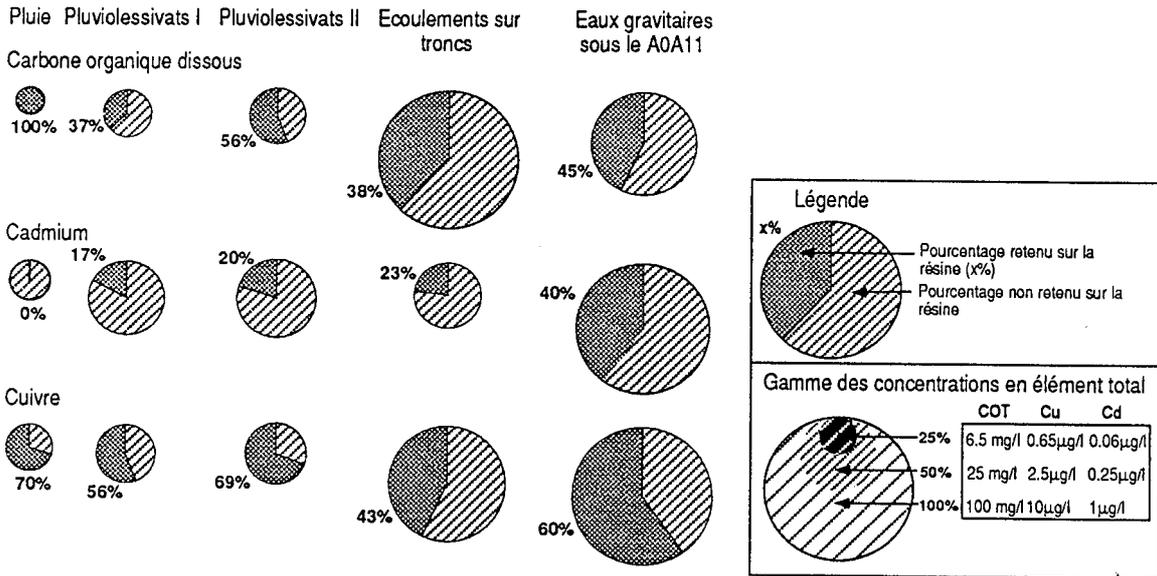
Les deux stations s'opposent principalement sur deux points: à St-Cierges les pourcentages de COT, Cu et Cd fixés sur la résine sont plus élevés dans les pluviolessivats II que dans les pluviolessivats I. A Champex le phénomène est inversé. Les solutions de sol du podzol présentent beaucoup de variations, mais les proportions fixées diminuent à chaque horizon pour être minimales sous le  $B_h$ . Sous le  $B_s$  ces pourcentages augmentent pour atteindre plus de 30% pour COT et Cd et 100% pour Cu.

Dans les solutions de centrifugation (uniquement présentées en annexe 15), les proportions de Cu et Cd fixées par la résine sont plus élevées dans les horizons profonds, tandis qu'en général, moins de 50 % du cuivre et du cadmium extraits des litières sont retenus.

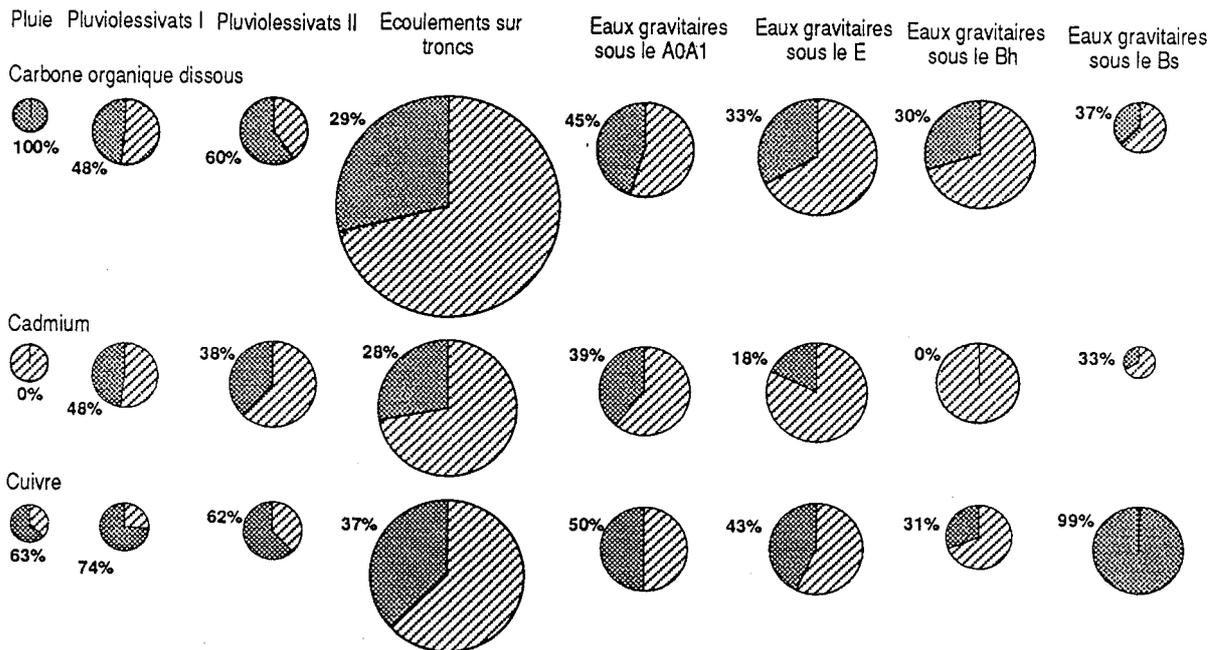
### 3.3.2. Séparation sur résine échangeuse de cations.

Toutes les solutions des deux écosystèmes présentent une grande homogénéité de comportement vis-à-vis de la résine échangeuse de cations (figure 71). Pour un métal donné, c'est à Champex que l'on observe la plus grande dispersion des résultats.

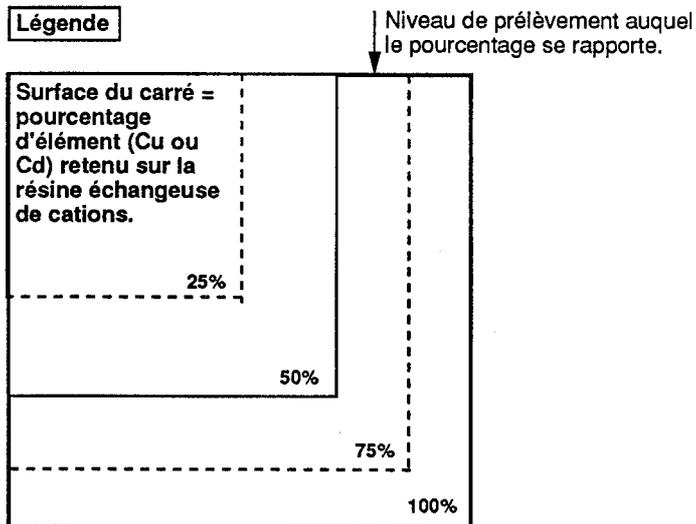
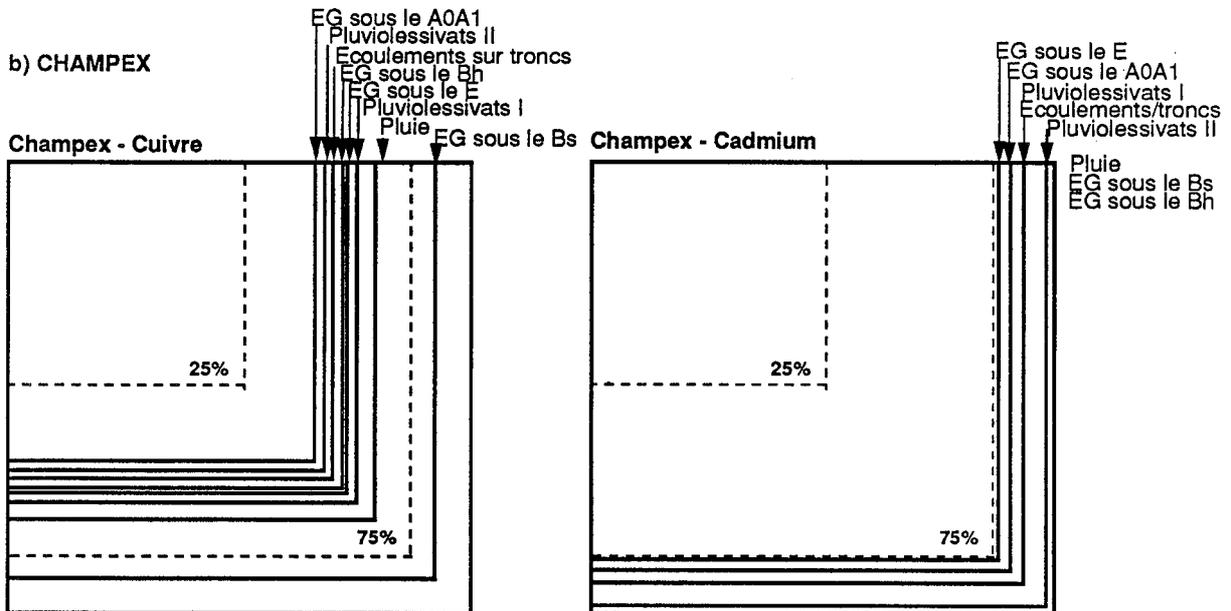
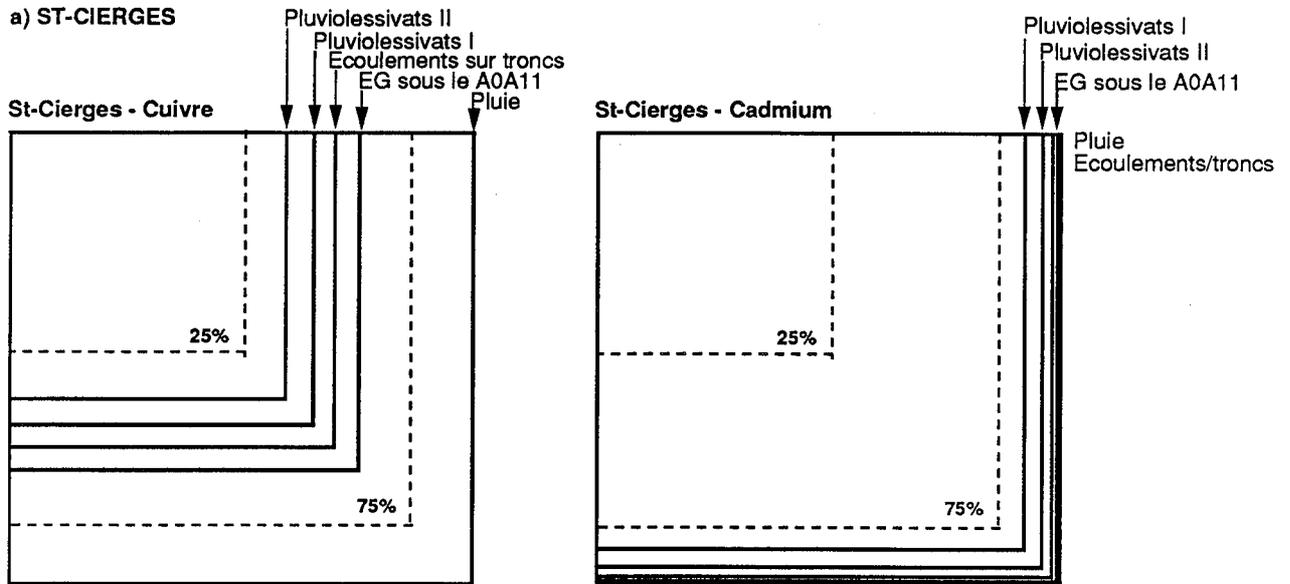
#### a) ST-CIERGES



#### b) CHAMPEX



Figures 70a et 70b: proportions respectives de Cu, Cd et COT retenus sur la résine échangeuse d'anions par rapport au total de l'élément en solution. a) St-Cierges: moyennes de 3 campagnes de prélèvement. b) Champex: moyennes de 3 à 5 campagnes de prélèvement. La surface des cercles est proportionnelle aux concentrations en solution de l'élément considéré.



Figures 71a et 71b: proportions respectives de Cu et Cd retenus sur la résine échangeuse de cations par rapport au total de l'élément en solution. a) St-Cierges: moyennes de 3 campagnes de prélèvement; b) Champex: moyennes de 3 à 5 campagnes de prélèvement.

La principale différence se situe entre le cuivre et le cadmium: la résine retient toujours plus de 75% du cadmium, tandis que 50% du cuivre total seulement est fixé. La pluie de St-Cierges (une mesure) fait exception avec 100% de cuivre fixé. Pour les deux métaux le pourcentage retenu est toujours supérieur à 25% (pour le carbone, non représenté, il est toujours inférieur à 20%). Dans les solutions de centrifugation (résultats en annexe 15), les pourcentages de Cd et Cu retenus sur la résine sont en général plus élevés que dans les eaux gravitaires des mêmes horizons.

### 3.3.3. Interprétation des résultats obtenus par les résines échangeuses d'ions.

Les résultats obtenus par la résine échangeuse de cations ont montré peu de variations inter-échantillons. Avec la résine échangeuse d'anions il se dégage selon le type de solution des tendances qu'il est cependant délicat d'interpréter directement (notons seulement que des mesures effectuées dans des solutions de sol provenant de sol brun acide, après séparation sur résine Séphadex, ont donné un pourcentage de Cu fixé à la résine de 50% (DUFFY et al, 1989), soit un résultat similaire à ceux trouvés pour les horizons supérieurs de St-Cierges et Champex). Il est donc apparu nécessaire dans un premier temps de synthétiser les résultats obtenus par les deux types de séparation et dans un deuxième temps de les valoriser en faisant intervenir d'autres facteurs pour une meilleure compréhension des phénomènes. Le pH et le taux de saturation en Cu et Cd de la matière organique ont été testés comme paramètres explicatifs. Le taux de saturation de la matière organique est défini comme  $[Me]_{lié}/[COT]$  (expérimentalement  $[Me]_{lié}=[Cu]_{nég}$ ). Il s'agit donc d'une hypothèse simplificatrice puisque seul le métal étudié (Cu ou Cd) est pris en considération dans le calcul. Nous ferons également intervenir le rapport  $[Me]_{tot}/[COT]$ .

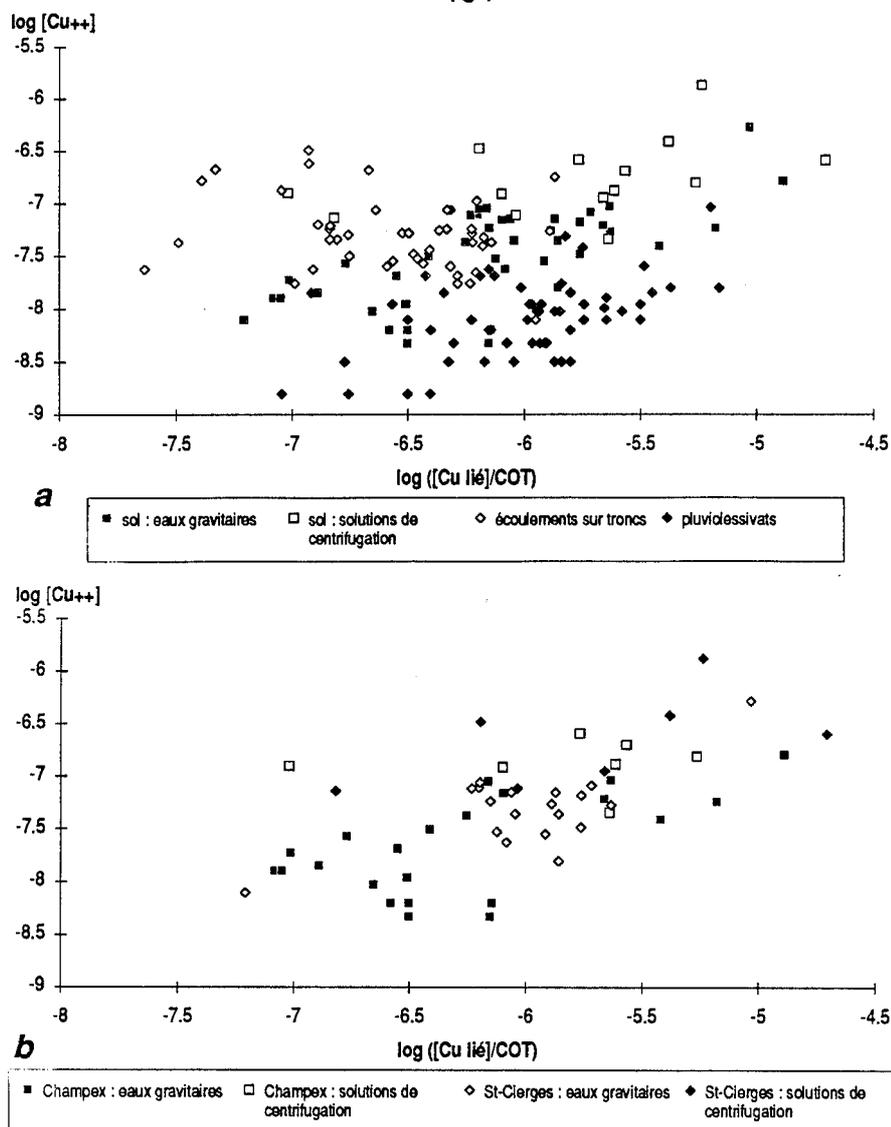
L'addition des résultats obtenus par l'une et l'autre des résines donne une somme de Cu et Cd supérieure aux concentrations totales mesurées dans les solutions initiales (vrai sauf pour les écoulements le long des troncs). Ceci est particulièrement évident pour le cadmium. Il apparaît donc qu'une partie du cuivre et du cadmium se fixe sur les deux types de résines. Deux interprétations peuvent être avancées: (1) il existe des composés "ambivalents" possédant à la fois des charges positives et des charges négatives. Les résultats obtenus pour le carbone organique montrent que l'on n'a presque pas de carbone fixé sur la résine cationique. D'autre part BAHAM et SPOSITO (1983) ont montré que la matière organique possédait principalement des charges négatives. D'autres complexes, susceptibles de posséder les deux types de charges sont, d'après les résultats de la modélisation, inexistantes. Les composés ne sont donc pas ambivalents. (2) la résine entre en compétition avec des ligands (complexes dits labiles) cédant facilement leurs cations métalliques. Cette deuxième hypothèse semble donc la plus plausible. Notons également que l'existence de complexes de charge neutre semble peu probable (CAMERLYNCK et KIEKENS, 1982).

Enfin, le passage de quelques échantillons successivement sur la résine anionique puis la résine cationique montrent que la quasi-totalité du cadmium est fixée sur les résines. Il apparaît donc que ces métaux ne sont présents que sous forme ionique ou liée à des complexes principalement organiques de taille inférieure à 1000 dalton. Les résultats concernant le cuivre étant malheureusement non interprétables, nous étendrons provisoirement les conclusions du cadmium au cuivre.

De ces deux réflexions, il est possible de conclure avec cependant beaucoup de précautions que globalement le métal fixé sur la résine anionique correspond par sous-estimation au métal lié à la matière organique, tandis que celui retenu sur la résine cationique sur-estime le métal présent sous forme libre. Ceci est vrai pour le cadmium connu pour former des complexes très labiles avec la matière organique, mais également pour le cuivre en dessous de pH 4.5 (JEFFERY et UREN, 1983). Malgré cela, et en étant bien conscient des erreurs faites lors de cette simplification, on peut évaluer l'impact du pH et du taux de saturation de la matière organique sur les concentrations en métal libre en solution.

Les figures 72a et 72c présentent les résultats obtenus pour le cuivre: des tendances générales significatives sont visibles lorsqu'on prend en compte toutes les solutions des deux stations. Les concentrations en cuivre libre diminuent avec l'augmentation du pH, et augmentent avec un taux de saturation croissant de la matière organique, et ceci de manière presque linéaire. La combinaison des deux facteurs permet alors de construire un modèle descriptif de régression linéaire (tableau 29) expliquant de manière satisfaisante les concentrations de cuivre libre et tel que:

$$\log [Cu^{++}] = -3.217 - 0.524 \text{ pH} + 0.331 \log ([Cu]_{lié}/COT)$$



Figures 72a et b: relation entre  $\log ([Cu]_{lié}/COT)$  et le cuivre "libre"  $\log [Cu^{++}]$  calculés d'après les résultats des résines échangeuses de cations, a) pour les stations de St-Cierges et Champex et toutes solutions confondues; b) comme a). pour les eaux gravitaires et les solutions de sol prélevées par centrifugation.

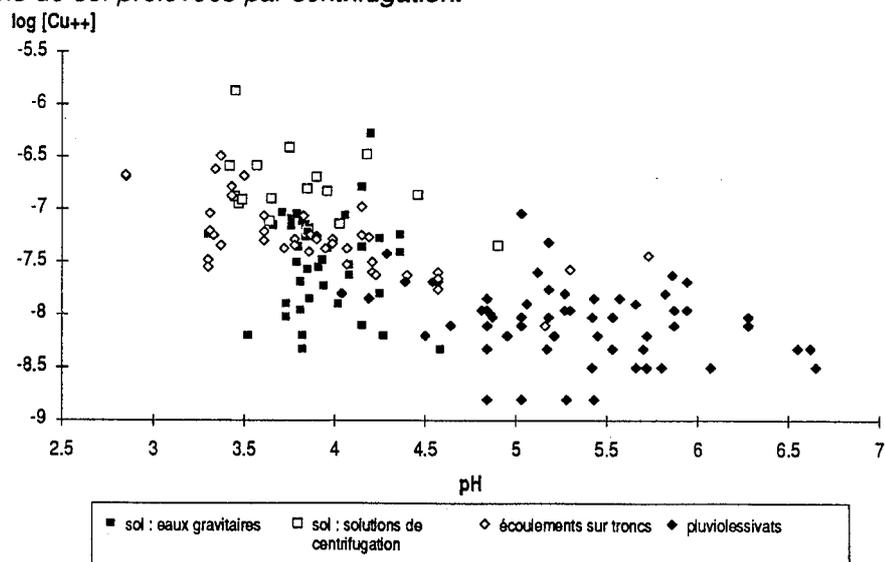


Figure 72c: relation entre le pH et le cuivre "libre"  $\log [Cu^{++}]$  calculé d'après les résultats des résines échangeuses de cations, pour les stations de St-Cierges et Champex et toutes solutions confondues.

## Description des paramètres de la régression multiple

$$Y = \log [\text{Cu}^{++}]$$

$$X1 = \text{pH} ; X2 = \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$$

N	R	R <sup>2</sup>
147	0.753	0.567

Tableau des variances

Source	Degré de liberté	Σ des carrés	Carrés moyens	Test de F
REGRESSION	2	26.82	13.41	95.039
RESIDUELLE	145	20.46	0.141	p=0.0001
TOTALE	147	47.28		

Tableau des coefficients

Paramètre	Valeur	Erreur stand.	Valeur de t	Probabilité
Ordonnée à l'origine	-3.217			
pH	-0.524	0.038	13.788	0.0001
log ([Cu] <sub>lié</sub> /COT)	0.331	0.061	5.426	0.0001

Tableau 29: modèle descriptif de régression linéaire multiple des concentrations de cuivre libre ( $\log[\text{Cu}^{++}]$ ) en fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique en cuivre ( $\log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$ ) calculés à partir des résultats des résines échangeuses d'ions de toutes des solutions collectées à St-Cierges et Champex.

## Description des paramètres de la régression multiple

$$Y = \log [\text{Cd}^{++}]$$

$$X1 = \text{pH} ; X2 = \log ([\text{Cd}]_{\text{lié}}/\text{COT})$$

N	R	R <sup>2</sup>
91	0.735	0.540

Tableau des variances

Source	Degré de liberté	Σ des carrés	Carrés moyens	Test de F
REGRESSION	2	17.218	8.609	52.279
RESIDUELLE	89	14.656	0.165	p=0.0001
TOTALE	91	31.875		

Tableau des coefficients

Paramètre	Valeur	Erreur stand.	Valeur de t	Probabilité
Ordonnée à l'origine	-3.906			
pH	-0.469	0.051	9.194	0.0001
log ([Cd] <sub>lié</sub> /COT)	0.332	0.055	6.021	0.0001

Tableau 30: modèle descriptif de régression linéaire multiple explicative des concentrations de cadmium libre ( $\log[\text{Cd}^{++}]$ ) en fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique en cadmium ( $\log ([\text{Cd}]_{\text{lié}}/\text{COT})$ ) calculés à partir des résultats des résines échangeuses d'ions de toutes les solutions collectées à St-Cierges et Champex.

Notons que si on ne prend en compte que les solutions de sol, il est possible de mettre en évidence une relation non linéaire encore plus nette entre  $[\text{Cu}^{++}]$  et le taux de saturation de la matière organique (figure 72b). Dans ce cas précis, une régression polynomiale d'ordre deux explique la relation de la manière suivante:

$$\log [\text{Cu}^{++}] = +0.759 + 2.081 \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) + 0.123 [\log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})]^2$$

Dans toutes les solutions, sans distinction d'origine, la répartition du cuivre entre cuivre libre et cuivre complexé peut donc être décrite de manière satisfaisante par un modèle unique de régression multiple faisant intervenir le pH et le taux de saturation de la matière organique en solution. Dans les solutions de sol (eaux gravitaires et solutions de centrifugation) cependant,

le rôle du pH semble plus limité et le taux de saturation de la matière organique peut alors suffire à expliquer les concentrations en cuivre libre.

Si la même démarche est effectuée pour le cadmium, on observe comme pour le cuivre que (figures 73a et 73b) le cadmium libre augmente quand le pH baisse et le taux de saturation augmente. Le modèle de régression expliquant cette double relation est alors du type (tableau 30):

$$\log [\text{Cd}^{++}] = -4.237 - 0.403 \text{ pH} + 0.323 \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$$

Les coefficients finaux de régression multiple respectivement de 0.753 pour Cu et 0.735 pour Cd peuvent être améliorés et atteignent respectivement 0.806 et 0.818 si l'on considère le rapport  $[\text{Me}]_{\text{tot}}/\text{COT}$  au lieu de  $[\text{Me}]_{\text{lié}}/\text{COT}$ , mais c'est la régression simple  $\log[\text{Cd}^{++}] = f(\log[\text{Cd}]_{\text{tot}}/\text{COT})$  qui est surtout améliorée. Il est possible d'expliquer cela par deux faits distincts: la séparation effectuée entre métal libre et métal lié ne correspond pas exactement à la réalité et la gamme des concentrations très basse favorise l'augmentation des incertitudes sur les mesures. Prendre le métal total pour les calculs de ce type de relation permet de s'affranchir de la mesure du métal lié. Cela permet également d'obtenir un modèle descriptif plus satisfaisant, mais le terme  $[\text{Me}]_{\text{tot}}/\text{COT}$  ne peut plus être rattaché à une signification précise et en particulier à la saturation de la matière organique. C'est pourquoi nous avons préféré les représentations effectuées à partir des concentrations en métal lié. A titre indicatif, les régressions multiples de la forme  $\log[\text{Cd}^{++}] = f(\log[\text{Cd}]_{\text{tot}}/\text{COT}; \text{pH})$  sont présentées ci-dessous:

$$\log [\text{Cu}^{++}] = -0.743 - 0.459 \text{ pH} + 0.833 \log ([\text{Cu}]_{\text{tot}}/\text{COT}) \text{ avec } r = 0.836^{****}$$

$$\log [\text{Cd}^{++}] = -1.467 - 0.399 \text{ pH} + 0.767 \log ([\text{Cd}]_{\text{tot}}/\text{COT}) \text{ avec } r = 0.818^{****}$$

(Calculs effectués sans tenir compte des écoulements le long des troncs de Champex).

Notons enfin que les écoulements le long des troncs, qui ne satisfont pas aux modèles proposés, semblent se distinguer par le type de composés organiques se liant aux métaux. Contrairement aux autres solutions, la somme de Cu et Cd fixés par les deux résines n'atteint généralement pas 100%. Il est donc fort probable que ces deux métaux soient fixés à des molécules organiques de taille supérieure à 1000 dalton qui seraient exclues par les deux traitements.

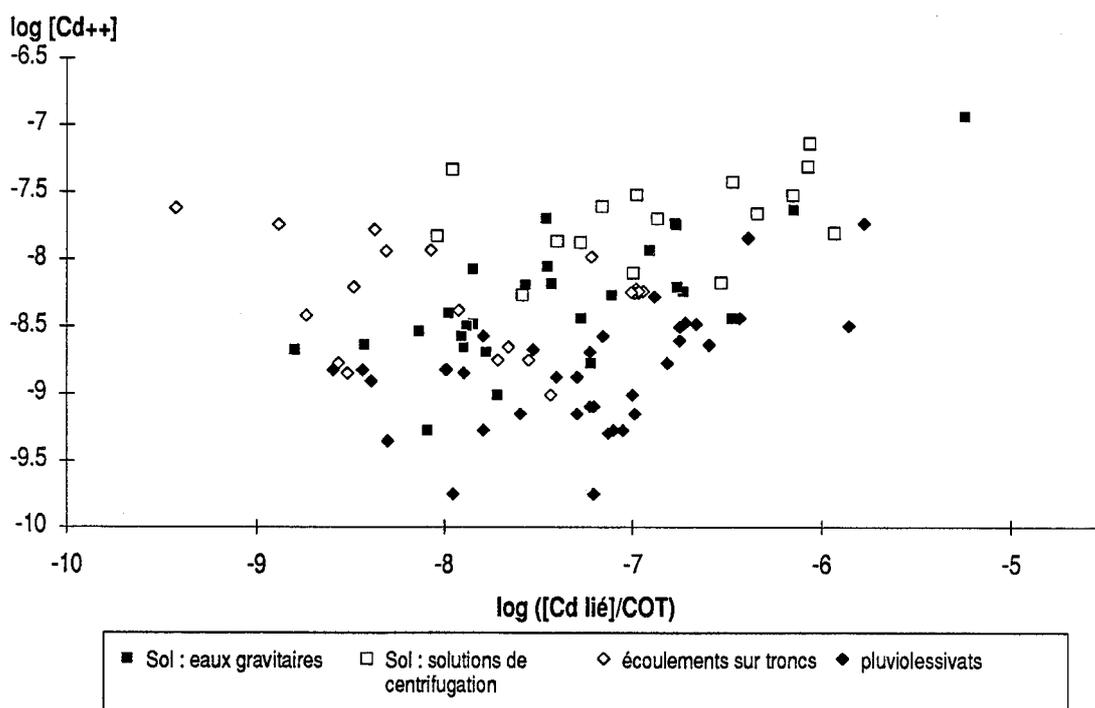


Figure 73a: relation entre  $(\log ([\text{Cd}]_{\text{lié}}/\text{COT}))$  et le cadmium "libre"  $(\log[\text{Cd}^{++}])$  calculés d'après les résultats des résines échangeuses de cations, pour les stations de St-Cierges et Champex et toutes solutions confondues.

Finalement le principal intérêt de cette approche est la mise en évidence des paramètres contrôlant les concentrations de métal libre en solution: le pH et le taux de saturation de la matière organique sont déterminants pour les deux métaux étudiés. Il faut rappeler que les calculs effectués se voulaient une approche globale des résultats obtenus par chromatographie d'échange ionique. Les régressions multiples décrivant l'importance du pH et du taux de saturation dans l'explication des concentrations de métal libre ne peuvent pas être utilisées comme bases pour une éventuelle prédiction. En particulier, les résultats obtenus par les résines échangeuses d'ions doivent tout d'abord être confrontés à des résultats obtenus par mesure précise d'une espèce métallique présente en solution.

C'est ce que nous allons tenter de faire maintenant, en mesurant par titration potentiométrique les concentrations de métal libre en solution.

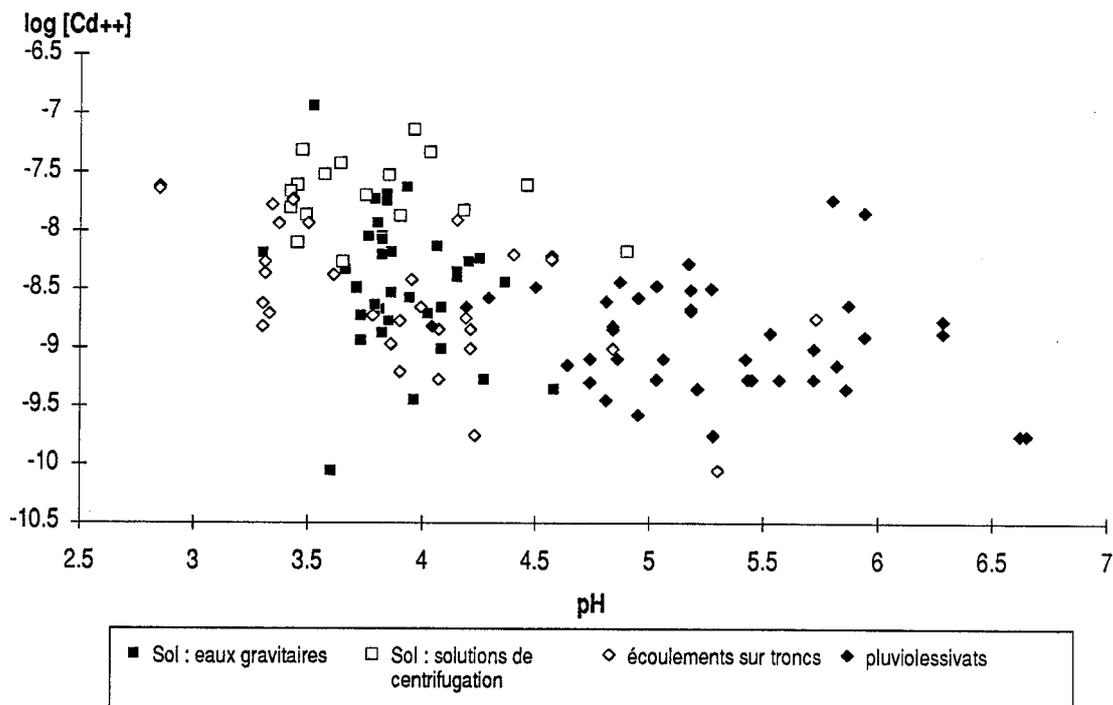


Figure 73b: relation entre le pH et le cadmium "libre" ( $\log[\text{Cd}^{++}]$ ) calculé d'après les résultats des résines échangeuses de cations, pour les stations de St-Cierges et Champex et toutes solutions confondues.

## 4. Mesure des propriétés complexantes de la matière organique par titration potentiométrique

### 4.1. Principe et domaine d'application.

On dispose à ce stade du travail, des paramètres suivants:

- les concentrations totales de Cd et Cu en solution:  $[\text{Cd}]_{\text{tot}}$  et  $[\text{Cu}]_{\text{tot}}$ ;
- la concentration totale de ligand L en solution,  $[\text{L}]_{\text{tot}}$  assimilé principalement à la matière organique (COT) (cf. résultats d'ADSORP 2);
- les proportions des diverses formes chimiques de Cu et Cd par rapport à  $[\text{Cd}]_{\text{tot}}$  et  $[\text{Cu}]_{\text{tot}}$ , obtenues après séparation sur les résines échangeuses d'ions.

L'idéal consisterait à étudier la distribution des espèces métalliques dans le milieu naturel non modifié, c'est-à-dire sans séparation, de façon à ne pas perturber les équilibres auxquels participent les métaux. Mais il existe actuellement fort peu de méthodes analytiques suffisamment sensibles et sélectives obéissant à cette condition. La titration potentiométrique, qui utilise des électrodes sélectives, offre un avantage certain: elle permet d'évaluer la mobilité d'un métal par mesure directe des concentrations de l'ion métallique hydraté en solution.

Cependant, les électrodes spécifiques manquent de sensibilité: leur limite de détection est de l'ordre de  $\pm 10^{-6}$  M en métal total, et on ne peut analyser qu'un nombre limité d'éléments (pour les métaux lourds: Cd, Cu, Pb). De plus, des interférences sont toujours possibles: la réponse d'une électrode spécifique au cadmium n'est sélective que si  $[Cd]_{tot} > 10^* [Cu]_{tot}$ . Il est donc impossible de les utiliser directement dans les solutions qui nous intéressent.

Par contre, si la concentration totale de cuivre, par exemple, dépasse  $10^{-6}$  M (ou 70  $\mu$ g/l), alors une électrode spécifique au cuivre peut servir à doser le cuivre libre en solution et donc par là même permettre la caractérisation des propriétés complexantes de la matière organique. Il nous a donc semblé intéressant de titrer par le cuivre les différents types de solutions prélevées dans un écosystème afin d'en comparer les capacités complexantes.

#### 4.2. Choix des échantillons

Une titration prenant environ une journée, un nombre limité d'échantillons a été analysé. L'"écosystème podzol" a été choisi pour des raisons pratiques: la possibilité de récolter des solutions sous tous les horizons du profil avec un volume suffisamment élevé, des variations importantes de leurs teneurs en carbone organique soluble et le fait que les résultats obtenus par résines échangeuses d'ions laissent supposer des variations dans la qualité de la MO plus importantes que dans l'"écosystème sol brun acide". De plus les acides fulviques formés dans l'horizon A<sub>0</sub> d'un podzol sont spécialement réactifs et fixent de fortes quantités d'Al et de Fe lors de leur percolation à travers de l'horizon E (VEDY et BRUCKERT, 1979) avant de précipiter dans les horizons spodiques lorsque le rapport métal/acide fulvique dépasse une valeur critique (DE CONINCK, 1983). C'est donc dans cet écosystème qu'on s'attend à avoir le plus de variations dans les propriétés complexantes de la matière organique des eaux gravitaires: les propriétés complexantes vis-à-vis du cuivre devraient diminuer avec la profondeur à cause de la compétition entre le cuivre d'une part et le fer et l'aluminium d'autre part pour les sites complexants des acides fulviques.

#### 4.3. Protocole expérimental

Au cours d'une titration, on connaît la concentration totale de la matière organique (correspondant au COT mesuré); en faisant varier les paramètres expérimentaux  $[Cu]_{tot}$  et pH et en mesurant les concentrations de métal libre par l'électrode spécifique au cuivre, on a donc les données nécessaires pour estimer la réactivité du milieu vis-à-vis du cuivre.

Les conditions expérimentales choisies sont dictées par la sensibilité (les concentrations totales en cuivre variaient entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$  M) et la sélectivité de l'électrode spécifique au cuivre (des interférences étant possibles avec le proton, le pH des titrations a été fixé à 5.0, 5.5, 6.0 et 6.5). Pour éviter toute variation de la force ionique de la solution en cours de titration, elle a été ajustée par  $NaNO_3$  0.1 M.

Les concentrations de cuivre ionique libre  $[Cu^{2+}]$  ont été mesurées par une électrode Tacussel PCu2M et une électrode de référence Metrohm EA 420 Ag/AgCl/KCl 3M//0.1M  $NaNO_3$ /. Les potentiels sont mesurés par un potentiomètre Orion Ionalyzer/901, relié à un enregistreur W+W 1100; leurs valeurs sont relevées lorsque leurs dérives sont inférieures à 0.1 mV.min<sup>-1</sup>. Les courbes d'étalonnage et les courbes de titration (pour des concentrations totales en cuivre allant de  $10^{-7}$  à  $10^{-3}$  M dans  $10^{-1}$  M  $NaNO_3$ ) sont conduites à une température de 25°C et sous atmosphère d'azote dans des cellules Metrohm EA 876-20; les solutions de cuivre, ajoutées à l'aide de micropipettes Socorex, sont préparées en dissolvant  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$  dans  $NaNO_3$   $10^{-1}$  M et  $HNO_3$  (afin d'éviter l'hydrolyse de Cu(II)) de façon à obtenir des concentrations  $10^{-2}$  M en Cu(II) et  $10^{-3}$  M en  $HNO_3$ ,  $10^{-3}$  M en Cu(II) et  $10^{-4}$  M en  $HNO_3$ ,  $10^{-4}$  M en Cu(II) et  $10^{-5}$  M en  $HNO_3$ . Lors des titrations, le pH est soigneusement contrôlé par une électrode de verre combinée Metrohm reliée à un Combi-Titreur Metrohm E603/ E 473 /E 425 et ajusté à la valeur désirée par  $NaOH$   $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  ou  $10^{-2}$  M. Tous les réactifs utilisés sont des produits Merck *pro anal.*

#### 4.4. Résultats

La figure 74 présente les variations du potentiel d'une électrode spécifique au cuivre en fonction du logarithme de la concentration totale du cuivre en solution (M) lors de deux titrations: l'une en absence de matière organique (courbe a, ou courbe de calibration de l'électrode), l'autre en présence de matière organique (courbe b). Au début de la titration, le potentiel de l'électrode, pour une même concentration totale de cuivre, est généralement plus

bas en présence (courbe b) qu'en absence (courbe a) de matière organique, les deux courbes se rejoignant pour  $\log [\text{Cu}]_{\text{tot}} \approx -4$ . La réponse de l'électrode spécifique est donnée par:

$$E = E_0 + p \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (1)$$

où  $[\text{Cu}^{2+}]$  est la concentration de l'ion hydraté en solution

$E_0$  et  $p$  des paramètres calculés à partir d'une courbe de calibration.

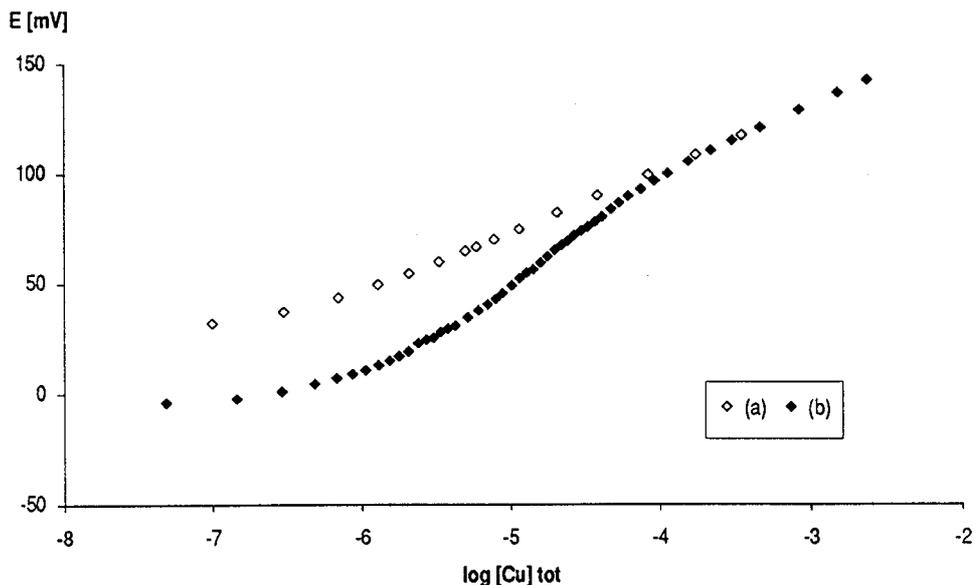


Figure 74: variation du potentiel d'une électrode sélective au cuivre en fonction de la concentration totale du cuivre en solution (M). (a) Calibration, COT = 0. (b) Eau gravitaire A0A1, COT = 35 mg/l, pH = 5.5.  $E_0 = 217.3$  mV;  $p = 28.9$  M/mV;  $T = 25$  °C; dans  $\text{NaNO}_3$   $10^{-1}$  M.

L'abaissement du potentiel de l'électrode indique que la concentration de cuivre libre est nettement plus faible en présence de matière organique: les ligands fixent une bonne partie du cuivre ajouté, jusqu'à saturation des groupements fonctionnels, pour  $\log [\text{Cu}]_{\text{tot}} \approx -4$ , ce qui correspond à une capacité complexante maximum d'environ 2.5 mM/gramme de carbone organique; cette valeur n'est donnée qu'à titre indicatif car les conditions de titration n'ont pas été choisies de façon à assurer une détermination précise du point de saturation, mais plutôt des valeurs de concentration de métal libre fiables dans les faibles domaines de concentration.

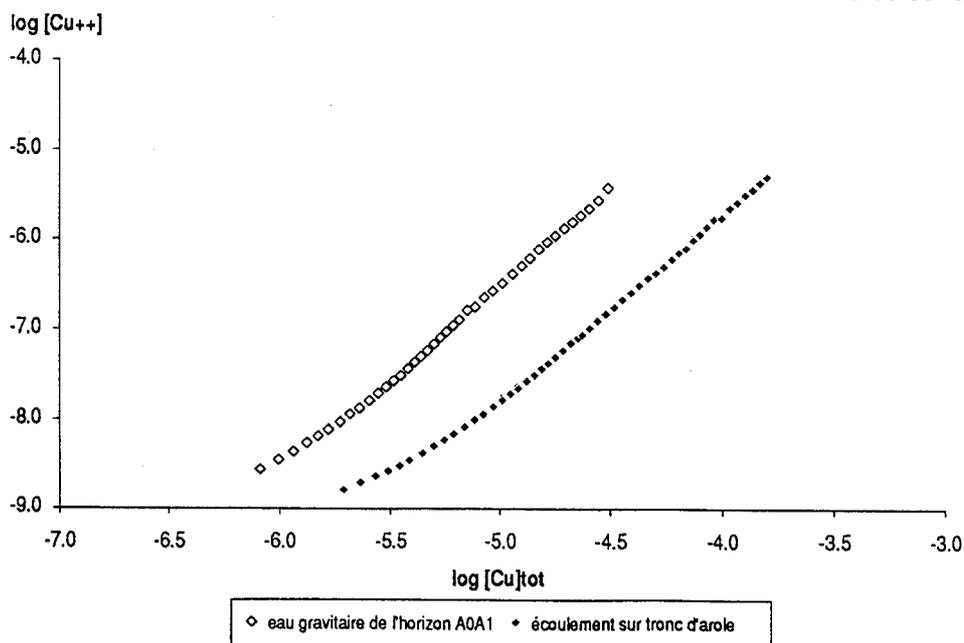


Figure 75: variation de la concentration de cuivre libre en fonction de la concentration totale de cuivre lors de la titration à pH 6.5 de deux échantillons prélevés dans l'écosystème podzol: Eau gravitaire A0A1, COT = 35 mg/l; Ecoulement sur tronc de pin cembro, COT = 206 mg/l.

On peut donc, pour chaque valeur de  $\log [Cu]_{tot}$ , calculer  $\log [Cu^{2+}]$  d'après (1)  $\log [Cu^{2+}] = (E-E_0)/p$ , et tracer  $\log [Cu^{2+}]$  en fonction de  $\log [Cu]_{tot}$ .

C'est ce qu'on a représenté sur la figure 75 qui montre les résultats de titrations à pH 6.5 de deux échantillons prélevés dans l'écosystème podzol: une eau gravitaire prélevée sous l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, contenant 35 mg/l de carbone organique et un échantillon d'écoulement le long d'un tronc de pin cembro, dont la teneur en matière organique est beaucoup plus élevée (COT = 206 mg/l). On voit sur ce graphique que pour la même concentration totale en cuivre, les concentrations de cuivre libre, calculées d'après la réponse de l'électrode, sont très différentes: elles sont toujours beaucoup plus faibles lorsque la solution contient davantage de matière organique. La concentration de cuivre libre augmente avec la concentration de cuivre total sans présenter de points d'inflexion ni de variation brusque, le milieu possédant un fort pouvoir tampon. Le système se comporte donc comme un complexant hétérogène dû au caractère polyfonctionnel des ligands en solution (BUFFLE, 1988).

Lors de la titration, les groupements complexants les plus forts sont saturés les premiers, le cuivre se fixant ensuite sur des sites moins réactifs. On doit donc s'attendre à une variation des propriétés complexantes de la matière organique avec la fraction des sites fonctionnels occupés par le métal. Il est alors important de comparer les propriétés complexantes de ces deux solutions, ou les concentrations de cuivre ionique à l'équilibre, pour un même taux de saturation de la matière organique et non pour la même concentration totale de cuivre. Dans le cas d'une titration par le cuivre, on peut admettre que la charge métallique de la matière organique est essentiellement due au cuivre, et on a défini le taux de saturation comme le rapport  $[Cu]_{lié}/[COT]$  (M/g C) qui est calculé cette fois-ci de la façon suivante:

en chaque point de la titration,

$[Cu]_{tot}$ , la concentration totale du cuivre, est connue avec:

$$[Cu]_{tot} = [Cu^{2+}] + [Cu]_{lié}$$

$[Cu^{2+}]$  est mesurée par l'électrode sélective

$[Cu]_{lié}$  est donné par la différence  $[Cu]_{tot} - [Cu^{2+}]$

Les deux séries de données  $\log [Cu^{2+}] = f(\log [Cu]_{tot})$  de la figure 75 ont été transformées en  $\log [Cu^{2+}] = f(\log [Cu]_{lié}/[COT])$  sur la figure 76.

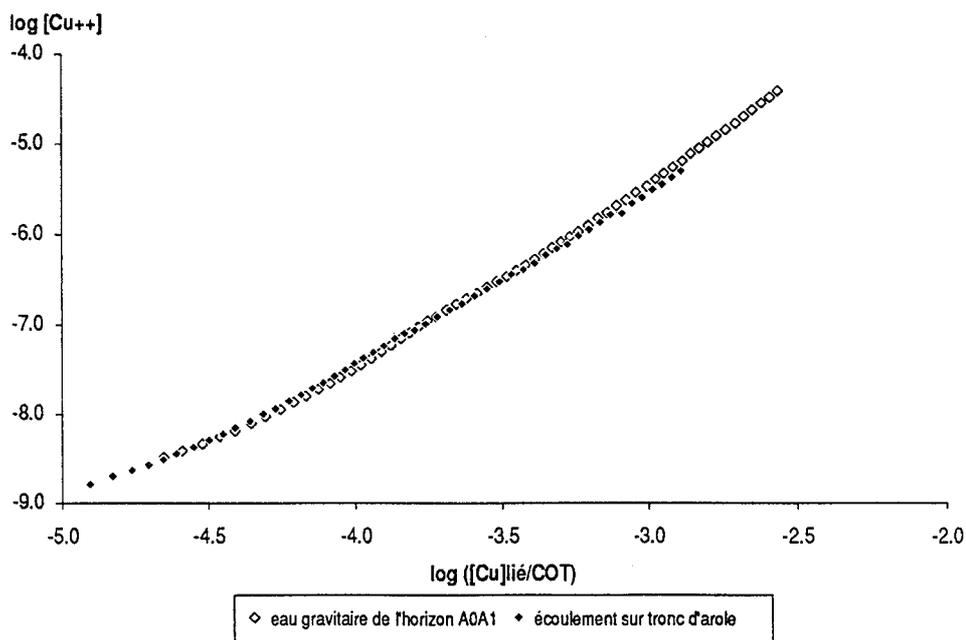


Figure 76: variation de la concentration de cuivre libre en fonction du taux de saturation de la matière organique. Légende, voir figure 75.

Les deux courbes se superposent, indiquant par là qu'à pH constant et pour un taux de saturation donné, la concentration du cuivre libre est identique et est donc en équilibre avec des groupements fonctionnels qui ont la même affinité pour le cuivre. Le pouvoir complexant de ces deux solutions, d'origine différente (un échantillon d'eau gravitaire et un échantillon d'eau de ruissellement sur tronc) est le même; ce pouvoir complexant est représenté ici par une série de couples de valeurs  $\{\log[\text{Cu}^{2+}]; \log([\text{Cu}]_{\text{lié}}/[\text{COT}])\}$  formant une courbe d'affinité de la matière organique pour le métal. Cette représentation normalisée (BUFFLE, 1988) a été préférée plutôt que l'approche consistant à calculer des constantes conditionnelles moyennes pour décrire la réactivité de la matière organique, car elle permet une estimation de la

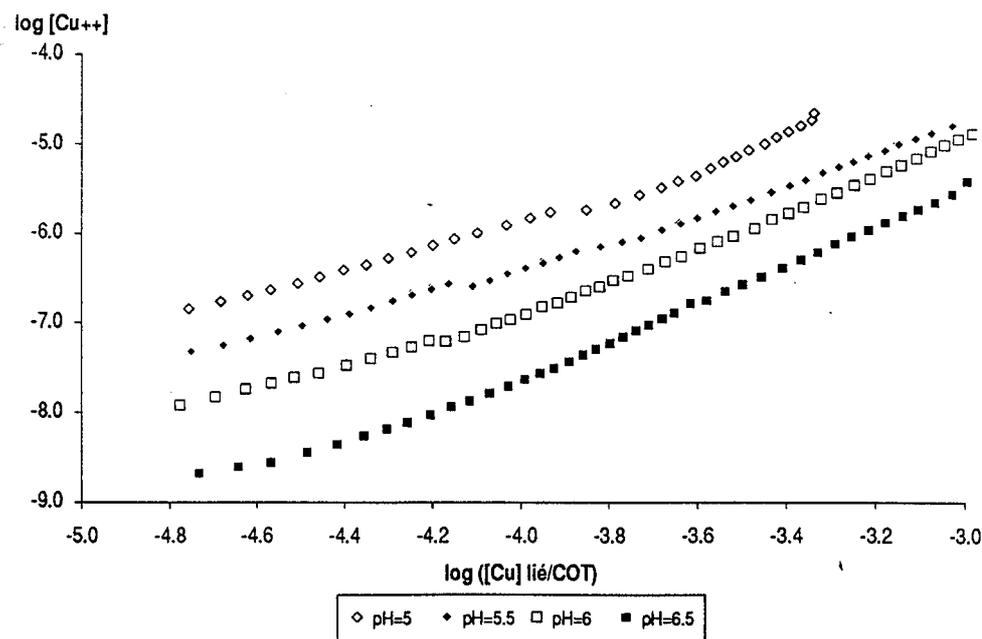


Figure 77: variation de la concentration du cuivre libre  $[\text{Cu}^{2+}]$  en fonction de la charge en cuivre de la matière organique lors de la titration d'un échantillon d'eau gravitaire ( $A_0A_1$  de podzol) à divers pH. La charge en cuivre de la matière organique est donnée par le rapport  $[\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT} = ([\text{Cu}]_{\text{tot}} - [\text{Cu}^{2+}])/\text{COT}$  (M/g C).

concentration de l'espèce métallique libre pour différentes charges métalliques et la comparaison des propriétés complexantes de mélanges de matières organiques provenant de sources diverses. Le même type de représentation est utilisée dans la figure 77 pour tester l'effet de la variation du pH sur la réactivité de la matière organique contenue dans un même échantillon d'eau gravitaire récoltée sous le  $A_0A_1$  de podzol.

On voit sur cette figure que le pH de la solution a un effet important sur les propriétés complexantes de la matière organique: pour un même taux de saturation de la matière organique la concentration de cuivre libre augmente lorsque le pH diminue: donc plus le milieu est acide et moins la matière organique fixe de cuivre. Ceci peut s'expliquer par une compétition entre les protons et le cuivre pour les groupements fonctionnels de la matière organique (certainement de type carboxylique). D'après la figure 76, il apparaît que les concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$  sont fortement dépendantes du taux de saturation de la matière organique. D'autre part, la figure 77 montre que ce taux de saturation varie avec le pH. A partir de ces deux résultats, il devient possible de calculer un modèle de régression linéaire multiple (de la même manière que l'on avait procédé pour les résultats des résines échangeuses d'ions) permettant de décrire les deux phénomènes à la fois. C'est ce qui a été entrepris en prenant pour valeurs expérimentales les courbes d'affinité à différents pH obtenues par titration des eaux gravitaires de cet horizon  $A_0A_1$  lors des prélèvements d'août, novembre et décembre 1987 (tableau 31):

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = 5.271 - 0.873 \cdot \text{pH} + 1.710 \cdot \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$$

(valable pour le domaine  $5.0 \leq \text{pH} \leq 6.5$  et  $-4.85 \leq \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) \leq -3.00$ )

Paramètres descriptifs de la régression multiple		
$Y = \log [Cu^{++}]$ $X1 = pH ; X2 = \log ([Cu]_{lié}/COT)$		
N	R	R <sup>2</sup>
309	0.991	0.982

Tableau des variances				
Source	Degré de liberté	$\Sigma$ des carrés	Carrés moyens	Test de F
REGRESSION	2	485.803	242.902	8386.527
RESIDUELLE	307	8.892	0.029	p = 0.0001
TOTALE	309	494.695		

Tableau des coefficients				
Paramètre	Valeur	Erreur stand.	Valeur de t	Probabilité
Ordonnée à l'origine	5.271			
pH	-0.873	0.016	54.705	0.0001
log ([Cu] <sub>lié</sub> /COT)	1.71	0.016	108.403	0.0001

Tableau 31: modèle descriptif de régression linéaire multiple explicative des concentrations de cuivre libre ( $\log[Cu^{++}]$ ) en fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique en cuivre ( $\log ([Cu]_{lié}/COT)$ ) pour le domaine  $5.0 \leq pH \leq 6.5$  et  $-4.85 \leq \log ([Cu]_{lié}/COT) \leq -3.00$ . Modèle calculé à partir des résultats obtenus par titration potentiométrique des eaux gravitaires de l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> du podzol prélevées en août, novembre et décembre 1987.

Ce modèle indique que, dans ces conditions, la concentration de cuivre libre est déterminée avec une probabilité supérieure à 0.999 par le pH de la solution et par le taux de saturation de la matière organique. Le fait que la relation soit linéaire indique une très bonne capacité tampon du système. Les propriétés complexantes des autres échantillons que nous avons analysés (ruissellements sur troncs de pin cembro, de mélèze et d'épicéa, pluviollessivats sous myrtilles et pins cembro, eaux gravitaires des horizons E et B<sub>s</sub>) ne diffèrent pas significativement de celles de l'horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> décrites par le modèle ci-dessus. Les matières organiques dissoutes dans les eaux circulant dans l'écosystème podzol ont des réactivités très semblables, et possèdent toutes le même pouvoir tampon, au moins pendant la période allant de la fin août à la fin décembre.

## 5. Discussion: Apports respectifs des trois techniques d'étude de la spéciation en solution.

Sachant qu'il n'existe pas de technique suffisamment fiable, sensible et polyvalente permettant une approche globale de la spéciation des métaux en solution, et que cependant, ce type d'étude est du plus haut intérêt puisque la mobilité et la toxicité des métaux sont dépendantes de la forme sous laquelle ils se trouvent, il était intéressant de multiplier les approches afin d'essayer d'établir une image aussi précise possible de ce qui se passe globalement lors des transferts de métaux au travers de l'ensemble d'un écosystème.

D'autre part, l'utilisation simultanée de méthodes fines mais limitantes (titration potentiométrique) et de techniques plus "robustes" (chromatographie d'échange ionique) ainsi que l'application d'un modèle théorique, devait permettre de finalement proposer une méthode simple d'étude permettant la multiplication des mesures dans un écosystème produisant des solutions de composition hétérogène. Ce type d'approche méthodologique nous avait paru nécessaire étant donné le peu d'études effectuées dans ce domaine (ANDERSON et al, 1990).

### 5.1. Comparaison des résultats obtenus par modélisation mathématique et par résines échangeuses d'ions

La modélisation mathématique appliquée à quelques échantillons est un outil facile d'utilisation. Cependant, nous avons vu que les résultats obtenus dépendent des constantes à disposition.

La comparaison entre la répartition des espèces métalliques proposées par le modèle et celles obtenues par les résines présentent quelques différences: les pourcentages de Cu et Cd fixés à la résine cationique et donc chargés positivement sont toujours supérieurs à ceux du

modèle. Il est possible d'attribuer cela à l'existence de complexes labiles se dissociant au contact de la résine (voir § 3.3.3 l'interprétation des résultats des résines). D'autre part, les pourcentages de cuivre théoriquement lié à la matière organique sont toujours supérieurs à ceux retenus par la résine anionique: si les constantes employées pour les complexes MAH correspondent à la réalité, alors une petite partie du cuivre est liée à des complexes organiques de PM > 1000. Il est possible d'interpréter de la même manière les résultats du cadmium dans les écoulements le long des troncs.

## 5.2. Comparaison des résultats par titrations potentiométriques et par résines échangeuses d'ions

Les limites de la méthode de titration apparaissent sur la figure 78: les gammes de concentrations totales de cuivre ( $-6.4 \leq \log [\text{Cu}]_{\text{tot}} \leq -3.3$ ) sont nettement supérieures à celles existant dans les milieux naturels non pollués ( $-8.5 \leq \log [\text{Cu}]_{\text{tot}} \leq -5.8$ ). Cette gamme de concentrations, ou "fenêtre analytique", est imposée par la sensibilité de l'électrode spécifique. Le modèle obtenu n'est donc valable que dans une fenêtre analytique limitée et il doit être extrapolé pour des concentrations métalliques plus faibles si l'on désire comparer les deux séries de résultats. Un nouveau modèle de régression linéaire a alors été établi en se limitant aux groupes de données  $\{[\text{Cu}^{2+}], [\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}, \text{pH}\}$  avec  $\log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) \leq -4.0$ . Le modèle descriptif obtenu dans ces conditions est alors (tableau 32):

$$\log [\text{Cu}^{++}] = 4.221 - 1.048 * \text{pH} + 1.220 * \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) \quad (\text{II})$$

(valable pour le domaine  $5.0 \leq \text{pH} \leq 6.5$  et  $-4.85 \leq \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) \leq -4.00$ )

On voit que la comparaison entre les résultats obtenus après séparation sur échangeurs d'ions et les valeurs calculées d'après le modèle II (figures 79 et 80) est tout-à-fait satisfaisante si l'on tient compte:

- du fait que les deux méthodes employées sont très différentes: si l'électrode spécifique réagit directement à la concentration du métal libre, la séparation sur échangeurs d'ions peut entraîner des modifications d'équilibre entre le cuivre et la matière organique et provoquer la dissociation des complexes. Mais ce risque semble être réduit du fait du temps très court nécessaire pour la séparation (de l'ordre de 60 secondes pour la filtration de 10 ml d'échantillon).

- de ce que les gammes de concentrations en cuivre total sont également très différentes. On aurait pu travailler avec des échantillons concentrés en matière organique, de façon à ce que les taux de saturation de la matière organique soient comparables; mais tous les essais de séparation et de concentration de la matière organique (par chromatographie sur

Paramètres descriptifs de la régression multiple		
$Y = \log [\text{Cu}^{++}]$ $X_1 = \text{pH} ; X_2 = \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$ pour $X_2 \leq -4$		
N	R	R <sup>2</sup>
80	0.993	0.987

Tableau des variances				
Source	Degré de liberté	Σ des carrés	Carrés moyens	Test de F
REGRESSION	2	42.311	21.155	2858.277
RESIDUELLE	78	0.577	0.007	p = 0.0001
TOTALE	80	42.888		

Tableau des coefficients				
Paramètre	Valeur	Erreur stand.	Valeur de t	Probabilité
Ordonnée à l'origine	4.221			
pH	-1.048	0.015	70.081	0.0001
log ([Cu]lié/COT)	1.22	0.042	28.774	0.0001

Tableau 32: modèle descriptif de régression linéaire multiple explicative des concentrations de cuivre libre ( $\log [\text{Cu}^{++}]$ ) en fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique en cuivre ( $\log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT})$ ) valable pour le domaine  $5.0 \leq \text{pH} \leq 6.5$  et  $-4.85 \leq \log ([\text{Cu}]_{\text{lié}}/\text{COT}) \leq -4.00$ . Modèle calculé à partir des résultats obtenus par titration potentiométrique des eaux gravitaires de l'horizon A0A1 du podzol prélevées en août, novembre et décembre 1987.

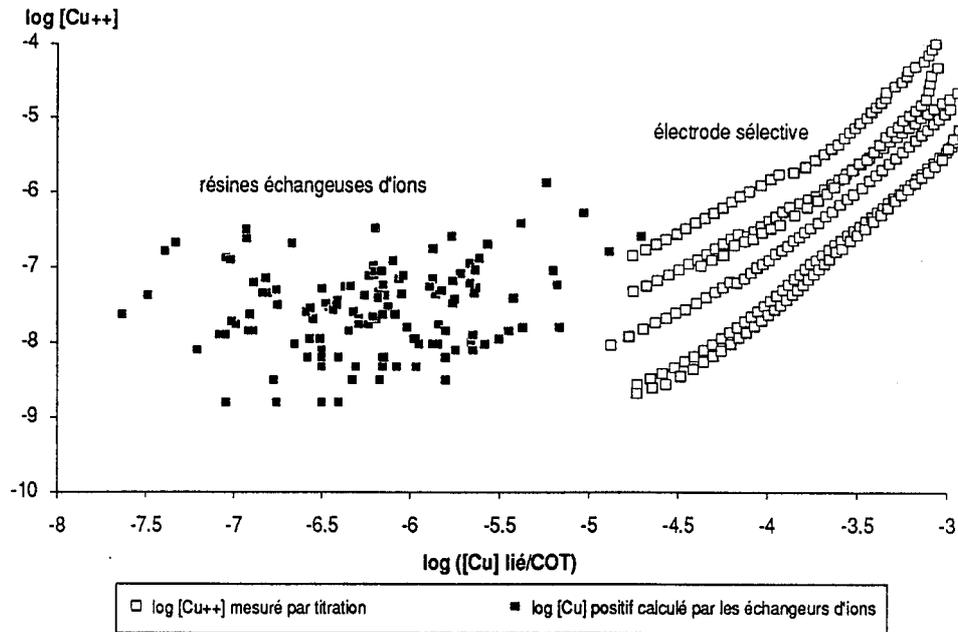


Figure 78: comparaison des résultats par titrations potentiométriques et par résines échangeuses d'ions. Les titrations représentées sont celles des échantillons d'eaux gravitaires de l'horizon  $A_0A_1$  du podzol (prélèvements de novembre et décembre 1987; pH = 5.0, 5.5, 6.0 et 6.5, COT = 35 et 28 mg/l), les résultats obtenus après séparation sur résines échangeuses d'ions proviennent de l'analyse d'échantillons des écosystèmes sol brun acide et podzol (séries analysées au paragraphe 3).

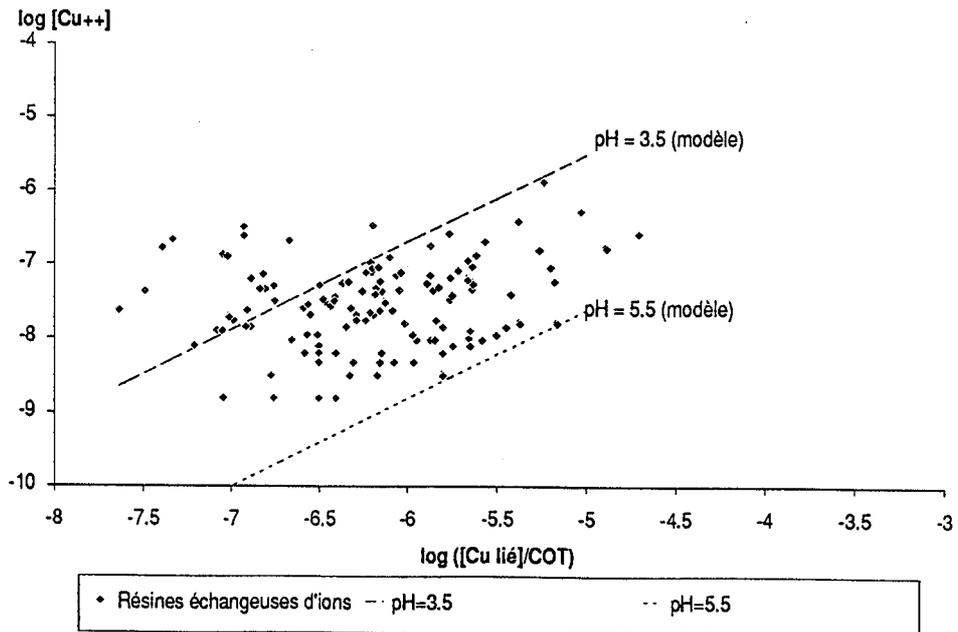


Figure 79: variation de la concentration de cuivre libre en fonction de la charge en cuivre de la matière organique. Les points correspondent à ceux des figures 72a et 72b (valeurs obtenues par échangeurs d'ions dans les deux écosystèmes), les droites aux valeurs calculées d'après le modèle II pour des pH différents.

résine échangeuse d'anions ou sur résines hydrophobes, par échange de ligand) ont été peu concluants: les matières organiques s'adsorbaient de manière irréversible sur tous les supports utilisés.

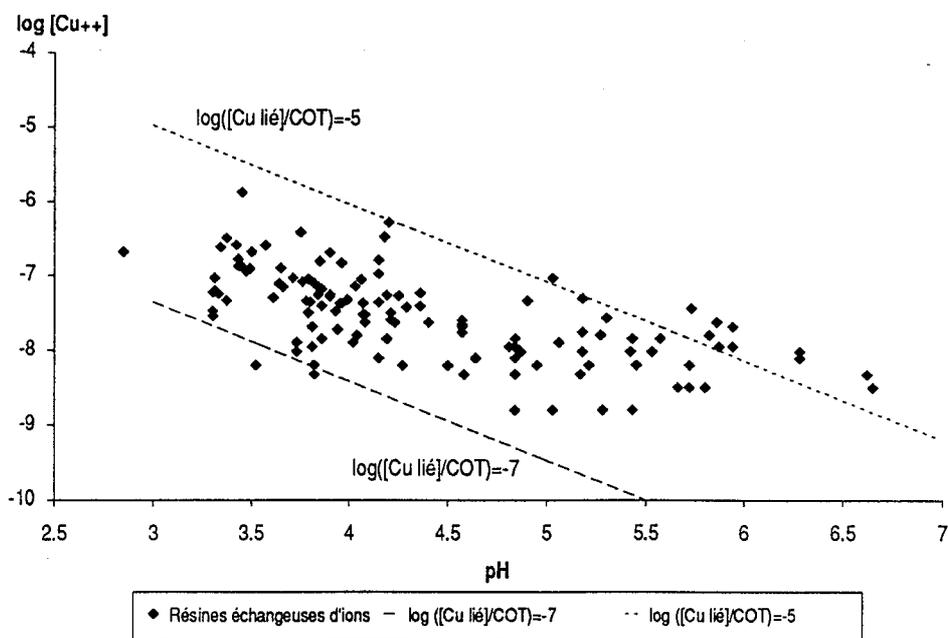


Figure 80: variation de la concentration de cuivre libre en fonction du pH. Les points correspondent à ceux de la figure 72c (valeurs obtenues par échangeurs d'ions dans les deux écosystèmes), les droites aux valeurs calculées d'après le modèle II pour des taux de saturation de la matière organique différents.

- de taux de saturation de la matière organique certainement sous-évalués dans les conditions naturelles, puisqu'il n'a pas été tenu compte des autres métaux qui pouvaient être fixés sur les sites complexants des ligands naturels: Fe, Al, Mn, Zn, Pb etc.

On obtient donc une description satisfaisante des propriétés complexantes de la matière organique et de la distribution du cuivre pour un grand domaine de concentration et de pH.

Finalement, les résines échangeuses d'ions présentent deux types d'avantages: outre leur utilisation possible pour toutes sortes de solutions naturelles, elles permettent l'étude de la spéciation de nombreux métaux. Leur présentation sous forme de membranes échangeuses d'ions rend leur manipulation encore plus simple et rapide: elles pourraient éventuellement être utilisées directement sur le terrain afin de minimiser la dégradation des équilibres liée à celle de la matière organique en solution.

Notons que les comparaisons modèle mathématique/électrode sélective n'ont pas été effectuées. Cependant d'après les résultats obtenus aussi bien avec les résines qu'avec les titrations, il apparaît que la connaissance du taux de saturation de la matière organique est plus importante que celle des constantes de complexation métal/fulvate pour la détermination des pourcentages respectifs des différentes espèces métalliques présentes en solution. En conséquence, ce type de comparaison perd un peu de son intérêt. Néanmoins, DOMERGUE et VEDY (1988) ont montré dans des systèmes riches en métaux lourds, qu'il semblait y avoir une bonne adéquation entre les constantes de stabilité choisies et les résultats expérimentaux obtenus par titration potentiométrique.

### 5.3. Commentaires sur les résultats

La première constatation est la grande similitude de distribution des formes métalliques obtenue par les trois méthodes utilisées, malgré le fait que les solutions étudiées aient des compositions chimiques bien distinctes. Les résultats obtenus lors de l'analyse des écoulements sur troncs s'écartent quelque peu de ceux trouvés pour les autres solutions. Etant donné que leur rôle dans les deux écosystèmes est quantitativement mineur, nous les écarterons de la discussion générale.

Cette unité de comportement se traduit tout d'abord dans la forme principale d'existence du cuivre et du cadmium dans les solutions: le cadmium paraît principalement présent sous forme ionique ou éventuellement lié à des complexes organiques labiles, tandis que le cuivre est essentiellement associé à la matière organique en solution (complexes non dissociés par la

résine échangeuse de cations). La taille de ces molécules organiques semble être en majorité inférieure à 1000 dalton. Il s'agirait donc de composés de bas poids moléculaire, appartenant au groupe des acides fulviques. Ceux-ci sont connus pour former des complexes relativement labiles avec le cadmium, mais également avec le cuivre, favorisant ainsi la mobilité des métaux (MIRAVE et ORIOLI, 1987). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par KÖNIG et al (1986) pour des extraits de solution de sol brun acide sous hêtraie.

L'homogénéité des solutions apparaît également dans les facteurs contrôlant les concentrations en métaux totaux et en métaux libres: il est possible de mettre en évidence, ainsi que de nombreux auteurs l'ont déjà montré (MAC BRIDE et BLASIAK, 1979; SANDERS, 1982; JEFFERY et UREN, 1983; KÖNIG et al, 1986), une relation entre les concentrations totales en Cu et Cd et le pH et le COT. Mais le plus intéressant est le résultat obtenu à la fois par chromatographie d'échange ionique et les titrations potentiométriques qui montrent que les concentrations en Cu et Cd libres sont essentiellement expliquées par le pH et le taux de saturation des ligands organiques en solution.

Finalement la capacité de complexation de la matière organique soluble ne permet pas, dans les conditions des titrations potentiométriques, de mettre en évidence de différences marquées entre les solutions analysées. De ce point de vue, les solutions se comportent donc toutes de manière semblable. Et la capacité de complexation traduit alors la nature très hétérogène et le caractère polyfonctionnel des ligands en solution. Ce type de résultat a été aussi obtenu par GREGOR et al (1989) qui ne trouvent pas de différence lors de la titration par le cuivre d'acides fulviques provenant de deux Bh de podzol et d'une tourbe; de même, DUFFY et al (1989) observent très peu de variation dans le pourcentage de Cu complexé par la matière organique en solution entre des solutions de sol provenant de deux sols supportant l'un des feuillus, l'autre des résineux.

Ce caractère polyfonctionnel interdit de calculer des constantes de stabilité entre Cu ou Cd et la matière organique. En effet, il a été montré que les acides fulviques réagissaient comme des mélanges complexes d'acides -principalement aliphatiques lorsque le pH est inférieur à 7- (GREGOR et al, 1989). C'est pourquoi, contrairement à la titration d'un ligand simple qui présente un point d'inflexion marqué correspondant à la saturation du groupement complexant, la titration par le cuivre de la matière organique des solutions étudiées donne des courbes de titrations régulières caractéristiques d'une distribution continue des énergies des différentes liaisons et met en évidence un pouvoir tampon à la fois constant et équivalent (les pentes des droites sont très proches les unes des autres, quelles que soient les solutions considérées). Notons que le mélange de cinq ligands simples donne déjà une courbe sans palier (BUFFLE et al, 1990), et dans l'état actuel des connaissances, il reste difficile de retrouver les constantes de complexation des différents groupements fonctionnels à partir d'un tel mélange.

L'allure "lissée" de ces courbes appelle donc deux commentaires:

- les points d'inflexion ne sont pas visibles car les méthodes analytiques ne sont pas suffisamment sensibles pour les détecter et dans ce cas il n'est pas possible non plus de calculer de constantes,
- les mesures sont précises et alors les moyens actuellement à notre disposition pour ce calcul ne sont pas suffisamment performants.

## Synthèse de la quatrième partie

Si l'on considère finalement les résultats obtenus au moyen des résines échangeuses d'anions et de cations, il est possible avec une certaine approximation de regrouper les différentes formes du cuivre et du cadmium dans quatre grands ensembles, à savoir:

- les formes cationiques,
- les formes anioniques labiles de PM < 1000 (dissociables par la résine échangeuse de cations),
- les formes anioniques de PM < 1000,
- les formes exclues par les résines: formes anioniques de PM > 1000 et formes neutres.

Ce calcul est surtout indicatif et ne permet de dégager que de grandes tendances. Effectué sur les solutions prélevées le 12 octobre 1988 (série 8), il permet, dans les figures 81a et b de visualiser les transferts par comparaison aux formes de stockage du cuivre et du cadmium.

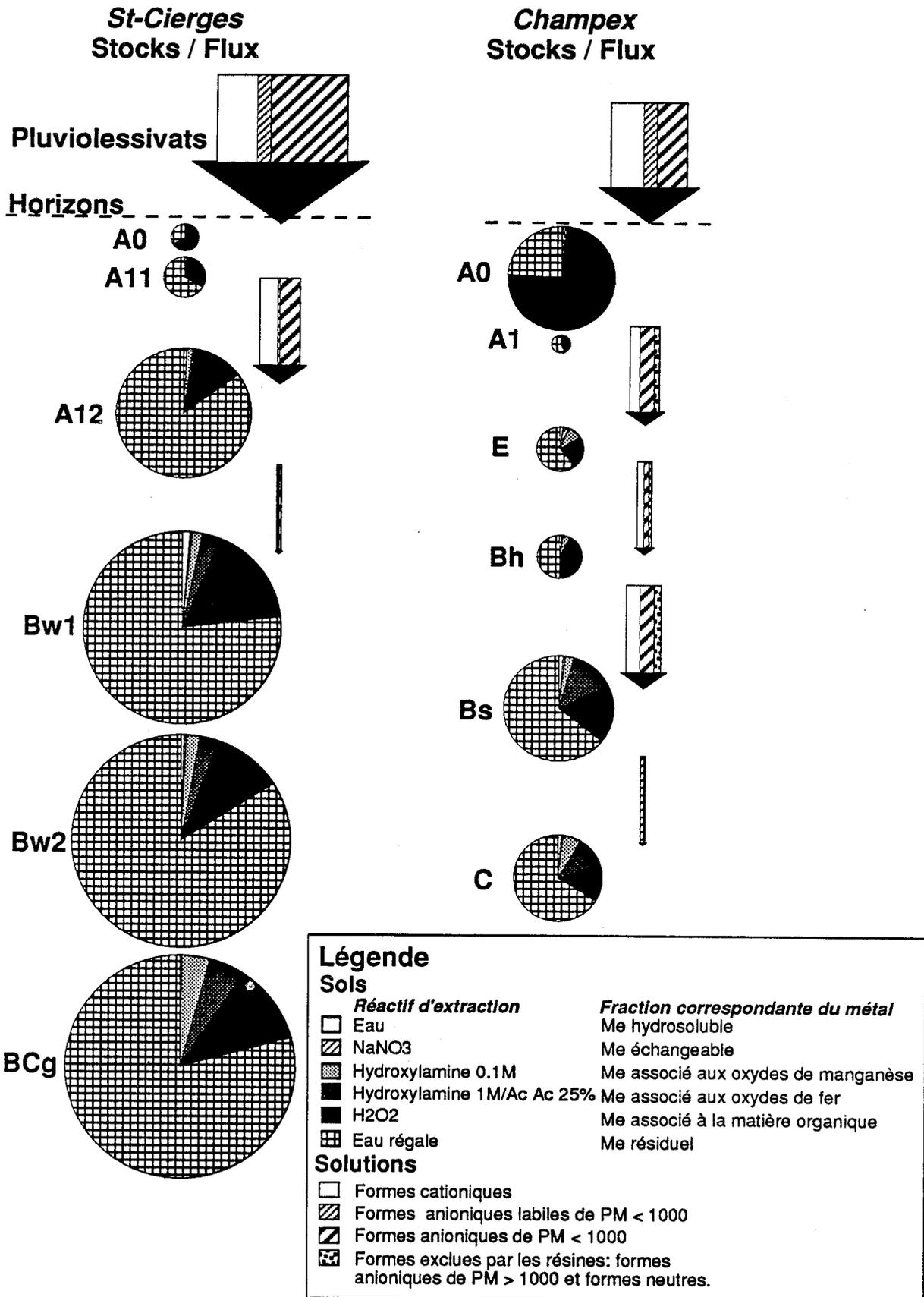
Ce schéma récapitulatif synthétise les résultats obtenus dans les chapitres 1 et 2 de cette quatrième partie. Il met en évidence un fonctionnement du cuivre très différent de celui du cadmium: la différence de fonctionnement est bien plus importante entre les deux éléments pour un même sol qu'entre les deux sols pour un même élément.

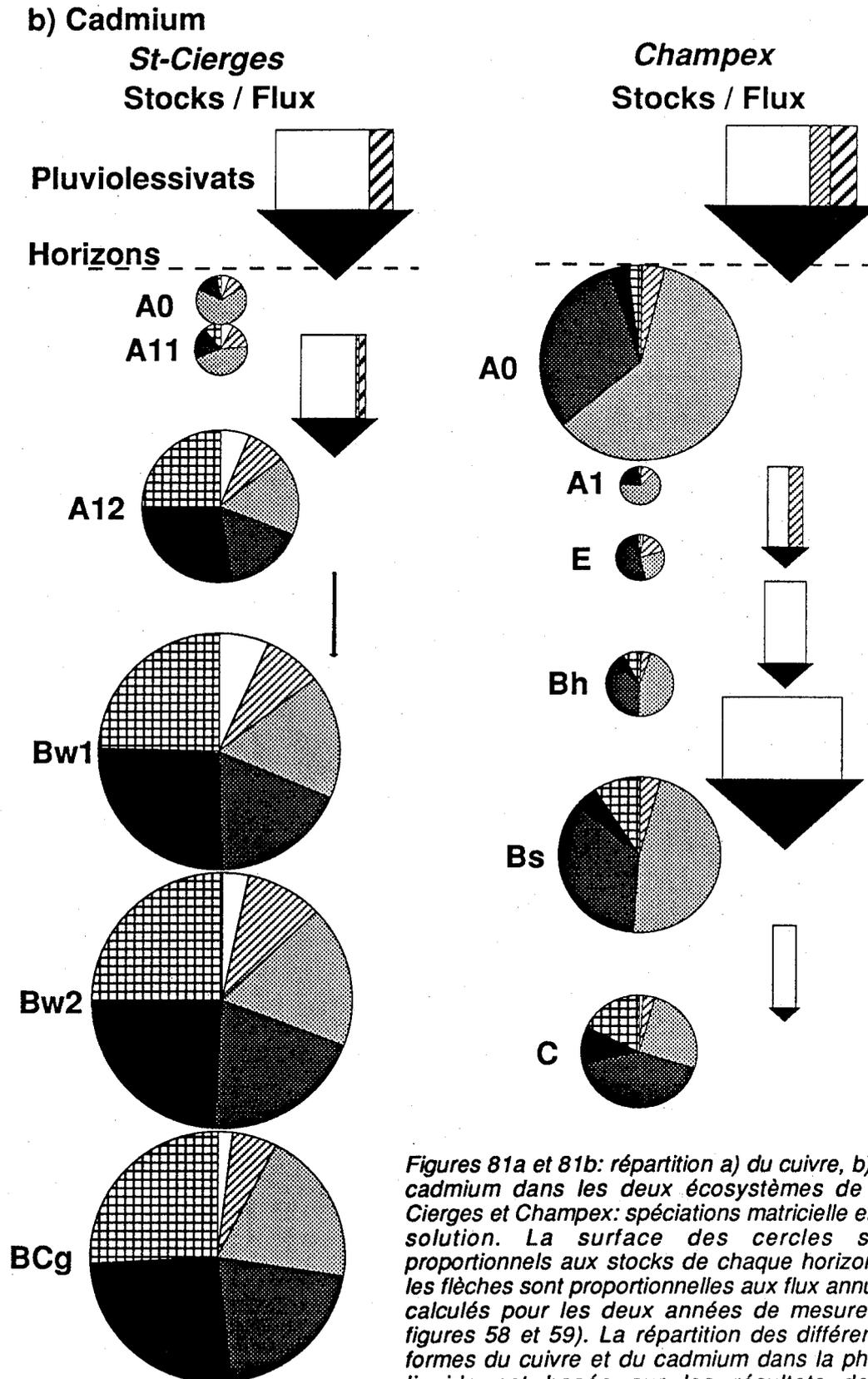
Il montre l'importance du cuivre présent sous forme résiduelle et le rôle déterminant de la matière organique dans la dynamique de cet élément, matière organique qui intervient sous forme de petites molécules solubles dans le transfert de Cu et sous forme insoluble dans son immobilisation qui peut avoir lieu par polymérisation et précipitation de la matière organique vecteur.

Pour le cadmium, le schéma est légèrement différent, puisque les formes cationiques dominent en solution et que les fractions liées aux oxydes de fer et de manganèse, ainsi que la forme échangeable représentent la majorité du cadmium présent dans le sol sous forme insoluble. Le type d'extraction séquentielle appliquée pouvant être définie comme une force d'agression croissante vis-à-vis du sol, on peut dire que le cadmium est moins fortement fixé au sol que le cuivre et aura moins tendance à être retenu que ce dernier, lors de son passage au travers du sol (c'est ce qu'on mesure effectivement dans les flux). Son immobilisation pourrait alors se faire par adsorption sur le complexe absorbant ou sur les sesquioxydes.

On voit que dans le sol brun acide la répartition des métaux dans chaque horizon, pondérée par les quantités totales mesurées par mètre carré de sol, minimise les phénomènes intervenant dans les horizons de surface. En particulier, les quantités de cadmium échangeable des horizons profonds apparaissent, dans ces conditions, très importantes. Dans le podzol, les deux horizons les plus intéressants à suivre sont les horizons A<sub>0</sub> et Bs, puisqu'ils contiennent des quantités importantes de Cu et Cd, mais aussi parce qu'ils immobilisent la grande majorité du cadmium et du cuivre transitant au travers du profil.

a) Cuivre





Figures 81a et 81b: répartition a) du cuivre, b) du cadmium dans les deux écosystèmes de St-Cierges et Champex: spéciations matricielle et en solution. La surface des cercles sont proportionnels aux stocks de chaque horizon et les flèches sont proportionnelles aux flux annuels calculés pour les deux années de mesure (cf figures 58 et 59). La répartition des différentes formes du cuivre et du cadmium dans la phase liquide est basée sur les résultats de la chromatographie d'échange ionique (série 8 du 12 octobre 1988). La surface des cercles et celle des flèches ne sont pas à la même échelle.



## CONCLUSION GENERALE

La connaissance du cycle biogéochimique de métaux lourds dans des écosystèmes forestiers permet l'estimation de l'impact des apports atmosphériques et l'évaluation des effets à long terme de cette pollution sur les systèmes biologiques sensibles et en particulier sur le sol. Dans ce domaine, de nombreuses recherches ont déjà été conduites en Europe et aux Etats-Unis. Dans un certain nombre de ces études, la pollution par les métaux lourds était déjà non négligeable, parfois même associée à des pluies acides. Dans le contexte général d'une pollution croissante des écosystèmes, il nous a paru important de connaître le fonctionnement de milieux forestiers lorsque le cycle naturel de ces métaux n'est pas encore perturbé.

Le but de cette étude était donc de mettre en évidence le comportement du cuivre et du cadmium dans un écosystème forestier dans lequel les concentrations mesurées étaient considérées comme équivalentes à un "bruit fond". Dans ces conditions, plusieurs questions pouvaient être posées: quelle est la dynamique d'éléments traces tels que le cuivre et le cadmium? Leur comportement est-il comparable ou au contraire très différent? Quel poids les écosystèmes et en particulier les sols ont-ils dans le déterminisme de cette dynamique? Quels sont les facteurs responsables d'un tel fonctionnement?

La démarche que nous avons adopté devait aider à fournir une réponse globale à ces interrogations, en intégrant des approches complémentaires qui comprenaient:

- l'évaluation des stocks de métaux immobilisés dans deux écosystèmes sol-végétation,
- la mesure des flux de Cu et Cd au travers des différents compartiments de ces écosystèmes,
- l'étude des formes d'immobilisation et de transfert de ces métaux.

Il s'agissait dans un premier temps de vérifier la validité de l'hypothèse de base (très faible pollution des écosystèmes choisis); dans un deuxième temps de mettre en évidence les grandes lignes du comportement biogéochimique du cuivre et du cadmium dans deux écosystèmes forestiers; et en dernier lieu, de déterminer les facteurs responsables des phénomènes observés, passage obligé en vue d'une généralisation des résultats obtenus à d'autres écosystèmes naturels.

Afin de faciliter l'aboutissement de cette démarche, certains critères ont donc été retenus pour le choix des stations ainsi que pour la conduite de l'expérience:

- faible anthropisation du milieu et représentativité des écosystèmes,
- caractéristiques pédologiques favorables à la mobilité verticale des éléments et permettant cependant une bonne différenciation des stations.
- attention particulière portée aux aspects méthodologiques et techniques: en ce qui concerne d'une part le traitement des échantillons (car l'étude des traces nécessite la prise de nombreuses précautions, qui sont autant de contraintes au déroulement normal de la recherche), et d'autre part le traitement des résultats (approximations dans les calculs des stocks et des flux).

### ***Des milieux faiblement pollués...***

Le choix des stations nous a conduit à comparer une forêt naturelle de montagne avec une monoculture de plateau, situées dans deux régions géographiquement bien distinctes. Mais l'ensemble des résultats obtenus permet néanmoins de conclure dans les deux cas à un niveau de pollution réduit; en effet, les concentrations en cuivre et cadmium sont faibles dans tous les compartiments de l'écosystème:

- *dans le sol*, où elles sont très en-deçà des valeurs indicatives de l'OSOL; Le podzol de Champex développé à partir d'une roche-mère pauvre en métaux traces, présente toutes les caractéristiques pour servir de référence à la définition d'un niveau de bruit de fond. A St-Cierges les concentrations un peu plus élevées mesurées dans la litière laissent penser à une pollution peut-être plus marquée de cette station (en particulier en Pb), mais elles sont également le reflet de concentrations plus élevées de la roche-mère;

- *dans la végétation*, où elles se situent dans la moyenne inférieure des concentrations mesurées en Europe;

- *dans les précipitations*, où les valeurs trouvées correspondent selon GALLOWAY et al (1982) à une situation intermédiaire entre la "zone rurale" et la "zone retirée".

La spéciation effectuée sur la matrice du sol enfin, met en évidence la part importante de cadmium et surtout de cuivre associée à la matrice minérale, critère généralement retenu pour caractériser une faible anthropisation du milieu.

***Dans le détail, les phases successives de ce travail ont permis de dégager les points suivants:***

*- Un stockage différencié des métaux dans les deux écosystèmes:*

\* La station de St-Cierges "contient" plus de métaux à l'hectare que celle de Champex car les concentrations moyennes mesurées dans cette station sont légèrement plus élevées et le profil du sol est développé sur une plus grande profondeur.

\* Le sol est le lieu principal de stockage du cuivre et du cadmium. Les métaux sont distribués dans le profil en fonction des horizons; les horizons les plus riches en cuivre et en cadmium sont, pour le sol brun acide les horizons profonds et pour le podzol les horizons A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> et B<sub>s</sub>.

*- Des concentrations variables dans l'espace et le temps:*

\* les concentrations de métal en solution sont plus ou moins modifiées par leur traversée des écosystèmes: les concentrations en Cd changent surtout au passage de la couche humifère. Pour le cuivre, le phénomène est plus net: il intervient non seulement au niveau de cet horizon mais également lors de la traversée de la strate herbacée;

\* Dans les deux cas les variations sont moins évidentes à Champex, et l'on peut avancer que l'ensemble pessière/mull est plus efficace que la forêt mixte/mor dans la modification du chimisme des solutions;

\* Il n'y a pas de véritables lois saisonnières de variation des concentrations de cadmium en solution. Pour le cuivre le phénomène est plus ambigu, et il semble bien que dans le sol brun acide d'autres facteurs (éventuellement l'activité biologique) contrôlent partiellement les concentrations en Cu mesurées dans les eaux gravitaires du A<sub>0</sub>A<sub>11</sub>;

\* La composition des eaux gravitaires à un niveau quelconque de prélèvement est modifiée par un flux de polluant métallique provenant de l'étage supérieur, de manière instantanée ou au plus différée sur trois à quatre mois (cas du podzol).

*- Des flux variables et des exportations réduites:*

\* Les proportions des apports (par les pluies et au sol) sous formes dissoute et solide sont très différentes selon les métaux mais, pour un métal donné, sont équivalentes dans les deux stations;

\* Les exportations sous les horizons organo-minéraux de surface sont bien corrélées aux apports au sol sous forme liquide (et a fortiori aux apports totaux), tout en leur étant toujours inférieures;

\* Les exportations totales hors du profil sont très faibles, voire nulles et les métaux s'accumulent dans les horizons organo-minéraux (A<sub>0</sub>A<sub>11</sub> du sol brun acide, A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> et B<sub>s</sub> du podzol).

\* Les quantités exportées par rapport aux apports sont en moyenne plus importantes pour le podzol que pour le sol brun acide et plus élevées pour Cd que pour Cu.

Finalement, les écosystèmes de St-Cierges et Champex fonctionnent comme des pièges à métaux. Le siège principal de cette accumulation est le sol. Pour le cuivre, le même phénomène a également été mis en évidence dans l'ensemble des études ayant calculé des flux de matière, tandis que pour le cadmium la situation est plus variable et le bilan [entrées - sorties] est très souvent négatif (BERGKVIST et al; 1989).

- *Des formes de transfert et de stockage caractéristiques du métal considéré:*

\* Dans la phase matricielle on note l'importance du compartiment matière organique dans l'immobilisation du cuivre dans le sol. Le cadmium par contre apparaît moins fortement lié au sol et principalement associé aux oxydes de fer et de manganèse. Ces phénomènes interviennent essentiellement dans la fraction fine du sol (<50 µm).

\* En solution, le cuivre se trouve en majorité associé aux molécules organiques. Le cadmium est présent surtout sous forme ionique libre. Mais pour les deux métaux, et quelles que soient les solutions étudiées, les concentrations en élément libre sont fonction du pH et du taux de saturation de la matière organique par l'élément considéré. Cette matière organique n'est pas facilement caractérisable. Elle présente un caractère hétérogène et polyfonctionnel et semble être principalement constituée de molécules de faible poids moléculaire favorisant la mobilité des métaux (acides fulviques). Ceci se traduit par une capacité de complexation de la matière organique dissoute similaire pour tous les échantillons analysés.

***Finalement, selon l'approche privilégiée, on peut opposer soit les stations, soit les deux métaux.***

- Les différences entre les stations sont mises en évidence lors de l'approche globale des systèmes par le calcul des stocks et des flux d'eau: pour chaque d'elles le cuivre et le cadmium présentent le même schéma de distribution relative des stocks dans le sol. Les flux d'eau dépendant de facteurs tels que le climat ou le sol, différencient les deux stations. Puisque le bilan hydrique influence les quantités totales de métaux, leur transfert dans le sol va également opposer les deux écosystèmes. Dans ce contexte le premier facteur de variation est le sol: dans le sol brun acide les horizons profonds sont les plus importants pour les quantités totales de métaux mises en jeu. Mais leur fonctionnement n'a pas pu être mis en évidence faute d'avoir pu récolter des solutions. Dans ces conditions, ce sont les horizons de surface A<sub>0</sub>, A<sub>11</sub> et A<sub>12</sub> qui immobilisent les métaux. Dans le podzol, les horizons A<sub>0</sub> (A<sub>1</sub>) et B<sub>s</sub> sont particulièrement importants à la fois pour l'immobilisation des métaux transitant et les quantités stockées. Les propriétés chimiques du sol sont donc plus importantes pour le déterminisme des mouvements de métaux dans le sol que les propriétés des métaux eux-mêmes, conclusion à laquelle aboutissent également TYLER et McBRIDE (1982).

- Le second cas concerne d'une part la comparaison des quantités d'élément mises en jeu (toujours beaucoup plus faibles pour Cd que pour Cu: d'un facteur 100 pour les stocks, d'un facteur 2 à 10 pour les concentrations), d'autre part les formes d'existence des métaux, c'est-à-dire les formes de transfert des métaux (forme solide ou dissoute; spéciation en solution) et les formes de stockage. Pour le cuivre la matière organique au sens large (végétation, composés organiques du sol, carbone organique en solution) joue un rôle primordial.

En effet...

\* Les solutions ont des concentrations en cuivre modifiées par la traversée de l'écosystème et en particulier de la couche humifère du sol,

\* le cuivre arrive au sol principalement sous forme solide par l'intermédiaire des chutes de litières,

\* il présente, lorsqu'il est en solution, une grande affinité pour la matière organique soluble (formes complexées majoritaires),

\* dans le sol, il s'associe préférentiellement à la matière organique.

Il est donc, en conséquence, plus facilement immobilisé dans le sol, ce qui permet d'expliquer son entraînement moindre le long du profil observé lors du calcul des flux.

A l'opposé....

- \* les concentrations de Cd en solution varient peu lors de la traversée de l'écosystème et en particulier de la végétation,
  - \* le cadmium est principalement véhiculé au travers de l'écosystème sous forme soluble,
  - \* en solution, il est surtout présent sous forme libre ou inorganique,
  - \* dans le sol, on le trouve surtout associé aux oxydes de Fe et Mn, solubilisés par des réactifs moins forts que celui détruisant la matière organique (et solubilisant le cuivre).
- Toutes ces caractéristiques favorisent donc sa mobilité (au travers de l'écosystème) et sa mobilisation (dans le sol), responsables de son entraînement plus important au travers du sol.

Finalement, ces caractéristiques vont conditionner la rapidité de diffusion d'un flux polluant au travers de l'écosystème. Un apport important de cadmium va donner lieu à une réponse quasi instantanée aux différents niveaux de l'écosystème. Un apport de cuivre va se répercuter de manière moins immédiate et plus diffuse dans le temps, puisque la libération du cuivre dépendra de la transformation de la matière organique à laquelle il est associé.

Ces conclusions ne présument en rien du fonctionnement à l'équilibre des écosystèmes étudiés: l'écosystème forêt mixte de résineux/podzol est par nature fragile; son efficacité à immobiliser les métaux est également moindre; dans la situation actuelle cependant il fixe et recycle efficacement le cuivre et le cadmium. A St-Cierges, on observe une fixation encore plus efficace des métaux dans le sol. Mais la monoculture d'épicéas a remplacé la hêtraie climacique, il y a 70 ans. Or selon NYS (1987), ces modifications sylvicoles peuvent dans le cas d'un sol brun acide faire évoluer le sol vers un fonctionnement de sol brun ocreux (donc orienter sa pédogénèse vers la podzolisation). L'efficacité de cet écosystème à stocker et immobiliser les métaux pourrait donc éventuellement être altérée à long terme.

S'il fallait choisir un adjectif pour qualifier cette étude, le terme "général" conviendrait le mieux: des résultats de nature différente, mais complémentaires nous ont permis d'esquisser une image générale du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans les deux écosystèmes étudiés. Un certain nombre de points sont restés non précisés, et pourraient faire l'objet d'études complémentaires. On peut citer par exemple:

- le fonctionnement des événements climatiques accidentels et/ou ponctuels, parfois à l'origine de variations non négligeables dans les bilans;
- les liens existant entre les eaux gravitaires du sol et les eaux capillaires (ayant montré par ailleurs que leur composition chimique était différente). La détermination de la nature exacte des transferts de métaux, en particulier dans un sol comme celui de St-Cierges où il est fort probable qu'ils se fassent préférentiellement sous forme capillaire;
- La nature de la matière organique en solution et son degré de liaison avec les métaux: la technique des résines échangeuses d'ions testée sur un grand nombre de solutions, semble prometteuse et ouvre la voie à des études in situ plus détaillées;
- Les relations existant entre les métaux de la matrice du sol et ceux présents en solution;
- Enfin, le rôle de l'altération dans l'apport de métaux au sol et à la solution du sol.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

- ADAMS F., BURMESTER C., HUE N. V. et LONG F. L. (1980):** A comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 44, pp 733-735.
- ADMUNDSEN C. E., HANSSSEN J. E., RAMBAEK J. P., SEMB A. et STEINNES E. (1989):** Long range transport of trace elements to Southern Norway. *Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Genève (Suisse), Vernet J.-P. Ed., vol 1, pp 32-35.
- AITKEN R. L. et OUTHWAITE R. J. (1987):** A modified centrifuge apparatus for extracting soil solution. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, vol 18, n°9, pp 1041-1047.
- ALCUBILLA M. et REHFUESS K. E. (1986):** Experiences with stem phloem analysis. In *"Forest Site and Productivity"*, Gessel Ed., Dordrecht (Pays-Bas), pp 145-152.
- ANDERSON H. A., HEPBURN A., MILLER J. D., STEWART M., FERRIER R. C. et WALKER T. A. B. (1990):** Humic substances of surface waters. Litter and soil throughflow relationships in two forested ecosystems. *Anal. Chim. Acta*, vol 232, n°1, pp 3-10.
- ARANYOSSY J.-F. (1978):** Contribution à l'étude des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée par traçage cationique et isotopique. *Thèse Univ. Paris VI (France)*, 132 p.
- AUROUSSEAU P., BOURRIE G. et CURMI P. (1987):** Organisation, minéralogie et dynamique de l'aluminium dans les sols acides et podzoliques en climat tempéré et océanique. In *"Podzols et podzolisation"*, Righi D. et Chauvel A. Eds, INRA - AFES, Plaisir et Paris (France), pp 85-105.
- AUSSENAC G. (1968):** Interception des précipitations par le couvert forestier. *Ann. Sci. Forest.*, vol 25, n°3, pp 135-156.
- BAHAM P. (1984):** Prediction of ion activities in soil solutions: computer equilibrium modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 48, pp 525-531.
- BAHAM P. ET SPOSITO G. (1983):** Chemistry of water-soluble metal complexing ligands extracted from an anaerobically-digested sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, vol 12, pp 96-101.
- BALIKUNGERI A. et HAERDI W. (1988):** Complexing abilities of hydrous manganese oxide surfaces and their role in the speciation of heavy metals. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol 34, pp 215-225.
- BARBEE G.C. et BROWN K.W. (1986):** Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Science*, vol 141, n°2, pp 149-154.
- BARDET L. (1971):** Contribution à l'étude écologique des forêts du Plateau vaudois. *Thèse Univ. Lausanne (Suisse)*, 137 p.
- BATLEY G. E. et GILES M. S. (1979):** Solvent displacement of sediment interstitial waters before trace metal analysis. *Water Research*, vol 13, pp 879-886.
- BEAUFORT W., BARBER J. et BARRINGER A. R. (1975):** Heavy metal release from plants into the atmosphere. *Science*, vol 256, pp 35-37.
- BERGKVIST B., FOLKESON L. et BERGGREN D. (1989):** Fluxes of Cu, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. *Water Air and Soil Pollution*, vol 47, pp 217-286.
- BERGKVIST B. (1987):** Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S. Sweden. *Water Air and Soil Pollution*, vol 33, pp 131-154.
- BERGKVIST B. (1987):** Leaching of metals from forest soils as influenced by tree species and management. *Forest Ecology and Management*, vol 22, pp 29-56.
- BERMOND A. et BOURGEOIS S. (1989):** Localisation des métaux-traces dans les sols à l'aide de réactifs chimiques: mise en évidence de phénomènes de réadsorption des cations métalliques. In *"Qualité et conservation des sols: devenir des polluants dans les sols"*, Coll Recherche et Environnement, vol 34, pp 67-90.

**BERMOND A. et MALENFANT C. (1990):** Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques: approche cinétique. *Science du Sol*, vol 28, n°1, pp 43-51.

**BIO-RAD Laboratories (1982):** *Ion exchange manual*, 34 p.

**BLESS R. (1984):** Beiträge zur spät- und postglazialen Geschichte der Gletscher im nordöstlichen Mont-Blanc Gebiet. *Thèse Univ. Zürich-Irchel (Suisse)*, Physische Geographie, n°15, 116 p.

**BLOOM P. R. et MAC BRIDE M. B. (1979):** Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 43, pp 687-692.

**BLOOMFIELD C. (1981):** The translocation of metals in soils. In *"The chemistry of Soil Processes"*, Greenland D.J. et Hayes M. H. B. Eds, J. Wiley & Sons Ltd., chap. 8, pp 463-504.

**BONNE M. (1981):** Variations saisonnières des éléments en solution dans les eaux de gravité et les eaux capillaires de trois sols acides de Lorraine. *Thèse IIIe cycle*, Univ. Nancy I (France), 82 p.

**BONNEAU M. et SOUCHIER B. Eds (1979):** *Pédologie*, tome 2: *Constituants et propriétés du sol*, Masson, Paris (France), 459 p.

**BOURG A. C. M. (1983):** Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. *Documents du BRGM*, n°62, 171 p.

**BOURG A. C. M. (1986):** Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilization. *BRGM Note technique*, n°86/20, 56 p.

**BOURG A. C. M. et VEDY J. C. (1986):** Expected speciation of dissolved trace metals in gravitational water of acid soil profiles. *Geoderma*, vol 38, pp 279-292.

**BOUTRON C. F. (1986):** Atmospheric toxic metals and metalloids in the snow and ice layers deposited in Greenland and Antarctica from prehistoric times to present. In *"Toxic Metals in the Atmosphere"*, Nriagu J. O. et Davidson C. I. Eds, Advances in environmental science and technology, vol 17, chap. 15, pp 467-505.

**BOVEY C. (1983):** *Révision du plan d'aménagement des forêts de la bourgeoisie d'Orsières*, 40 p.

**BOWEN H. J. M. (1979):** *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press Inc. Ltd, Londres (R.-U.), 273 p.

**BRADFORD G. R., BAIR F. L. et HUNSKER V. (1968):** Trace and major element content of 170 high Sierra lakes in California. *Limnol. Oceanog.*, vol 13, pp 526-530.

**BRECHTEL H.-M., BALAZS A. et LEHNARDT F. (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., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Pays-Bas), pp 47-67.

**BRUCKERT S. (1970):** Influence des composés organiques solubles sur la pédogénèse en milieu acide. *Thèse Univ. Nancy I (France)*, 72 p.

**BRUCKERT S. et KILBERTUS G. (1980):** Fractionnement et analyse des complexes organo-minéraux de sols bruns et de chernozems. *Plant and Soil*, vol 57, pp 271-295.

**BUFFLE J. (1988):** *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*, Horwood, Chichester (R.-U.).

**BUFFLE J., ALTMANN R. S. et FILELLA M. (1990):** Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part. II Buffering action and role of their background sites. *Anal. Chim. Acta*, vol 232, n°1, pp 225-237.

**Bureau de Recherches Géologiques et Minières Ed. (1987):** *Carte géologique de la France, feuille de Chamonix + notice explicative*, Editions du BRGM, Orléans (France).

- BURGER H. (1951):** Holz, Blattmenge und Zuwachs, XIII: Die Tanne. *Mitteilungen der Schweizerischen Anstalt für das forstliche Versuchswesen*, vol XXVII, pp 247-286.
- BURGER H. (1953):** Holz, Blattmenge und Zuwachs, XIII: Fichten im gleichalterigen Hochwald. *Mitteilungen der Schweizerischen Anstalt für das forstliche Versuchswesen*, vol XXIX, n°1, pp 38-130.
- BURRI M. (1974):** Histoire et préhistoire glaciaires des vallées des Drances (Valais), *Eclogae geologicae Helvetiae*, vol. 67, n°1, pp 135-154.
- BUSSY F. (1989):** Pétrogénèse des enclaves microgrenues associées aux granitoïdes calco-alcalins: exemple des massifs varisques du Mont-Blanc (Alpes occidentales) et miocène du Monte-Capanne (Ile d'Elbe, Italie). *Thèse Univ. Lausanne (Suisse)*, 309 p.
- BUTTNER G., LAMERSDORF N., SCHULTZ R. et ULRICH B. (1986):** Deposition und Verteilung chemischer Elemente in küstennahen Waldstandorten- Fallstudie Wingst, Abschlussbericht-, *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe B, Bd.1, 136 p.
- BUURMAN P. (1987):** pH-dependant character of complexation in podzol. In "Podzols et podzolisation", Righi D. et Chauvel A. Eds, INRA - AFES, Plaisir et Paris (France), pp 181-186.
- C.I.P.E.L. (Commission Internationale pour la Protection des eaux du Léman contre la Pollution) (1989):** *Rapports sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique. programme quinquennal 1986-1990*, campagne 1988, Lausanne (Suisse), 248 p.
- C.P.C.S. (1967):** *Classification des sols*, E.N.S.A. Grignon (France), 87 p.
- CAMERLYNCK R. et KIEKENS L. (1982):** Speciation of heavy metals in soils based on charge separation. *Plant and Soil*, vol 68, pp 331-339.
- CANNON H. L. (1960):** Botanical prospecting for ore deposits. *Science*, vol 132, pp 591.
- CARLISLE A., BROWN A. H. F. et WHITE E. J. (1967):** The nutrient content of tree stem flow and ground flora litter and leachates in a sessile oak (*Quercus petraea*) woodland. *J. Ecol.*, vol 55, pp 615-627.
- CAVALLARO N. (1982):** Sorption and fixation of copper, zinc and phosphate by soil clays as influenced by the oxide fraction. *PH. D. Cornell Univ. (E.-U.)*, 140 p.
- CAYEUX L. (1929):** Les roches siliceuses (roches sédimentaires de France). *Mém. carte géol. de France*, Paris (France), 774 p.
- CHAO T. T. (1972):** Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, vol 36, pp 764-768.
- CHAO T. T. et ZHOU L. (1983):** Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 47, pp 225-232.
- CHESTER R. et HUGHES M. J. (1967):** A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, vol 2, pp 249-262.
- COTTENIE A., VERLOO M., KIEKENS L., VEIGHE G. et CAMERLYNCK R. (1982):** *Chemical analysis of plants and soils*, Ghent (Belgique), 63 p.
- CRABTREE R. W. et TRUDGILL S. T. (1985):** Hillslope hydrochemistry and stream response on a wooden, permeable bedrock: the role of stemflow. *Journal of Hydrology*, vol 80, pp 161-178.
- CREASEY C. L. and DREISS S. J. (1988):** Porous cup samplers: cleaning procedures and potential sample bias from trace element contamination. *Soil Science*, vol 145, n°2, pp 93-101.
- DAMBRINE E. (1985):** Contribution à l'étude de la répartition et du fonctionnement des sols de haute montagne (massifs des Aiguilles rouges et du Mont-Blanc). *Thèse Univ. Paris VII (France)*, 265 p.

**DAMBRINE E. et PREVOSTO B. (1988):** Flux d'éléments minéraux dans un écosystème forestier d'altitude soumis à la pollution atmosphérique. Relations avec le dépérissement. *Programme DEFORPA, rapport scientifique portant sur les mesures acquises durant l'année 87-88*, 23 p.

**DAVID M. B. et 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. et DAVIES R. I. (1963):** A simple centrifugation method for obtaining small samples of soil solution. *Nature*, vol 198, 13 avril, pp 216-217.

**DE CONINCK F. (1983):** Genesis of podzols. *Mededelingen van de Koninklijke Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België. Academiae Analecta, Klasse der Wetenschappen*, Jaargang 45, n°1, pp 2-65.

**DEBYLE N. V., HENNES R. W. et HART G. E. (1988):** Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. *Soil Science*, vol. 146, n°1, pp 30-36.

**DELAS J. (1963):** La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica*, vol VII, n°3, pp 258-288.

**DENAEYER-DE SMET S. (1974):** Premier aperçu de la distribution du cadmium dans divers écosystèmes terrestres non pollués et pollués. *Æcol. Plant.*, vol 9, n°2, pp 169-182.

**DOMERGUE F.-L. et VEDY J.-C. (1988):** Heavy metal speciation in lysimetric waters issued from composted sludge/mineral substratum soil profiles. In *"Heavy Metals in the Hydrological Cycle"*, Astruc M. et Lester J. N. Eds, Selper Ltd, Londres (R.-U.), pp 119-126.

**DUCAROIR J., CAMBIER P., LEYDECKER J.-P. et PROST R. (1989):** Mise au point de méthodes de fractionnement en vue de l'étude de la localisation de métaux polluants. In *"Qualité et conservation des sols: devenir des polluants dans les sols"*, Coll. Recherche et Environnement, vol 34, pp 47-66.

**DUCHAUFOUR Ph. (1983):** *Pédologie*, tome 1: *Pédogénèse et classification*, Masson Ed., Paris (France), 491 p.

**DUFFY S. J., HAY G. W., MICKLETHWAITE R. K. et VANLOON G. W. (1989):** Distribution and classification of metal species in soil leachates. *The Science of the Total Environment*, vol 87/88, pp 189-197.

**EATON J. S., LIKENS G. E. et BORMANN F. H. (1973):** Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. *J. Ecology*, vol 61, pp 495-508.

**EDMUNDS W. M. et BATH A. H. (1976):** Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. *Environmental Science and Technology*, vol 10, pp 467-472.

**ELKHATIB E. A., BENNETT O. L., BALIGAR V. C. et WRIGHT R. J. (1986):** A centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 50, pp 297-299.

**ELKHATIB E. A., HERN J. L. et STALEY T. E. (1987):** A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 51, pp 578-583.

**ELLENBERG H. et KLÖTZLI F. (1972):** Waldgesellschaften und Waldstandorte der Schweiz. *Mémoire de l'institut suisse de recherches forestières*, vol 48, fasc. 4, 930 p.

**ELLENBERG H., MAYER R. et SCHAUERMANN J. (1986):** *Ökosystemforschung Ergebnisse des Sollingprojekts 1966-1986*. Verlag Eugen Ulmer, 507 p.

**EMMERICH W. E., LUND L. J., PAGE A. L. et CHANG A. C. (1982):** Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.*, vol 11, n°2, pp 178-181.

**F.A.O.-UNESCO (1982):** *Document D: draft definitions of soil units at high level*, Rome (Italie), 7 p.

**FEDERER C. A. et LASH D. (1978):** *Brook: a hydrologic simulation model for eastern forests*. Water Resource Research Center, Univ. New-Hampshire, Durham (N.-H., E.-U.).

- FERNEX J. (1985):** Les métaux lourds Cu, Cd et Zn dans les sols du plateau vaudois. Etat de la contamination et approche de leur comportement dynamique dans les sols. *Mémoire de 3ème cycle en Protection de l'Environnement, Protection des Sols, IGR-Pédologie, EPFL*, 47 p.
- FLANAGAN F. T. et GWYN M. E. (1967):** Source of geochemical standards. *Geochim. Cosmochim Acta*, vol 31, pp 1211- 1213.
- FLORENCE T. M. (1982):** The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, vol 29, pp 345-364.
- FLÜHLER H., STICHER H., PAPRITZ A., DISERENS E. et SCHNEEBELI M. (1990):** Chemische und physikalische Veränderungen im Wurzelraum ausgewählter Böden der Schweiz als Folge der Immissionsbelastung. *Nationales Forschungsprogramm Nr. 14+*, 224 p.
- FORSTER F. et KELLER H. M. (1988):** Hydrologic simulation of forested catchments using the Brook-model. *NATO Advanced Study Institute, Poster paper, Sintra (Portugal)*, 10-23 juillet 1988, 12 p.
- FRAMPTON J. A. (1983):** The association of cobalt, nickel, copper, and zinc with iron and manganese oxides of soils. *PH. D. Univ. California, Davis (E.-U.)*, 149 p.
- FUHRER J. (1986):** Chemistry of fogwater and estimated rates of occult deposition in a agricultural area of central Switzerland. *Agriculture Ecosystems and Environment*, vol 17, pp 153-164.
- FULTON M. (1989):** Lead exposure and child development - Some methodological issues. In *"Heavy Metals in the Environment"*, vol 1, Vernet J.-P. Ed., Page Bros (Norwich) Ltd (R.-U.), pp 94-102.
- GAIFFE M. et BRUCKERT S. (1986):** Contribution à l'identification des composés humiques non extractibles des sols. *An. Sci Univ. Besançon (France)*, Biol. vég., 4ème série, fasc. 6, pp 13-18.
- GALLOWAY J. N., THORNTON J. D., NORTON S. A., VOLCHOK H. L. et McLEAN R. A. N. (1982):** Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.*, vol 16, pp 1677-1700.
- GIBBS R. J. (1973):** Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, vol 80, pp 71-73.
- GIBSON M. J. et FARMER J. G. (1986):** Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution (Series B)*, vol 11, pp 117-135.
- GILLMAN G. P. (1984):** Using variable charge characteristics to understand the exchangeable cation status of oxic soils. *Australian Journal of Soil Research*, vol 22, pp 71-80.
- GIOT D. (1973):** Nomenclature et classification des roches sédimentaires. *Bull. BRGM, Géol. gén.*, section IV/2.
- GLATZEL G., SONDEREGGER E., KAZDA M. et PUXBAUM H. (1983):** Bodenveränderungen durch schadstoffangereicherte Stammablaufniederschläge in Buchenbeständen des Wienerwaldes. *AFZ*, n°26/27, pp 693-694.
- GLAVAC V., JOCHHEIM H., KOENIES H., RHEINSTÄDTER R. et SCHÄFER H. (1985):** Einfluss des Stammablaufwassers auf den Boden im Stammabflussbereich von Altbuchen in unterschiedlich immisionsbelasteten Gebieten. *AFZ*, n°40, pp 1397-1398.
- GLENCK E. (1990):** Dépôts atmosphériques sur la biosphère terrestre: étude d'une parcelle forestière à St-Cierges (VD). *Rapport final partiel du projet "Mesure et modélisation des flux de polluants aux interfaces air-sol/végétation (M2FASOL)"*, 57 p.
- GJEMS O. (1963):** A swelling dioctahedral clay mineral of vermiculite-smectite type in the weathering horizons of podzols. *Clay Min. Bull.*, vol 5, pp 183-193.
- GOLDSMIDT V. M. (1958):** *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (R.-U.).
- GOMEZ A. et DESENFANTS C. (1989):** Détermination des phases fixatrices de différents métaux dans deux types de sol en fonction de la nature organique ou minérale de la pollution. In *"Qualité et conservation des sols: devenir des polluants dans les sols"*, Coll. Recherche et Environnement, vol 34, pp 91-118.

**GOMEZ A., LESCHBER R. et COLIN F. (1986):** *Sampling techniques for sludge soil and plants*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking (R.-U.), 94 p.

**GÖRLACH U. et BOUTRON C. F. (1989):** Heavy metal concentrations in surface snow from central Greenland. *Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Genève (Suisse), Vernet J.-P. Ed., Page Bros (Norwich) Ltd (R.-U.), vol 1, pp 24-27.

**GRANT R. O. et OLESEN S. E. (1984):** Sludge utilization in spruce plantations on sandy soils. In *"Utilisation of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals"*, Berglund S., Davis R. D. et L'Hermite P. Eds, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Pays-Bas), pp 79-90.

**GRATIER M. (1980):** Les sols du plateau vaudois. *Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles*, n°99, vol 16, fasc. 3, 188 p.

**GREGOR J. E., POWELL H. K. J. et TOWN R. M. (1989):** Evidence for aliphatic mixed mode coordination in copper (II)-fulvic acid complexes. *Journal of Soil Science*, vol 40, pp 661-673.

**GROVER B. L. et LAMBORN R. E. (1970):** Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol 34, pp 706-708.

**GUPTA S. K. (1989):** Effect of anthropogenic contaminated soils on the metal concentration in plant and soil solution. *Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Genève (Suisse), Vernet J.-P. Ed., Page Bros (Norwich) Ltd (R.-U.), vol 2, pp 197-200.

**GUPTA S. K. et CHEN K. Y. (1975):** Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters*, vol 10, n°2, pp 129-158.

**HÄBERLI R. (1971):** Carte écologique-physiographique des sols du canton de Vaud au 1:100000. *Cahier de l'Aménagement régional*, n°12, 119 p.

**HÄBERLI R. (1987):** Soil protection in Switzerland. In *"Scientific basis for soil protection in the European Community"*, Barth H. et L'Hermite P. Eds, Elsevier Applied Science Publishers, Barking Essex (R.-U.), pp 461-469.

**HÄBERLI R., PRAPLAN B. et VON SIEBENTHAL D. (1986):** Le sol et sa protection en Europe occidentale. *Sol*, n°9, 70 p.

**HAINARD P. et JACQUEMOUD F. (1975):** Originalités de la région valaisanne. In *"Etude écologique des massifs des Aiguilles Rouges, du Haut-Giffre et des Aravis (Haute-Savoie)"*, Annales du Centre Universitaire de Savoie, Sci. nat., tome spécial, pp 101-106.

**HAINES B. L., WAIDE J. B. et TODD R. L. (1982):** Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters: report of discrepancies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 46, pp 658-661.

**HANSEN E. A. et HARRIS A. R. (1975):** Validity of soil water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol 39, pp 528-536.

**HANSEN J. A. et TJELL (1978):** Guidelines and sludge utilization practice in Scandinavia. *présenté à Conf. Utilization of Sewage Sludge on Land*, Oxford, 10 avril 1978.

**HEINRICHS H. et MAYER R. (1977):** Distribution and cycling of major and trace elements in two central european forest ecosystems. *J. Environ. Qual.*, vol 6, n°4, pp 402-407.

**HEINRICHS H. et MAYER R. (1980):** The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. Environ. Qual.*, vol 9, n°1, pp 111-118.

**HEINRICHS H. et MAYER R. (1982):** Die räumliche Variabilität von Schwermetall-Konzentrationen in Niederschlägen und Sickerwasser von Waldstandorten des Sollings. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, vol 145, pp 202-206.

**HERTZ J., BUCHER P., FURRER G., KELLER L., DANIEL O. et THÖNI L. (1988):** Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition, *Chimia*, vol 42, n°2, pp 57-67.

**HICKEY M. G. et KITTRICK J. A. (1984):** Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.*, vol 13, n°3, pp 372-376.

**HOFFMANN W. A., LINDBERG S. E. et TURNER R. R. (1980a):** Some observations of organic constituents in rain above and below a forest canopy. *Environ. Sci. Technol.*, vol 14, pp 999-1002.

**HOFFMANN W. A., LINDBERG S. E. et TURNER R. R. (1980b):** Precipitation acidity: the role of the forest canopy in acid exchange. *J. Environ. Qual.*, vol 9, n°1, pp 95-100.

**HÖFKEN K.D. (1982):** 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"*, Proc. workshop, Göttingen (RFA), 16-18 mai 1982, pp 57-64.

**HÖFKEN K. D., GEORGII H. W. et GRAVENHORST G. (1981):** Untersuchungen über die Deposition atmosphärischen Aerosols an Buchen- und Fichtenwald. *Bericht des Instituts für Meteorologie und Geophysik*, Univ. Frankfurt, n°46, 208 p.

**HOLMGREN G. G. S. (1967):** A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol 31, pp 210-211.

**HOVMAND M. F. (1984):** Cycling of Pb, Cd, Zn, and Ni in Danish agriculture. In *"Utilisation of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals"*, Berglund S., Davis R. D. et L'Hermite P. Eds, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Pays-Bas), pp 166-185.

**HÜGI T. et SWAINE D. J. (1963):** The geochemistry of some swiss granites. *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, vol 96, pp 65-71.

**HUTTON M. (1982):** Cadmium in the European Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact. *MARC Report 26*, Monitoring and Assessment Research Center, Chelsea College, Univ. London, 100 p.

**HVATUM O. O., BOLVIKEN B. et STEINNES E. (1983):** Heavy metals in Norwegian ombrotrophic bogs. *Environ. Biogeochem. Ecol. Bull. (Stockholm)*, vol 35, pp 351-356.

**Institut fédéral de recherches forestières (1960):** *Plan d'Aménagement des forêts de la bourgeoisie d'Orsières*, 105 p.

**Institut fédéral de recherches forestières (1966):** *Tables de production pour le sapin en Suisse*.

**Institut fédéral de recherches forestières (1968):** *Tables de production pour l'épicéa en Suisse*.

**Institut fédéral de recherches forestières (1969):** *Tables de production pour le mélèze en Suisse*.

**INYANG A. D. (1982):** Environmental transport of heavy metals from soil amended with undigested sludge. *PH. D. Univ. Oklahoma Health Sciences Center (E.-U.)*, 153 p.

**JACKSON M. L. (1958):** *Soil chemical analysis*, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs N. J. (E.-U.), 498 p.

**JARVIS S. C. (1984):** The forms of occurrence of manganese in some acidic soils. *Journal of Soil Science*, vol 35, pp 421-429.

**JEFFERY J. J. et UREN N. C. (1983):** Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH. *Aust. J. Soil Res.*, vol 21, pp 479-488.

**JORDAN C. F. (1968):** A simple, tension-free lysimeter. *Soil Science*, vol 105, n°2, pp 81-86.

**JUCHLER S. J. (1988):** Die Böden auf Serpentin in der subalpinen Stufe bei Davos. I- Bodenbildung. II- Nickel- und Chromdynamik. *Thèse ETHZ n°8716*, 174 p.

**JUSTE C. (1966):** Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides du Sud-Ouest atlantique: application à leur mise en valeur. *Ann. Agron.*, vol 17, n°3, pp 251-341.

**JUSTE C. (1970):** Actions toxiques des oligo-éléments. *Ann. Agron.*, vol 21, n°5, pp 549-571.

**JUSTE C. et TAUZIN J. (1986):** Evolution du contenu en métaux lourds d'un sol de limon maintenu en jachère nue après 56 années d'application continue de divers engrais et amendements. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, vol 72, n°9, pp 739-746.

**KABATA-PENDIAS A., et PENDIAS H. (1984):** *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Fl. (E.-U.), 315 p.

**KATO T., KAWANO S. et ABE K. (1978):** Etiology of Itai-Itai disease. In *"Cadmium Studies in Japan: a review"*, Tsuchiya K. Ed., Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam (Pays-Bas), pp 269-300.

**KELLER C. (1989):** Comparaison de deux méthodes d'extraction de la solution du sol: application à l'étude des flux de métaux lourds dans un alocriisol et un podzol. *Bull. Soc. Suisse Pédol.*, n°13, pp 75-80.

**KELLER C. et VEDY J.-C. (1988):** Copper speciation in gravitational waters of two acidophilic forested ecosystems: use of ion exchange resins and mathematical modelling. In *"Heavy Metals in the Hydrological Cycle"*, Astruc M. et Lester J. N. Eds, Selper Ltd, Londres (R.-U.), pp 303-310.

**KELLER C. et VEDY J.-C. (à paraître):** Apport de la lysimétrie sans tension pour l'étude des transferts de Cu et Cd dans des sols forestiers faiblement pollués. *Science du Sol*, à paraître.

**KELLER L. et BRUNNER P. H. (1983):** Waste-related cadmium cycle in Switzerland. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol 7, pp 141-150.

**KITTRICK J. A. (1983):** Accuracy of several immiscible displacement liquids. *Soil Sci. Soc. Am J.*, vol 47, pp 1045-1047.

**KLUTE A., WHISLER F. D. et SCOTT E. J. (1964):** Soil water diffusivity and hysteresis data from radial flow pressure cells. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol 28, pp 160-163.

**KOFOED A. D. et SONDERGARD KLAUSEN P. (1983):** Influence of fertilizer on the cadmium content of soil and crops. Investigations from long term field experiments in State Research Station Askov 1894-1981. *Statens Plantearvesforsog*, Beretning n° 1632.

**KOHNKE H. et DREIBELBIS F. R. (1940):** A survey and discussion of lysimeters and a bibliography on their construction and performance. *Miscellaneous Publication*, n° 372, United States, Department of Agriculture, pp 1-61.

**KÖNIG N., BACCINI P. et ULRICH B. (1986):** Der einfluss der natürlicher organischer Substanzen auf die Schwermetallverteilung in Böden. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe B, Bd. 3, pp 84-204. et: *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, vol 149, pp 68-82.

**KOSKI E., VENÄLÄINEN M. et NUORTEVA P. (1988):** The influence of forest type, topographic location and season on the levels of Al, Fe, Zn, Cd and Hg in some plants in Southern Finland. *Ann. Bot. Fennici*, vol 25, pp 365-370.

**KRIVAN V. et SCHALDACH G. (1986):** Untersuchungen zur Probenahme und-vorbehandlung von Baumnadeln zur Elementanalyse. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, vol 324, pp 158-167.

**LAKE D. L. KIRK P. W. W. et LESTER J. N. (1984):** Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. *J. Environ. Qual.*, vol 13, n°2, pp 175-183.

**LAMERSDORF N. (1987):** Spurenstoffe im Wurzelraum von Fichtenwald-Ökosystemen. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesell.*, vol 55/II, pp 619-624.

**LAMERSDORF N. (1988):** Verteilung und Akkumulation von Spurenstoffen in Waldökosystemen. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe A, Bd. 36, pp 1-205.

- LANDRY J.-C. et CELARDIN F. (1988):** Métaux lourds dans les sols du bassin genevois: état de la question. *Non publié*, 30 p.
- LANTZY R. J. et MACKENZIE F. T. (1979):** Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 43, pp 511-523.
- LARSEN K. E. (1984):** Cadmium content in soil and crops after use of sewage sludge. In *"Utilisation of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals"*, Berglund S., Davis R. D. et L'Hermite P. Eds, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Pays-Bas), pp 157-165.
- LEGROS J.-P. et CABIDOCHÉ Y.-M. (1977):** Les types de sols et leur répartition dans les Alpes et les Pyrénées cristallines. *Doc. de Cart. Ecol.*, vol XIX, pp 1-19.
- LIKENS G. E. et EATON J. S. (1970):** A polyurethane stemflow collector for trees and shrubs. *Ecology*, vol 51, pp 938-939.
- LINDBERG S. E. et HARRISS R. C. (1981):** The role of atmospheric deposition in an eastern U.S. deciduous forest. *Water Air and Soil Pollution*, vol 16, pp 13-31.
- LODENIUS M. et AUTIO S. (1989):** Effects of acidification on the mobilization of cadmium and mercury from soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol 18, pp 261-267.
- LOVETT G. M., REINERS W. A. et OLSON R. K. (1982):** Cloud droplet deposition in sub-alpine Balsam fir forests: hydrological and chemical inputs. *Science*, vol 218, pp 1303-1304.
- LUOMA S. N. et DAVIS J. A. (1983):** Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.*, vol 12, pp 159-181.
- M'BARGA S. (1974):** Etude préliminaire sur la matière organique et les cations de solutions de sol acide en milieu drainé. *D.E.A., Univ. Nancy I (France)*.
- MACLAUCHLAN L. E., BORDEN J. H., CACKETTE M. R. et D'AURIA J. M. (1987):** A rapid, multisample technique for detection of trace elements in trees by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Canadian Journal of Forestry Research*, vol 17, pp 1124-1130.
- MALCOLM R. L. (1990):** The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Anal. Chim. Acta*, vol 232, pp 19-30.
- MARRO C. (1987):** Les granitoïdes du Mont-Blanc en Suisse. *Thèse n°909, Univ. Fribourg (Suisse)*, 121 p.
- MARTIN M., ROBIN D. et HAERDI W. (1989):** Les feuilles de chênes, indicateurs de contamination en métaux lourds émis par une usine d'incinération. *Trav. Chim. Aliment. Hyg.*, vol 80, pp 58-65.
- MATTHESS G. (1984):** Unsaturated zone pollution by heavy metals. In *"Pollutants in Porous Media"*, Ecological studies 47, Yaroh B., Dagan G. and Goldsmid J. Eds, Springer-Verlag, Berlin (RFA), chap. 6, pp 79-93.
- MAYER R. (1981):** Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushalts von waldökosystemen. *Göttinger Bodenkundliche Berichte*, vol 70, 292 p.
- MAYER R. (1985):** Accumulation of heavy metals in forest soils and risks for vegetation and quality of ground water. In *"Air Pollution and Stability of Coniferous Forest Ecosystems"*, Internat. Symposium, 1-5 octobre 1985, Brno (Tchécos.), Klimo E. et Saly R. Eds, pp 113-120.
- MAYER R. et HEINRICHS H. (1980):** Flüssebilanzen und aktuelle Änderungsraten der Schwermetall-Vorräte in Wald-Ökosystemen des Solling. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, vol 143, pp 232-246.
- MAYER R. et LINDBERG S. E. (1985):** Deposition of heavy metals to forest ecosystems - their distribution and possible contribution to forest decline. *Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Athènes (Grèce), Lekkas Ed., Page Bros (Norwich) Ltd (R.-U.), vol 1, pp 351-355.

- MAYER R. et ULRICH B. (1980):** Anthropogenic influence on the nutrient balance of spruce forest ecosystems. in *"Stability of Spruce Forest Ecosystems"*, Proc. Internat. Symp. BRNO (Tchécos.), pp 399-409.
- McBRIDE M. B. et BLASIAK J. J. (1979):** Zinc and Copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 43, pp 866-870.
- McBRIDE M. B. (1982):** Electron spin resonance investigation of Mn<sup>2+</sup> complexation in natural and synthetic organics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 46, pp 1137-1143.
- McCOLL J. G. (1970):** Properties of some natural waters in a tropical wet forest from ecosystems analysis. *Bioscience*, vol 20, pp 1096-1100.
- McLAREN R. G. et CRAWFORD D. V. (1973):** Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soil. *Journal of Soil Science*, vol 24, n°4, pp 443-452.
- MEHRA O. P. et JACKSON M. L. (1960):** Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clays minerals*, vol 7, pp 317-327.
- MILLER W. P., MARTENS D. C. et ZELAZNY L. W. (1986):** Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 50, pp 598-601.
- MILLER W. P., MC FEE W. W. et KELLY J. M. (1983):** Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.*, vol 12, n°4, pp 579-584.
- MIRAVE J. P. et ORIOLI G. A. (1987):** Edaphic mobility of complete humic acid and fractions of high and medium molecular weight. *Plant and Soil*, vol 104, n°2, pp 169-174.
- MONREAL C. M. et MCGILL W. B. (1985):** Centrifugal extraction and determination of free amino acids in soil solutions by TLC using tritiated 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene. *Soil Biology and Biochemistry*, vol 17, n°4, pp 533-539.
- MUBARAK A. et OLSEN R. A. (1975):** Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 40, pp 329-331.
- NEARY A.J. et TOMASSINI F. (1985):** Preparation of alundun/ceramic plate tension lysimeters for soil water collection. *Can. J. Soil Sci.*, vol 65, pp 169-177.
- NEEDLEMAN H. L. (1983):** Low level lead exposure and neuropsychological performance. In *"Lead versus Health"*, Rutter M. et Russell Jones R. Eds, J. Wiley & Sons Ltd, pp 229-232.
- NEEDLEMAN H. L., GUNNOE C., LEVITON A., REED R., PERESIE H., MAHER C. et BARRETT P. (1979):** Deficits in psychologic and classroom performance of children with elevated dentine lead levels. *N. Engl. J. Med.*, vol 300, pp 689-695.
- NICHOLSON I. A., CAPE N., FOWLER D., KINNAIRD J. W. et PATERSON I. S. (1980):** Effects of a Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) canopy on the chemical composition and the deposition pattern of precipitation. In *"Ecological Impact of Acid Precipitation"*, Drablos D. et Tollan A. Eds., SNSF Project, Oslo-As (Suède), pp 192-193.
- NIHLGARD B. (1970):** Precipitation, its chemical composition and effects on soil water in a beech and spruce forest in South Sweden. *Oikos*, vol 21, pp 208-217.
- NYS C. (1987):** Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier: étude des modifications dues à la substitution d'une plantation d'épicéas commun (*Picea abies*) à une forêt feuillue mélangée des Ardennes. *Thèse Univ. Nancy I (France)*, 207 p.
- Office fédéral des forêts et de protection du paysage et Institut fédéral de recherches forestières. (1986):** *Rapport Sanasilva sur les dégâts aux forêts 1986*, 26 p.
- OLSON R. K. REINERS W. A., CRONAN C. S. et LANG G. E. (1981):** The chemistry and flux of throughfall and stemflow in subalpine balsam fir forests. *Holarctic Ecology*, vol 4, pp 291-300.
- PACZYNA J. M., SEMB A. et HANSEN J. E. (1984):** Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*, vol 36B, pp 163-178.

- PARKER G. G. (1983):** Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *in Advances in Ecological Research*, vol 13, pp 56-120.
- PAVLOV M. (1972):** Bioelement-Inventur von Buchen- und Fichtenbeständen im Sölling. *Gött. Bodenkundl. Ber.*, vol 25, pp 1-174.
- PEDRO G. (1987):** Intérêt de l'approche géochimique dans l'épanouissement de la science des sols et de ses applications. *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, vol 73, n°9, pp 3-19.
- PRIMAULT B. (1972):** Etude meso-climatique du canton de Vaud. *Cahiers de l'aménagement régional*, n°14, Office cantonal vaudois de l'urbanisme, Lausanne (Suisse), 186 p.
- PRIMAULT B. et CATZEFLIS J. (1966):** Du climat valaisan. *La recherche agronomique en Suisse*, vol 5, fasc. 2, pp 248-267.
- RADULOVICH R. et SOLLINS P. (1987):** Improved performance of zero-tension lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 51, pp 1386-1388.
- RAMBAEK J. P. et STEINNES E. (1980):** Atmospheric deposition of heavy metals studied by analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. *Nuclear methods in environmental and energy research (CONF-800433)*, pp 175-180.
- RAPIN F. et FORSTNER U. (1983):** Sequential leaching techniques for particulate metal speciation: the selectivity of various extractants. *Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment"*, Heidelberg (RFA), Page Bros (Norwich) Ltd (R.-U.), vol 2, pp 1074-1077.
- RASMUSSEN L. (1986):** Potential leaching of elements in three danish spruce forest soils. *Water Air and Soil Pollution*, vol 31, pp 377-383.
- RASMUSSEN L., JORGENSEN P. et KRUSE S. (1986):** Soil water samplers in ion balance studies on acidic forest soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol 36, pp 563-570.
- REEVE R.C. et DOERING E.J. (1965):** Sampling the soil solution for salinity appraisal. *Soil Science*, vol 99, n°5, pp 339-344.
- Référentiel Pédologique Français (1988):** Deuxième proposition, nov. 1988, AFES - INRA Ed., 251 p.
- REYNOLDS B. (1984):** A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. *Plant and Soil*, vol 78, pp 434-440.
- RICHARD L. (1975):** Le milieu et la végétation. *In: "Etude écologique des massifs des Aiguilles Rouges, du Haut-Giffre et des Aravis (Haute-Savoie)"*, Annales du centre universitaire de Savoie, Sci. nat., tome spécial, pp 1-95.
- ROBERT M., CABIDOCHÉ Y.-M et BERRIER J. (1980):** Pédogénèse et minéralogie des sols de haute montagne cristalline (étages Alpin et Subalpin) - Alpes- Pyrénées. *Science du Sol*, n°4, pp 313-336.
- ROBIN A.-M. (1979):** Génèse et évolution des sols podzoliques sur affleurements sableux du Bassin Parisien. *Thèse Univ. Nancy I (France)*, 173 p.
- ROELS H. A., LAUWERYS R. R., BUCHET J.-P. et BERNARD A. (1981):** Environmental exposure to cadmium and renal function of aged women in three areas of Belgium. *Environmental Research*, vol 24, pp 117-130.
- RÜHLING A. et TYLER G. (1973):** Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos*, vol 24, pp 402-416.
- RUSSELL A. E. et EWEL J. J. (1985):** Leaching from a tropical Andept during big storms: a comparison of three methods. *Soil Sci.*, vol 139, pp 181-189.
- SALOMONS W. (1986):** Impact of atmospheric inputs on the hydrospheric trace metal cycle. *in "Toxic Metals in the Atmosphere"*, Nriagu J. O. et Davidson C. I. Eds, *Advances in environmental science and technology*, vol 17, chap. 14, pp 409-466.

- SANDERS J. R. (1982):** The effect of pH upon the copper and cupric ion concentration in soil solutions. *Journal of Soil Science*, vol 33, pp 679-689.
- SCHMIDT M. (1987):** Atmosphärischer Eintrag und interner Umsatz von Schwermetallen in Waldökosystemen. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe A, Bd. 34.
- SCHULTZ R. (1985):** Unterschiede der Schwermetalleinträge in Buchen und Fichtenwäldern exponierter und geschützter Lagen. *VDI Berichte 560*, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Waldschäden einflussfaktoren und ihre bewertung, Verlag, pp 439-456.
- SCHULTZ R., SCHMIDT M. et MAYER R. (1986):** Heavy metals fluxes in the canopy of a beech and a spruce forest. *Proc. Int. Conf. "Environmental Contamination"*, Amsterdam (Pays-Bas), 3 p.
- SCHULTZ R. (1987):** Vergleichende Betrachtung des Schwermetallhaushalts verschiedener waldökosysteme Norddeutschlands. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe A, Bd. 32, pp 1-217.
- SEVERSON R. C. et GRIGAL D. F. (1976):** Soil solution concentrations: effect of extraction time using porous ceramic cups under constant tension. *Water Resources Bulletin*, vol 12, n°6, pp 1161-1170.
- SHACKLETTE H. T. (1972):** Cadmium in plants. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, vol 1314G, 28 p.
- SHACKLETTE H. T., SAUER H. I. et MIESCH A. T. (1970):** Geochemical environments and cardio-vascular mortality rates in Georgia. *U.S. Geol. Surv. Profess. Papers*, vol 574C, pp 1-39.
- SHUMAN L. M. (1979):** Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Science*, vol 127, n°1, pp 10-17.
- SHUMAN L. M. (1983):** Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 47, pp 656-660.
- SHUMAN L. M. (1985):** Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, vol 140, n°1, pp 11-22.
- SIGG L., JOHNSON L., ZURCHER F., ZOBRIST J. et STUMM W. (1985):** Atmospheric pollutants: their potential impact on aquatic and terrestrial ecosystems. *EAWAG News*, n°18-19, pp 13-16.
- SIGG L., STUMM W. et ZINDER B. (1984):** Chemical processes at the particulate-water interface: implications concerning the form of occurrence of solute and adsorbed species. In *"Complexation of Trace Metals in Natural Waters"*, Kramer C. J. M. et Duinker J. C. Eds, Nijhoff and Junk Publ., The Hague (Pays-Bas), pp 251-266.
- SINGH J.P., KARWASRA S.P.S. et SINGH M. (1988):** Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, vol 146, n°5, pp 359-366.
- SOUCHIER B. (1971):** Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). *Mémoires du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, n°33, 132 p.
- SPOSITO G. (1983):** In *"Applied Environmental Geochemistry"*, Thornton I. Ed., Academic Press, Londres (R.-U.), chap. 5.
- SPOSITO G. (1985):** Chemical models of inorganic pollutants in soils. *CRC Critical reviews in Environmental control*, vol 15, pp 1-24.
- SPOSITO G., BINGHAM B. T., YADAV S. S. et INOUE C. A. (1982):** Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: II Development of chemical models. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 46, pp 51-56.
- SPOSITO G. et PAGE A. L. (1984):** Cycling of metal ions in the soil environment. In *"Metal ions in biological systems"*, vol 18 "Circulation of metals in the Environment", Sigel H. Ed., Marcel Dekker Inc., New-York (E.-U.), chap. 9, pp 287-332.

**STARR M. R. (1985):** Variation in the quality of tension lysimeter soil water samples from a Finnish forest soil. *Soil Science*, vol 140, n°6, pp 453-461.

**STEINNES E. (1984):** Heavy metal pollution of natural surface soils due to long-distance atmospheric transport. In *"Pollutants in Porous Media"*, Ecological studies 47, Yaroh B., Dagan G. and Goldsmid J. Eds, Springer-Verlag, Berlin (RFA), chap. 8, pp 115-122.

**STEINNES E. (1987):** Impact of long-range atmospheric transport of heavy metals to the terrestrial environment in Norway. In *"Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment"*, SCOPE 31, Hutchinson T. C. et Meema K. M. Eds, J. Wiley & Sons Ltd, chap. 9, pp 107-117.

**STEINNES E., SOLBERG W., ETERSEN H. M. et WREN C. D. (1989):** Heavy metal pollution by long range atmospheric transport in natural soils of Southern Norway. *Water Air and Soil Pollution*, vol 45, pp 207-218.

**STRZELEC A. et KOTHS J. S. (1980):** Effects of Mn, Zn, and Cd on processes of ammonification and nitrification in soils. In *Proc. Conf n°2 "Effects of trace element pollution and sulfur on agric. Environ. Quality"*, Kabata-Pendias A. Ed., IUNG, Pulawy (Pologne), pp 9.

**TALSMA T., HALLAM P. M. et MANSELL R. S. (1979):** Evaluation of porous cup soil water extractors: physical factors. *Aust. J. Soil Res.*, vol 17, pp 417-422.

**TAMM O. (1922):** Eine Methode zur bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexes in Boden. *Medd. for Statens Skogsförsökans Falt*, vol 19, pp 385-404.

**TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. et BISSON M. (1979):** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, vol 51, n°7, pp 844-850.

**TESSIER A., CAMPBELL P. G. C., AUCLAIR J. C. et BISSON M. (1984):** Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a mining area. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol 41, n°10, pp 1463-1472.

**TESSIER D., STUCKI J. W. et JAUNET A.-M. (1990):** Effets de l'état d'oxydation du fer sur la texture et la structure d'une nontronite Na. *Communication aux deuxièmes journées nationales de l'Etude du Sol. Orléans 19-21 novembre 1990.*

**TRUBY P. et ZOTTL H. W. (1984):** Schwermetallumsatz in einem Fichtenökosystem des Hochschwartzwaldes (Bärhalde) und einem Kiefernökosystem in der südlichen Oberrheinebene (Hartheim). *Angew. Botanik*, vol 48, pp 39-45.

**TUREKIAN K. K. (1969):** The oceans, streams, and atmosphere. In *Handbook of Geochemistry*, Wedepohl K. H. Ed., Springer Verlag, Berlin (RFA), vol 1, pp 297-323.

**TYLER G. (1972):** Heavy metal pollute Nature, may reduce productivity. *Ambio*, vol I, pp 52-59.

**TYLER G. (1975):** Heavy metal pollution and mineralisation of nitrogene in forest soils. *Nature*, vol 255, pp 701-702.

**TYLER G. (1976):** Heavy metal pollution, phosphatase activity, and mineralization of organic phosphorus in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, vol 8, pp 327-332.

**TYLER G. (1978):** Leaching rates of heavy metal ions in forest soil. *Water Air and Soil Pollution*, vol 9, pp 137-148.

**TYLER G. (1981):** Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water Air and Soil Pollution*, vol 15, pp 353-369.

**TYLER G., BERGGREN D., BERGKVIST B., FALKENGREN-GRERUP U., FOLKESON L. et RÜHLING A. (1987):** Soil acidification and metal solubility in forests of Southern Sweden. In *"Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems"*, Hutchinson T. C. et Meema K. M. Eds, NATO ASI Series, Springer, Berlin (RFA), vol G16, pp 347-359.

**TYLER L. D et McBRIDE M. B. (1982):** Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. *Soil Science*, vol 134, n°3, pp 198-205.

- VALENTA P. et NGUYEN V. D. (1986):** Trends of heavy metal pollution by wet deposition in the Federal Republic of Germany during 1980-1984. In *"Atmospheric pollutants in forest areas"*, Georgii H.-W. Ed., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Pays-Bas), pp 69-78.
- VALLEE G. (1966):** Nouvelles contributions à l'étude du rôle du manganèse dans la régénération de la sapinière vosgienne. *Thèse Univ. Nancy I*, 161 p.
- VAN DER PLOEG R. R. et BEESE F. (1977):** Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cups and plates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 41, pp 466-470.
- VAN HOOK R. I., HARRIS W. F. et HENDERSON G. S. (1977):** Cadmium, lead, and zinc distributions and cycling in a mixed deciduous forest. *Ambio*, vol 6, pp 281-286.
- VAN PRAAG H. J. et WEISSEN F. (1984):** The intensity factor in acid forest soils: extraction and composition of the soil solution. *Pédologie*, vol 34, n°2, pp 203-214.
- VEDY J.-C. (1973):** Relation entre le cycle biogéochimique des cations et l'humification en milieu acide. *Thèse Univ. Nancy I*, 116 p.
- VEDY J.-C. et BRUCKERT S. (1979):** Les solutions du sol. Composition et signification pédogénétique. In *"Pédologie, tome 2: Constituants et propriétés du sol"*, Bonneau M. et Souchier B. Eds, Masson, Paris (France), chap. VIII, pp 162-186.
- VOGEL H., DESAULES A. et HÄNI H. (1989):** Schwermetallgehalte in den Böden der Schweiz. *Sol*, n°40, 118 p.
- WAGNER G. H. (1962):** Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Science*, vol 94, pp 379-386.
- WAHLER W. (1968):** Pulse-polarographische Bestimmung der Spurenelemente Zn, Cd, In, Tl, Pb und Bi im 37 geochemischen Referenzproben nach Voranreicherung durch selektive Verdampfung. *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, vol 108, pp 36.
- WARRICK A. W. et AMOOZEGAR-FARD A. (1977):** Soil water regimes near porous cup water samplers. *Water Resources Research*, vol 13, n°1, pp 203-207.
- WEDEPOHL K. H. Ed. (1978):** *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (RFA), vol II, chap. 29, 30, 48 et 82.
- WHELAN B. R. et BARROW N. J. (1980):** A study of a method for displacing soil solution by centrifuging with an immiscible liquid. *J. Environ. Qual.*, vol 9, n°2, pp 315-319.
- WINDHOLZ M. Ed. (1983):** *The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. Merck & Co, Inc., Rahway, N.-J. (E.-U.), 1313 p.
- WOLFF R. G. (1967):** Weathering of woodstock granite near Baltimore, Maryland. *Am. J. Sci.*, vol 265, pp 106-117.
- WOLT J. et GRAVEEL J. G. (1986):** A rapid routine method for obtaining soil solution using vacuum displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 50, pp 602-605.
- YOST K. J. et MILES L. J. (1979):** Environmental health assessment for cadmium: a systems approach. *J. Environ. Sci. Health*, vol A14, n°4, pp 285-311.
- ZABOWSKI D. (1989):** Limited release of soluble organics from roots during the centrifugal extraction of soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 53, pp 977-979.
- ZABOWSKI D. et UGOLINI F. C. (1990):** Lysimeter and centrifuge soil solutions: seasonal differences between methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 54, pp 1130-1135.
- ZIMMERMANN C. F., PRICE M. T. et MONTGOMERY J. R. (1978):** A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determinations. *Estuarine and Coastal Marine Science*, vol 7, pp 93-97.

**ZOBRIST J. (1983):** Die Belastung der schweizerischen Gewässer durch Niederschläge. *VDI-Berichte*, n°500, pp 159-164.

**ZOLLER W. H. (1984):** Anthropogenic perturbation of metal fluxes into the atmosphere. *In "Changing Metal Cycles and Human Health"*, Nriagu J. O. Ed., Springer-Verlag, Berlin (RFA), pp 27-41.

**ZÖTTL H. W., STAHR K. et HÄDRICH F. (1979):** Umsatz von Spurenelementen in der Bärhalde und ihren Ökosystemen. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesell.*, vol 29, pp 569.

*ANNEXES*

# Liste des annexes

- Annexe 1: Données générales relatives aux métaux lourds
- Annexe 2: Données générales concernant la station de St-Cierges
- Annexe 3: Données générales concernant la station de Champex
- Annexe 4: Prélèvement et préparation des échantillons de terre, de végétaux et d'eaux en vue de l'analyse des métaux lourds.
- Annexe 5: Solutions de sol extraites par centrifugation.
- Annexe 6: Méthodes usuelles d'analyse effectuées sur les sols, les roches, les végétaux et les eaux au laboratoire de l'IATE-Pédologie de l'EPFL.
- Annexe 7: Méthodes statistiques employées pour le traitement des résultats.
- Annexe 8: Modèle hydrologique BROOK pour l'estimation du bilan hydrique.
- Annexe 9: Modèle pour le calcul de bilan de métaux lourds (adapté de MAYER, 1981; d'après GLENCK, 1990).
- Annexe 10: Résultats bruts du cuivre et du cadmium pour l'extraction séquentielle effectuée sur le sol brun acide et le podzol.
- Annexe 11: Résultats bruts de Al, Fe, Si et Mn pour l'extraction séquentielle effectuée sur le sol brun acide et le podzol.
- Annexe 12: Résultats de filtrations sur résine échangeuse d'ion.
- Annexe 13: Organigramme du programme ADSORP II, d'après A. BOURG (1983).
- Annexe 14: Données détaillées des résultats obtenus par chromatographie d'affinité.

## Annexe 1: Données générales relatives aux métaux lourds

**Tableau 1: Concentrations moyennes naturelles de quelques métaux lourds.**

	Cu	Cd	Zn	Pb
<b>Hydrosphère</b>				
*Océans	1.1 µg/l (1)	0.1 µg/l(10)	7-70 ng/l (11)	10-30 ng/l (11)
*Eau douce				
lac	1.2 µg/l (2)	1µg/l (10)	1-4µg/l (11)	50-100 ng/l (11)
lac+source	11.6 µg/l (3)	-	-	-
glace Antarctique	15 ng/kg (5)	5 ng/kg (5)	60 ng/kg (5)	1-2 ng/kg (5)
<b>Lithosphère (moyenne)</b>				13 (12)
<i>mg/kg</i>				
*Roches granitiques	≤10 (4)	0.1-0.2 (6)	40-60 (8)	10-40 (13)
*Roches basaltiques	40-160 (1)	0.2 (1)	80-120 (8)	20 (14)
*Roches sédimentaires				
craie - argile	20-50 (1)	0.8(7);0.56(9)	80-120 (8)	10-40 (13)
grès	5-15 (1)	0.02 (9)	10-30 (8)	0.1-10 (13)
<b>Soils (horizons de surface) (8)</b>				
<i>mg/kg</i>				
*Podzols	8;16	0.07;0.4	31;5-220	10;57
*Fluvisols	22;80;114-140	0.3;1.1	42;125	19;63
*Cambisols	25.5;83-140	0.33	43;210	21;35
*Rendzines	7- 43	0.6	47;100	20;28
<b>Végétaux (8)</b>				
	2-10 mg/kg	13-300 µg/kg	10-50 mg/kg	0.1-10 mg/kg moy=2 mg/kg

Références: (1) basé sur la compilation du Handbook of geochemistry (1970); (2) BRADFORD et al (1968); (3) TUREKIAN (1969); (4) HÜGI et SWAINE (1963); (5) in BOUTRON (1986); (6) WAHLER (1968); (8) basé sur la compilation de KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1984); (9) PAGES et al (1987); (10) The cadmium question: a survey (1984); (11) in SALOMONS (1986); (12) BOWEN (1979); (13) DAVIES (1980); (14) FLANAGAN et GWYN (1967).

**Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques de Cu et Cd.**

	Cuivre	Cadmium
numéro atomique	29	48
masse atomique	63.54	112.41
rayon atomique (Å)	1.28	1.521
rayon ionique (Å)	0.69	1.05
volume atomique (cm <sup>3</sup> /mole)	7.1	13
densité (g/ml)	8.96	8.65
structure	cubique	hexagonale
charge ionique	2+	2+
ø hydraté en solution aqueuse	6	-
électronégativité (kcal/g atome)	2	-
potentiel ionique (Z/RI)	2.5	-
pH de précipitation des oxydes hydratés	5.4-6.9	8.0-9.5



## Annexe 2: données générales sur la station de St-Cierges.

**Tableau 1 : Relevé phytosociologique de la station de St-Cierges**

Altitude : 840 m  
 Pente : 7%; orientation : SW  
 Type de sol : sol brun acide  
 Roche-mère : molasse burdigalienne gréseuse  
 Surface relevée : 400 m<sup>2</sup>  
 Plantation

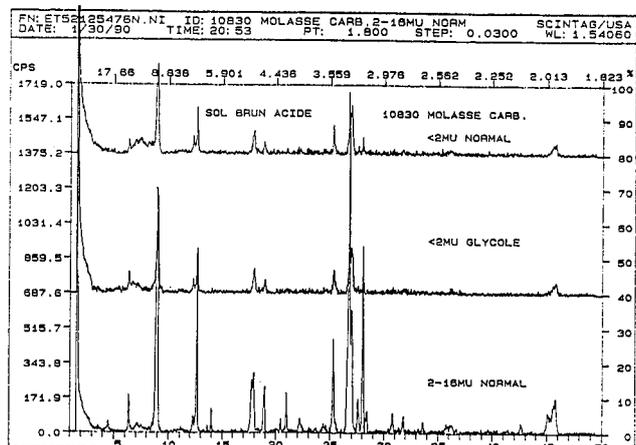
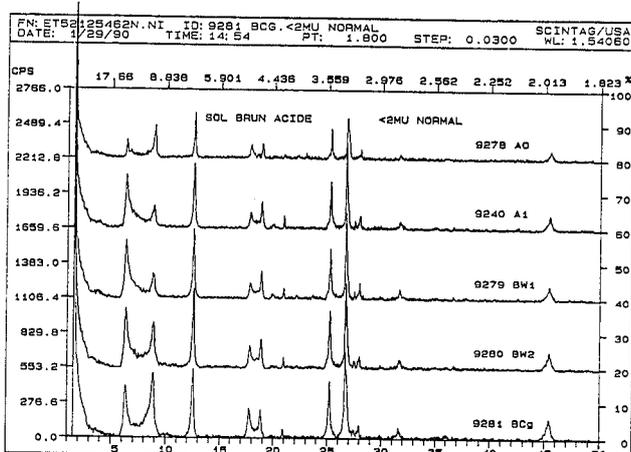
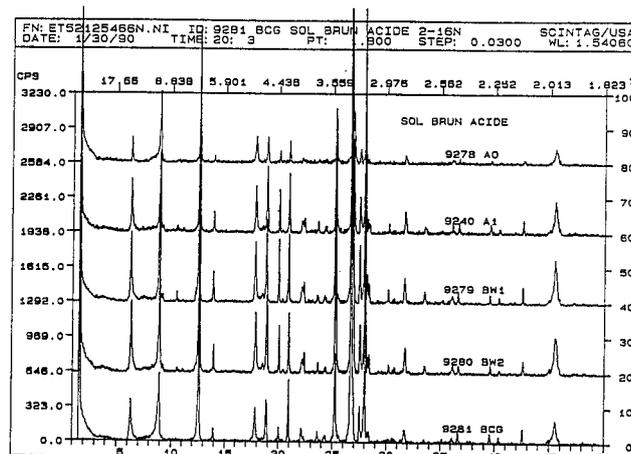
A	Picea abies	5:5	r=90%
a	Sambucus racemosa	2:2	r=20%
	Fagus sylvatica	+	
	Picea abies	+	
	Acer pseudoplatanus	+	
	Abies alba	+	
	Sorbus aucuparia	+	
h	Rubus species	4:4	r=80%
	Milium effusum	1:2	
	Oxalis acetosella	2:3	
	Dryopteris	+2	
	Majanthemum bifolium	+2	
	Polygonatum multiflorum	1:2	
	Moerhinga trinervia	+2	
	Viola sylvestris	+	
	Rubus idaeus	+	
	Galium odoratum	+	
	Hieracium murorum	+	
	Geranium robertianum	+	
	Urtica dioica	r	
	Festuca altissima		
	Mycelis muralis		

**Tableau 2 : Analyses totales comparées (effectuées par fluorescence X) de l'horizon profond BCg du sol brun acide et de la molasse burdigalienne carbonatée.**  
 (analyses effectuées par le Centre d'Analyse minérale, UNIL, sauf analyses de Cd)

Eléments	horizon BCg n°éch. 9281	molasse n°éch. 10830
<b>Majeurs</b>		
% du poids		
SiO <sub>2</sub>	76.65	66.75
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.09	8.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	2.82
MnO	0.08	0.05
MgO	0.97	1.23
CaO	0.54	8.32
Na <sub>2</sub> O	1.83	1.75
K <sub>2</sub> O	2.47	2.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.11
H <sub>2</sub> O	1.61	1.44
CO <sub>2</sub>	1.03	6.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01
<b>Traces</b>		
ppm		
Zr	131	64
Sr	80	188
Rb	105	84
Zn	45	36
Ba	342	272
Cr	90	89
Ni	36	31
Co	11	8
Cu	8	<4
Cd	0.09	0.06
Pb	13	8

**Figure 1 : Minéralogie des argiles : diagrammes rayons X des différents horizons du sol brun acide de St-Cierges.**

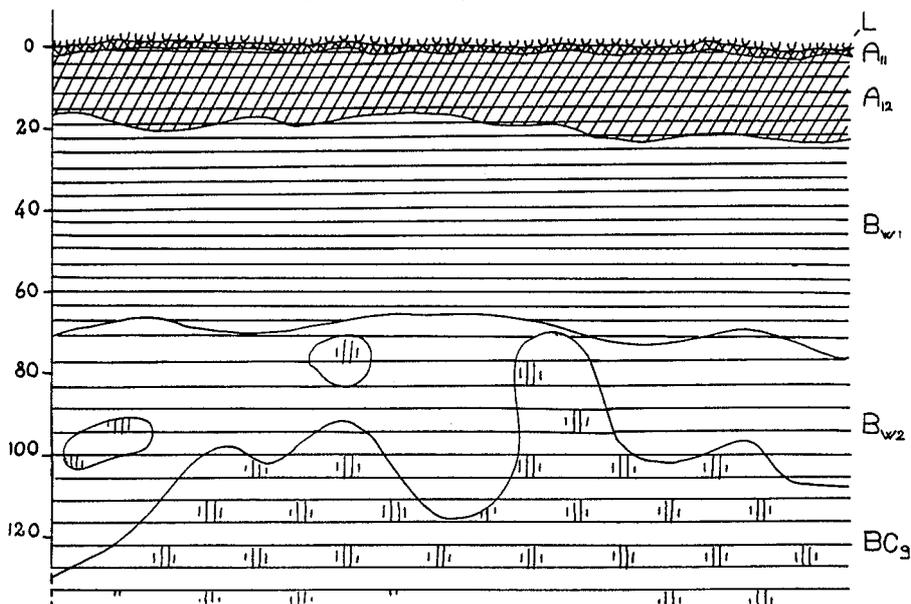
(analyses effectuées à l'Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel)



**Tableau 3 : Description du profil du sol brun acide de St-Cierges**

**Données stationnelles:**

Plateau suisse, collines du Jorat, canton de Vaud.  
 coordonnées: 547.25/170.88; altitude: 840 m.  
 monoculture d'épicéas; étage montagnard.  
 groupement phytosociologique: Milio Fagetum.  
 pente faible (7%) orientée SW.  
 substrat géologique: molasse du Burdigalien + faibles dépôts morainiques.



**Description:**

**A<sub>0</sub>** Aiguilles d'épicéas

**A<sub>11</sub>** (3-1 à 0 cm)

Moder, frais, "brownish black" 7.5 YR 2/2; plus épais lorsque la litière d'aiguilles est plus importante. Existence de grains de quartz lavés (3 à 6%); Structure grumeleuse fine et très fine; racines fines et moyennes. Transition avec l'horizon sous-jacent nette et régulière.

**A<sub>12</sub> A<sub>12</sub>'** (0 à 7-8 cm)

**A<sub>12</sub>''** (7-8 à 20 cm)

Différence entre A<sub>12</sub>' et A<sub>12</sub>'' due à la matière organique: A<sub>12</sub>' est plus organique que A<sub>12</sub>'' dans lequel on observe des descentes de matière organique. Horizons frais, couleurs: A<sub>12</sub>': 7.5 YR 4/3 et surtout 10 YR 3/3 "dark brown", A<sub>12</sub>': 10YR 4/4 "brown"; transition entre A<sub>12</sub>' et A<sub>12</sub>'' distincte. Présence de graviers (0-0,5 cm) et de cailloux (0-2 cm et plus) 1 à 2%; texture limono-sableuse; structure grumeleuse nette fragmentaire moyenne et fine (1 à 5 mm); nombreuses racines de différentes tailles surtout horizontales, saines; transition graduelle avec l'horizon sous-jacent.

**B<sub>w1</sub> / B<sub>w2</sub>** (20 à 120 cm)

Frais, limono-sableux, couleur non homogène 10YR 5/4 et 10 YR 4/4 "dull yellowish brown" et "brown". Existence de cailloux plus ou moins gros et plus ou moins altérés de forme irrégulière de 10 à 20 cm de diamètre (environ 2%), existence de grains de quartz lavés (3 à 6%). Horizon poreux, structure polyédrique subanguleuse nette moyenne et grossière (2 à 5 cm); quelques racines verticales (2 cm de diamètre et plus); Existence de morceaux de charbon. Transition diffuse et interrompue: à partir de 60 cm de profondeur, la texture change par endroits (elle devient plus sableuse), la structure devient plus tassée, et l'on observe un baroiage de plus en plus intense jusqu'à la formation des "poches" du CB<sub>g</sub>.

**CB<sub>g</sub>**

Frais, horizon interrompu pouvant apparaître à partir de 60 cm constitué de poches de formes irrégulières (sphères, langues...) et arrondies, et de traînées verticales. Elles sont plus ou moins associées aux racines et hétérogènes dans leurs dimensions. Ces zones sont constituées de deux couleurs séparées par des limites nettes et très contrastées:

-le centre : 2.5 Y 6/4 "dull yellow"?, grains de quartz lavés existence de graviers de 0.5 à 2 cm de diamètre (2%); quelques taches peu étendues de Mn: 7.5 YR 1.7/1 "black", plutôt rondes et de forme nodulaire, de 2 à 6 mm de diamètre (étendue de 1% et moins); poreux, avec des pores entourés d'une zone orangée 7.5 YR6/8 "orange"; structure tassée, sous-structure polyédrique subanguleuse; texture sablo-limoneuse.

-le pourtour: 7,5 YR 6/8 "orange", plus ou moins diffus, de 0.5 à 2 cm d'épaisseur; grains de quartz lavés; existence de graviers de 0.5 à 2 cm de diamètre (2%); poreux; structure tassée, sous-structure polyédrique subanguleuse; texture sablo-limoneuse.

Autour de la zone orangée, existence par endroits d'une zone plus foncée: 10 YR 3/4, "dark brown", sablo-limoneuse, de même porosité et de même structure mais moins compacte.

Quelque soit la zone, existence de cailloux (2%) plus ou moins gros (10 à 20 cm de diamètre) de forme irrégulière et plus ou moins altérés. Présence dans les poches du BC<sub>g</sub> de racines (passage privilégié?), verticales, saines, moyennes à grosses (2 cm et plus) pour ce qui est des racines d'épicéas. On constate également la présence de grosses racines verticales (+ de 2 cm de diamètre) mortes provenant certainement de la plantation précédente.

**Tableau 4 : Analyses physico-chimiques du sol brun acide de St-Cierges**

N° ECH	HORIZON	PROF. en cm	pH eau	pH KCl	%C	%N	C/N	%P
9895	A0	2 - 0	4.08	3.36	44.7	1.64	27	-
9278	A11	0 - 1	3.72	2.93	17	0.51	33	0.05
9240	A12	1 - 20	4.1	3.5	2.1	0.15	14	0.03
9279	Bw1	20 - 60	4.52	3.78	0.4	0.05	8	0.02
9280	Bw2	60 - 90	5.04	3.73	0.2	0.04	5	0.03
9281	BCg	90 - 120	5.16	3.74	0.1	0.03	3	0.02
9281 concr.	concrétions dans BCg		5.16	4.05	0.17	-	-	-

N° ECH	% terre fine	GRANULOMETRIE en %				
		SG	SF	LG	LF	A
9895	-	-	-	-	-	-
9278	-	29.3	26.6	10.6	18.4	15.1
9240	86	31.3	26.3	10.5	17.1	14.8
9279	-	30.9	26.1	10.1	17.6	15.3
9280	-	33.7	26.5	9.6	14.4	16
9281	-	31.2	35.4	8.2	12.7	12.5

**CEC AU PH DU SOL**

N° ECH	Cations échangeables en meq/100 g				A	S	T	S*100/T	Al	Fe
	K	Ca	Mg	Na						
9895	1.52	20.56	2.52	0.44	4.52	28.68	33.3	86		
9278	0.19	2.58	0.57	0.12	7.41	3.57	10.88	32		
9240	0.03	0.5	0.14	0.12	6.08	0.79	6.87	11	3.09	0.03
9279	0.05	0.57	0.14	0.12	4.46	0.87	5.33	16	2.17	-
9280	0.07	2.72	0.9	0.11	3.25	3.81	7.06	54	2.9	-
9281	0.07	3.23	1.09	0.1	2.26	4.51	6.76	67		

**CEC A PH 7**

N° ECH	A	S	T	S*100/T	Mn facile. réductible	Al	Fe
9895	-	-	-	-	-	-	-
9278	30.8	3.72	34.52	11	0.1	0.15	0.15
9240	11.5	0.43	11.93	4	0.57	0.63	0.05
9279	10	0.88	10.88	8	1.17	0.48	0.02
9280	10.1	3.31	13.41	25	1.21	0.05	-
9281	8.5	4.16	12.66	33	0.35	-	-

**FORMES DU FER ET DE L'ALUMINIUM**

N° ECH	TAMM %°		MEHRA-JACKSON %°		%TM-J		Fe		Al	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	%Tamm/tot.	%M-J/tot.	%Tamm/tot.	%M-J/tot.
9895	0.8	0.4	1.4	0.3	52	109	26	50	5	5
9278	2.8	1.9	6.7	2.4	42	79	20	47	5	6
9240	2.3	2.2	5.4	2.5	43	88	14	32	4	5
9279	2.1	1.7	6.4	1.9	33	89	11	33	3	3
9280	1.9	1.3	6.4	1.4	30	93	9	29	2	2
9281	1.6	0.1	4.3	0.9	37	10	8	22	0	2
9281 concr.	11.5	2.4	14.1	2.2	82	107	46	57	5	4

**TENEURS EN CENDRES**

N° ECH	TARE (g)	PDS 105°C	PDS 900°C	Cendres %
9895	12.3781	13.7227	12.6077	17.08
9278	15.9654	21.59	20.5114	80.82
9240	14.9055	24.74	24.1683	94.19
9279	15.7582	23.5649	23.3362	97.07
9280	12.2521	20.7734	20.5636	97.54
9281	12.3784	21.6704	21.4694	97.84
9281 concr.	15.5478	18.2388	18.1727	97.54

**FUSIONS TOTALES**

N° ECH	SiO2		Al2O3		Al	MnO		Fe2O3		Fe
	% cendres	% sol	% cendres	% sol		% cendres	% sol	% cendres	% sol	
9895	75.41	12.88	7.56	1.29	0.68	1.11	0.19	2.4	0.41	0.29
9278	81.83	66.13	9.83	7.94	4.20	0.04	0.03	2.52	2.04	1.43
9240	78.62	74.05	10.11	9.52	5.04	0.06	0.05	2.54	2.39	1.67
9279	78.08	75.8	10.68	10.36	5.48	0.09	0.08	2.85	2.77	1.94
9280	79.15	77.21	11.29	11.01	5.83	0.09	0.09	3.18	3.11	2.18
9281	79.69	77.67	11.43	11.18	5.92	0.04	0.04	2.92	2.85	1.99
9281 concr.	79.15	77.21	10.25	10	5.29	0.75	0.73	3.65	3.56	2.49

N° ECH	K2O		Na2O		CaO		MgO		TOTAL des OXYDES
	% cendres	% sol							
9895	2.09	0.36	1.22	0.21	4.65	0.79	0.8	0.14	95.23
9278	2.2	1.77	1.7	1.37	0.54	0.44	0.69	0.56	99.34
9240	2.29	2.15	1.78	1.67	0.47	0.44	0.78	0.73	96.64
9279	2.35	2.28	1.73	1.67	0.43	0.42	0.91	0.88	97.11
9280	2.52	2.46	1.82	1.78	0.54	0.52	1.03	1.01	99.63
9281	2.59	2.53	1.88	1.84	0.61	0.59	1.04	1.02	100.2
9281 concr.	2.55	2.49	1.91	1.86	0.55	0.54	0.76	0.74	99.57

**CARACTERISTIQUES PHYSIQUES**

N° ECH	CALCUL DE LA RFU	
	RFU %vol	eau en mm
9895	6	1.2
9278	2.875	0.2875
9240	11.57	23.14
9279	14.08	42.24
9280	13.6	40.8
9281	16.137	-

N° ECH	% HUMIDITE VOLUMIQUE A:				DENSITE
	0.05 atm	0.33 atm	1 atm	10 atm	
9895	63	46	40	37	0.2
9278	-	45	28	42	1.25
9240	48	29	25	17	1.3
9279	45	29	25	15	1.6
9280	42	28	21	14	1.6
9281	44	30	20	14	1.63



## Annexe 3: données générales sur la station de Champex.

**Tableau 1: relevé phytosociologique de la station de Champex (effectuée par C. GUENAT, Laboratoire de Pédologie, EPFL).**

Altitude: 1650 m  
 Pente: 68%; orientation: NW  
 Type de sol: podzol alpin  
 Roche-mère:  boulis de matériaux d'origine granitique.  
 Surface du relevé: 400 m<sup>2</sup>

A	<i>Picea abies</i>	3	r=60%
	<i>Abies alba</i>	+	
	<i>Pinus cembra</i>	+	
	<i>Larix decidua</i>	+	
a	<i>Lonicera coerulea</i>	1	r=5%
h	<i>Vaccinium myrtillus</i>	3	r=70%
	<i>Oxalis acetosella</i>	1:3	
	<i>Saxifraga cuneifolia</i>	+	
	<i>Dryopteris assimilis</i>	2	
	<i>Homogyne alpina</i>	1:2	
	<i>Luzula pilosa</i>	+	
	<i>Deschampsia flexuosa</i>	+	
	<i>Prenanthes purpurea</i>	+	
	<i>Calamagrostis villosa</i>	+	
	<i>Veratrum album</i>	+	
m	<i>Polygonum fornosum</i>	+	r=5%
	<i>Hylocomis splendens</i>	+	

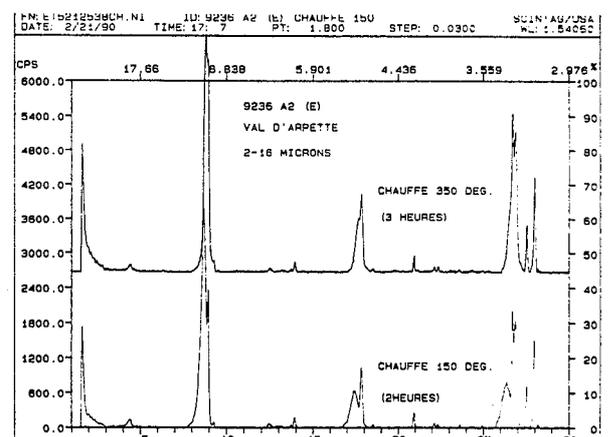
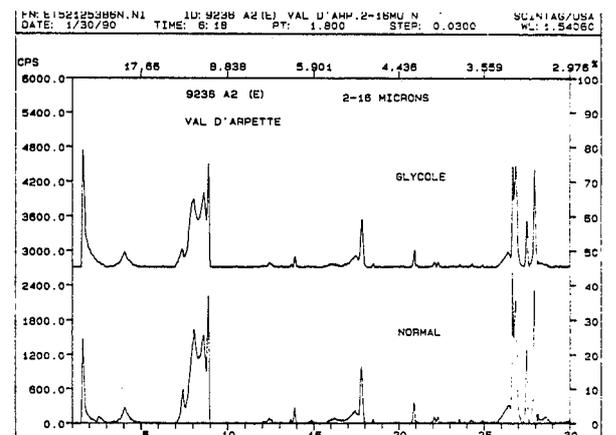
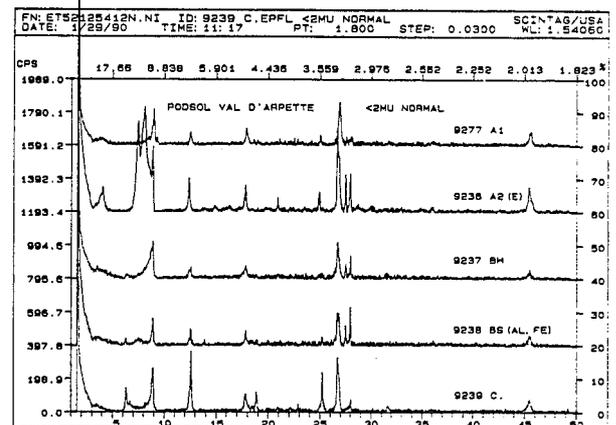
Liste des lichens identifiés (identification effectuée par S. GRUNDLEHNER, Institut de Botanique, UNIL).

*Parmelia saxatilis*  
*Platismatia glauca*  
*Pseudevernia furfuracea*  
*Evermia Divaricata*  
*Parmelia sulcata*  
*Hypogymnia physodes*  
*Hypogymnia tubulosa*  
*Bryoria sp.*  
*Usnea sp.*

**Tableau 2 : Moyennes (m avec nombre d'analyses), et écart-types (sd) des analyses par fluorescence X des différents granito ides du Mont-Blanc présents dans le Val d'Arpette (données reprises de BUSSY, 1988 ; rhyolite éch. n FB 727). Comparaison avec l'horizon C du podzol (fusion alcaline).**

Eléments	faciès bordure du granite du Mt-Blanc		leucogranite central		leucogranite -porphyre		rhyolite	horizon C podzol
	m (10)	sd	m (9)	sd	m (7)	sd		
<b>Majeurs</b>								
% du poids								
SiO <sub>2</sub>	74.22	0.74	76.52	0.28	76.93	0.44	70.30	77.90
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.02	0.05	0.01	0.08	0.02	0.33	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.99	0.31	12.38	0.10	12.32	0.12	14.75	11.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95	0.15	1.07	0.14	1.12	0.15	1.43	0.95
MnO	0.05	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	1.41	0.02
MgO	0.45	0.07	0.12	0.03	0.21	0.08	0.01	0.29
CaO	1.23	0.17	0.44	0.12	0.34	0.06	0.68	0.23
Na <sub>2</sub> O	3.52	0.13	3.56	0.27	3.74	0.10	0.19	3.13
K <sub>2</sub> O	4.40	0.36	5.18	0.25	4.82	0.13	1.79	4.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	7.06	nd
P.F.	0.52	0.10	0.26	0.06	0.32	0.09	0.14	
<b>Traces</b>								
ppm								
Zr	130	19	72	10	79	17	170	nd
Sr	96	13	18	16	16	7	88	nd
Rb	226	25	340	85	367	48	326	nd
Zn	23	6	7	3	5	5	31	14.3
Ba	406	36	47	38	46	30	nd	nd

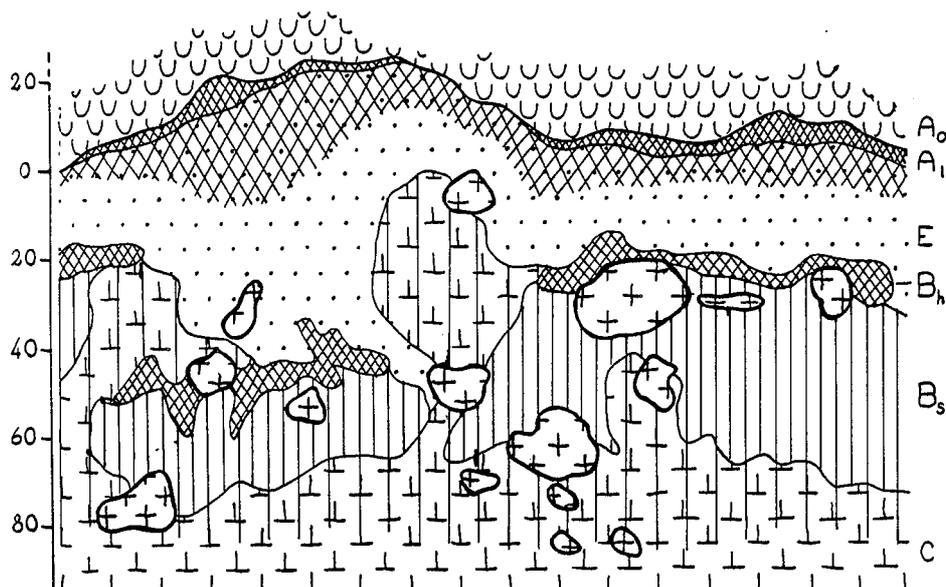
**Figure 1 : Minéralogie des argiles - diagrammes rayons X des différents horizons du podzol de Champex. (analyses effectuées à l'Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel).**



**Tableau 3: description du profil du podzol alpin de Champex (VS)**

**Données stationnelles:**

Val d'Arpette, canton du Valais.  
 coordonnées: 573.510/97.725; altitude: 1650 m.  
 végétation: forêt mélangée d'épicéas, mélèzes, pins cembro, sapins blancs et couvert herbacé de myrtilles.  
 groupement phytosociologique: Larici-Pinetum cembrae/Larici Piceetum.  
 pente: 68%; orientation NW.  
 substrat géologique: éboulis morainique (protogyne du Mont-Blanc, faciès de bordure, leucogranite-prophyre, rhyolite).



**Description:**

Horizon

A <sub>0</sub>		Humus de type mor fibreux.
L	21-20 cm	Aiguilles de pin non fragmentées. Réseau mycélien.
F et H	20-0 cm	Frais, noir brunâtre (5YR 2/1). Chevelu racinaire dense; racines moyennes à grosses, très nombreuses, orientées parallèlement à la pente. Structure fibreuse.
A <sub>1</sub>	0-4 cm	Interrompu. Frais, très humifère noir brunâtre (10 YR 2/2), sableux. Transition abrupte et ondulée. Grains de quartz lavés sables fins et graviers. Nombreux agrégats organiques. Chevelu racinaire. Structure particulaire.
E	4-34 cm	Frais, sableux, de couleur hétérogène jaune grisâtre (2,5Y 6/2; 2,5Y 7/2) à brun jaune grisâtre (10YR 5/2). Transition distincte et interrompue. Cailloux assez nombreux non altérés (5 à 15 cm de diamètre) anguleux. Grains de quartz lavés. Présence de racines moyennes et grosses et de peu de racines fines. Descente de matière organique en poches. Structure particulaire.
B <sub>h</sub>	34-40cm	Frais sableux, de teinte hétérogène brune (7,5YR 4/4...). Epaisseur irrégulière, horizon parfois inexistant ou diffus (indentations profondes). Transition avec le B <sub>s</sub> graduelle. Cailloux possédant des revêtements bruns. Racines de toutes tailles assez nombreuses. Structure particulaire.
B <sub>s</sub>	40-65 cm	Frais à humide, sableux de couleur homogène, brun vif (7,5YR 5/8). Transition graduelle avec l'horizon C. Cailloux et blocs revêtus (même couleur que la matrice). Bonne porosité. Racines peu nombreuses, en majorité orientées verticalement. Structure particulaire non indurée.
C	65-90 cm	Frais à humide, sableux, de couleur homogène, brun jaunâtre (2,5Y 5/4). Nombreux cailloux et blocs. Bonne porosité. Racines assez nombreuses, verticales. Structure particulaire.

- Remarque 1: Sur tout le profil, les racines ont des formes tordues excepté dans le A<sub>0</sub>, mais elles sont saines et assez fourchues.
- Remarque 2: Cailloux et blocs sont en concentration équivalente sur tout le profil.
- Remarque 3: Description d'un horizon E enfoui, positionné au dessus d'un bloc de 50 cm de diamètre: frais à humide, sableux, de couleur plus uniforme que le E du profil: 2,5 7/1, cendreuse. Transition nette avec le B<sub>s</sub> au-dessus et au-dessous. Grains de quartz lavés. Quelques traces de matière organique au-dessus de cet horizon. Bonne porosité. Structure particulaire mais compacte. Il pourrait s'agir d'un horizon E enfoui (glissement de terrain).

**Tableau 4 : Analyses physico-chimiques du podzol de Champex**

N° ECH	HORIZON	PROF. en cm	pH eau	pH KCl	C%	N%	C/N	P%
9235	A0	20 - 0	3.8	2.7	42.3	1.42	30	0.06
9277	A1	0 - 1	3.6	2.6	25.5	1.38	18	0.04
9236	E	1 - 35	3.9	3	0.5	0.04	nd	0.005
9237	Bh	35 - 40	4.6	3.9	2.6/3.07/4.03*	0.19	14/16/21*	0.01
9238	Bs	40 - 65	5.1	4.5	0.6	0.04	nd	0.009
9239	C	65 - 90	5.1	4.6	0.4	0.03	nd	0.01

\* %C mesuré sur trois prélèvements successifs

N° ECH	GRANULOMETRIE en %					
	% terre fine	SG	SF	LG	LF	A
9235	-	-	-	-	-	-
9277	100	3.2	19.2	23.2	39	15.4
9236	90	45.6	24.8	10.8	14.7	4.1
9237	82	21.8	62.8	5.1	6.9	3.5
9238	66	53.8	22.6	8.6	11.7	3.2
9239	63	54	26.2	7.6	10	2.2

**FORMES DU FER ET DE L'ALUMINIUM**

N° ECH	TAMM %°		MEHRA-J%°			%T/M-J		Fe		Al	
	Fe	Al	Fe	Al	Si	Fe	Al	%Tamm/tot	%M-J/tot	%Tamm/tot	%M-J/tot
9235	1	0.8	1.98	0.83	3.38	50	97	31	61	6	6
9277	2.11	2.18	3.93	2.2	1.06	54	206	29	55	6	3
9236	0.2	0.7	0.68	0.45	0.51	29	137	5.7	197	1	0.8
9237	10.4	8.2	15.83	7.43	0.62	66	110	59	90	13	12
9238	9.2	6.3	12.5	4.68	-	74	135	60	81	10	7
9239	0.7	3.7	1.23	1.85	-	-	-	11	187	6	3

**CEC AU PH DU SOL**

N° ECH	cations échangeables en meq/100g				A	S	T	S/T*100	Al	Fe
	K	Ca	Mg	Na						
9235	1.63	19.76	2.39	1.02	5.63	24.8	30.43	81	1.45	0.27
9277	0.63	2.08	0.81	1.05	16.55	4.57	21.12	22	5.16	1.46
9236	0.03	0.25	0.07	0.22	4.13	0.57	4.7	12	3.16	0.1
9237	0.04	0.68	0.14	0.19	6.15	1.05	7.2	15	4.87	0.27
9238	0.04	0.28	0.06	0.26	0.86	0.64	1.5	43	0.67	0.01
9239	0.02	0.29	0.07	0.25	0.45	0.63	1.08	58	0.33	-

**CEC A PH 7**

N° ECH	S	T	S/T*100	Mn facile+ réductible	Al	Fe
9235	29.26	122.7	24	0.53	0.11	0.07
9277	4.27	63.99	7	-	0.31	0.16
9236	2.16	7.26	30	0	0.33	0.01
9237	0.52	17.32	3	0.05	1.16	0.14
9238	0.16	4.26	4	0.08	0.15	0.03
9239	0.06	2.16	3	0.04	0.13	0.02

**TENEURS EN CENDRES**

N° ECH	TARE (g)	PDS 105°C	PDS 900°C	Cendres %
9235	15.5476	19.1059	16.2956	21.02
9277	15.1887	19.4582	17.3874	51.50
9236	15.8365	22.3416	22.2343	98.35
9237	11.7413	19.8205	19.279	93.30
9238	12.7973	22.4318	22.183	97.42
9239	13.0135	21.1487	21.0166	98.38

**FUSIONS TOTALES**

N° ECH	SiO2		Al2O3		Al %sol	MnO		Fe2O3		Fe %sol
	%cendres	%sol	%cendres	%sol		%cendres	%sol	%cendres	%sol	
9235	74.88	15.74	11.95	2.51	1.33	0.07	0.01	2.2	0.46	0.32
9277	77.01	39.66	12.85	6.62	3.5	0.02	0.01	2	1.03	0.72
9236	80.76	79.43	11.34	11.15	5.9	0.01	0.01	0.5	0.5	0.35
9237	74.88	69.86	12.71	11.86	6.28	0.02	0.02	2.69	2.51	1.75
9238	78.08	76.07	12.42	12.1	6.4	0.03	0.03	2.27	2.21	1.54
9239	79.15	77.87	11.95	11.76	6.22	0.02	0.02	0.96	0.95	0.66

N° ECH	K2O		Na2O		CaO		MgO		Total des oxydes
	%cendres	%sol	%cendres	%sol	%cendres	%sol	%cendres	%sol	
9235	3.4	0.72	2.14	0.45	3.04	0.64	0.65	0.14	98.33
9277	3.07	1.58	2.22	1.14	0.45	0.23	0.44	0.22	98.06
9236	3.85	3.79	2.66	2.62	0.19	0.19	0.21	0.2	99.52
9237	3.79	3.54	2.69	2.51	0.29	0.27	0.35	0.33	97.42
9238	4.01	3.9	2.96	2.88	0.26	0.25	0.32	0.31	100.34
9239	4.19	4.12	3.18	3.13	0.23	0.23	0.3	0.29	99.99

**CARACTERISTIQUES PHYSIQUES**

N° ECH	RFU %vol	H2O en mm
9235	9	21.6
9277	-	0
9236	14	14
9237	7.8	3.9
9238	9.1	22.75
9239	8.54	-

N° ECH	% HUMIDITE VOLUMIQUE A:				Densité apparente
	0.05 atm	0.33 atm	1 atm	10 atm	
9235	63	46	40	37	0.3
9277	-	-	-	-	-
9236	33	18	14	4	1.4
9237	36	20	16	13	1
9238	29	15	10	6	1.3
9239	23	12	7	3	1.4



## **Annexe 4: Prélèvement et préparation des échantillons de terre, de végétaux et d'eaux en vue de l'analyse des métaux lourds.**

### **1. Les sols.**

#### \* Prélèvements des horizons:

- Les premiers prélèvements (1986), ont été entièrement effectués au couteau plastique à partir d'un profil.

- Les autres prélèvements ont été effectués au couteau plastique pour les horizons de surface ( $A_0$  et  $A_1$  du podzol et  $A_0$  et  $A_{11}$  du sol brun acide) et à la tarière pour les horizons profonds. Chaque carotte prélevée est débarrassée des parties ayant été en contact avec le métal (faces de frottement).

On n'observe pas de différence significative de concentration entre les valeurs trouvées pour le prélèvement de 1986 et celles mesurées pour les deux autres prélèvements.

Les échantillons sont transportés dans des sacs en polyéthylène.

#### \* Préparation:

- Séchage à l'air.

- Tamisage à 2 mm sur tamis nylon préalablement rincé à l'acide nitrique 10%. Stockage dans des boîtes en PP.

- Broyage à 100  $\mu\text{m}$  dans un broyeur planétaire à bol et billes d'agate (pulvérisette FRITSCH) préalablement rincé à l'acide nitrique 10%. Stockage dans des boîtes en PE.

#### \* Minéralisation:

Selon la procédure proposée par COTTENIE et al (1982). L'échantillon est préalablement séché dans une étuve à 105°C. La minéralisation est effectuée par voie humide, à l'eau régale (mélange de 2.5 ml  $\text{HNO}_3$  65%/7.5 ml  $\text{HCl}$  30%) à reflux pendant 4 heures, sur 1 g de sol broyé à 100  $\mu\text{m}$ . Après ajout de 30 ml d'eau bidistillée et filtration à 0.45  $\mu\text{m}$ , les solutions sont transvasées dans des ballons jaugés complétés à 50 ml avec  $\text{HNO}_3$  2M. Elles sont stockées dans des flacons en PE de 50 ml. Tout le matériel est préalablement rincé à l'acide nitrique 10%.

### **2. Les végétaux.**

#### \* Prélèvements:

Afin de limiter les contaminations, les prélèvements sont effectués manuellement ou on utilise du matériel ne libérant pas de métaux lourds.

Les échantillons sont transportés dans des sacs en polyéthylène.

#### \* Préparation:

- Pesée des échantillons frais.

- Séchage dans une étuve à 65°C.

- Pesée des échantillons secs et séparation manuelle des différents organes des végétaux.

- Broyage à 100  $\mu\text{m}$  dans un broyeur centrifuge à couteaux en acier inoxydable (RETSCH-ULTRA type ZM 1). Stockage dans des poudriers en verre.

#### \* Minéralisation:

Méthode adaptée de MARTIN et al (1989). 20 mg de matériel broyé à 100  $\mu\text{m}$  sont minéralisés par voie humide avec 5 ml de  $\text{HNO}_3$  65% (MERCK suprapur) dans des tubes en polyéthylène de 10 ml. Après un repos d'une nuit, les tubes (couverts) sont mis au bain-marie à 85°C pendant 4 heures. Ils sont ensuite complétés à 10 ml avec de l'eau bidistillée et les solutions sont analysées sans filtration supplémentaire (solutions limpides). Elles sont stockées dans ces mêmes tubes. Tout le matériel est préalablement rincé à l'acide nitrique 10%.

L'intérêt de cette technique réside dans le nombre réduit des manipulations (toutes les opérations sont effectuées dans le même tube) qui limite ainsi les risques de contamination.

### 3. Les solutions

#### \* Principes généraux pour la manipulation des solutions:

- Utilisation d'eau bidistillée (obtenue par système MilliQ® Water System de MILLIPORE®).
- Rinçage à l'acide HNO<sub>3</sub> 10% de la verrerie, des flacons et en général de tout le matériel en contact avec les solutions à analyser.
- Emploi de récipients en polyéthylène "naturel" pour le stockage des solutions.
- Acidification avec 0.1% de HNO<sub>3</sub> 65% (MERCK suprapur) des solutions destinées à être stockées.
- Utilisation de réactifs suprapurs.

#### \* Traitement des solutions:

##### - Prélèvement en continu:

Les solutions sont prélevées sur le terrain après l'épisode pluvieux. Les volumes sont mesurés sur place et une aliquote de 50 ml est prélevée pour analyse dans des flacons en PE.

Au laboratoire, les solutions sont filtrées à 0.45 µm (filtres BA 85, SCHLEICHER et SCHUELL AG, rincés à l'acide nitrique 10%) sous hotte à flux laminaire (VB 85, GELAIRE). Elles sont acidifiées avec 0.1% de HNO<sub>3</sub> 65% et stockées à 4°C dans les flacons en PE de 50 ml pour l'analyse de Cu et Cd en solution.

##### - Prélèvement discontinu:

Les solutions sont amenées au laboratoire dans les bouteilles de collecte, sauf pour les écoulements le long des troncs de St-Cierges pour lesquels on prélève une aliquote de 1 litre. Les volumes et le pH sont mesurés et les solutions traitées comme pour le prélèvement en continu. En plus des 50 ml acidifiés destinés à l'analyse des métaux traces, 30 ml sont réservés pour l'analyse immédiate du carbone organique, et 5 tubes de 10 ml sont destinés à l'analyse des anions et cations majeurs et mineurs. Le reste est dégazé et congelé à -18°C dans des flacons en PE pour l'étude de la spéciation de Cu et Cd en solution.

## **Annexe 5: Solutions de sol extraites par centrifugation.**

### **1. Intérêt de l'analyse de solutions de sol prélevées par centrifugation.**

Les lysimètres sans tension ne récoltent que les eaux s'écoulant dans le sol lors des phases de drainage (eaux gravitaires): Ils ne permettent donc pas d'étudier les eaux à écoulement lent ni les eaux capillaires.

Des techniques faisant intervenir une force autre que la pesanteur permettent le prélèvement d'eaux liées plus étroitement à la matrice. De nombreuses études ont montré l'intérêt de connaître la composition des eaux capillaires. On a pu montrer en particulier que dans un podzol les concentrations en Fe et Al étaient plus ou moins identiques dans les deux types de solution, mais que celles en C, K, Ca, Mg et Mn étaient supérieures dans les eaux capillaires (VEDY et BRUCKERT, 1979). D'autre part, les composés organiques des eaux gravitaires ont un caractère aromatique (polycondensats) alors que ceux des eaux capillaires sont de nature aliphatique (molécules à bas poids moléculaire). Or ce sont ces derniers qui sont les plus actifs dans l'altération des minéraux et la solubilisation des éléments. D'autre part, il a été également montré par ZABOWSKI et UGOLINI (1990) que les variations saisonnières de concentrations des éléments majeurs différaient selon le type d'eau considérée.

Il est donc intéressant d'estimer la concentration et la spéciation de Cu et Cd dans les eaux capillaires afin de les comparer aux résultats des eaux gravitaires.

### **2. Choix de la méthode.**

Trois types de méthodes (déplacement, succion, compaction et centrifugation) permettent le prélèvement ponctuel des eaux liées à la matrice jusqu'à pF 3.2 (par centrifugation) (M'BARGA, 1974).

La technique ancienne utilisant le déplacement sur une colonne de sol de la solution du sol par un liquide non miscible (ADAMS et al, 1980; VAN PRAAG et al, 1984) est peu efficace pour les sols sableux. C'est d'autre part une méthode longue et demandant un certain doigté (ADAMS et al, 1980). Malgré les améliorations apportées par WOLT et GRAVEEL (1986), elle ne permet la collecte que de faibles volumes et le solvant employé peut être à l'origine de contaminations.

Les extractions par succion ou compaction de sol ont reçu d'assez sérieuses critiques (altération des équilibres solution/sol, phénomènes d'adsorption/désorption sur les membranes, contamination) (MUBARAK et al, 1975; BATLEY et GILES, 1979).

La centrifugation est utilisée soit sur les sols frais, soit sur des sols séchés, tamisés et amenés à la capacité au champ. La solution du sol est extraite soit par le fait de la seule force centrifuge (DAVIES et DAVIES, 1963; EDMUNDS et al, 1976; ADAMS et al, 1980; REYNOLDS, 1984; VAN PRAAG et al, 1984; ELKHATIB et al, 1987; AITKEN et OUTHWAITH, 1987), ce qui donne de bons résultats dans les sols sableux (BATLEY et GILES, 1979), soit par déplacement au moyen d'un liquide non miscible (en général un solvant organique) (MUBARAK et al, 1975; ADAMS et al, 1980; BATLEY et GILES, 1979; WHELAN et al, 1980; KITTRICK, 1983; ELKHATIB et al, 1986). Cette dernière technique est plus simple mais est inapplicable pour les sols très organiques (REYNOLDS, 1984) et nécessite l'emploi de solvants toxiques (WINDHOLZ, 1983). Malgré les essais concluants de BATLEY et GILES (1979) en ce qui concerne l'absence de contamination, de dissolution de la matière organique ou de complexation de Cu possibles par le solvant, ELKHATIB et al (1987) ont mis en évidence des contaminations en Al et un déplacement des équilibres auxquels il participe, tandis que WHELAN et BARROW (1980) notent des contaminations par le nitrate utilisé comme stabilisant des solvants organiques.

Cependant, quelque soit la technique choisie elle ne permet l'étude de la solution du sol que de manière discontinue et elle implique toujours un prélèvement destructif du sol.

Les horizons des sols étudiés étant de composition et de texture diverses, la technique finalement retenue est la centrifugation (sans solvant) de sol à l'état frais (les prélèvements étant effectués après un épisode pluvieux, leur taux d'humidité était proche de la capacité au champ).

### 3. Description du dispositif.

Le modèle de godet de centrifugation (figure 1) est inspiré des systèmes utilisés par GILLMAN (1976), EDMUNDS et al (1976), VAN PRAAG et al (1984) et REYNOLDS (1984). Les godets sont en PTFE (téflon®) afin de limiter les contaminations en métaux lourds. Ils sont composés de 3 parties démontables: le récipient collectant la solution (il possède un pilier central afin de limiter les déformations), la chambre de réception du sol et la grille séparant ces deux compartiments.

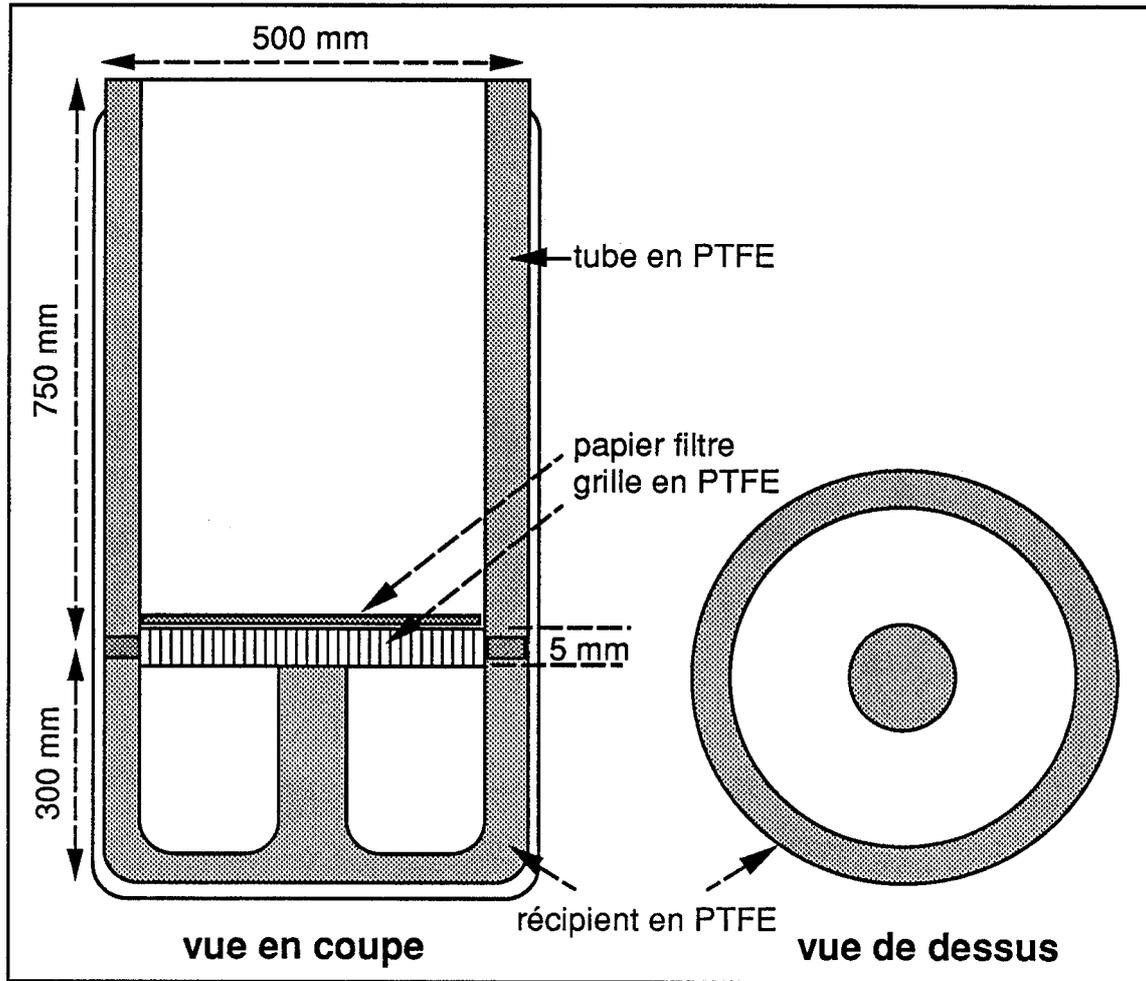


Figure 1: schéma en coupe des godets utilisés pour la centrifugation des échantillons de sol.

### 4. Technique d'utilisation de la centrifugation.

La centrifugation s'effectue à 5000 tpm soit environ 3400 g (centrifugeuse SORVALL R5C, rotor HS4 avec 4 "swinging buckets"), à 4°C pendant 1h30 mn. Chaque godet peut contenir 100 g de sol. Des tests préliminaires ont permis de déterminer les conditions expérimentales: 1h30 mn constitue la limite au-delà de laquelle on n'extrait plus de solution, tandis que la vitesse de 5000 tpm a été choisie afin de limiter la destruction des godets.

\* Remarques concernant l'utilisation de la technique.

La vitesse de centrifugation est en-deçà des vitesses critiques pouvant amener à la destruction des cellules vivantes puisque différents auteurs ont pu montrer qu'une centrifugation à 10000g n'affectait ni l'intégrité des cellules microbiennes (MONREAL et MAC GILL, 1985), ni celle des cellules racinaires et mycéliennes (ZABOWSKI, 1989).

D'une manière générale, le type d'eau extrait (tableau 1) varie en fonction de l'horizon considéré et de l'épisode pluvieux (donc de l'humidité initiale du sol). Ceci est particulièrement vrai pour les horizons organiques (KELLER, 1989): pour des variations d'humidité initiale de 22% on a des variations d'humidité finale de 22%, alors que pour les horizons minéraux, la centrifugation extrait toujours au même pF (14% de variation de l'humidité initiale pour seulement 3% de variation de l'humidité finale pour l'horizon B<sub>w1</sub>).

### 5. Protocole de prélèvement.

Des épisodes pluvieux courts et bien circonscrits dans le temps ont été échantillonnés. Les dates des épisodes sont spécifiées dans le tableau 9 (troisième partie, chapitre I).

Les échantillons de sols sont prélevés après l'arrêt de la pluie, lorsque le sol est ressuyé. Ils sont prélevés à la tarière (4 sondages au minimum) et conservés jusqu'au moment de la centrifugation en sachets de PE à 4°C et à l'obscurité. Les échantillons à centrifuger sont pesés avant et après centrifugation et après séchage à 105°C pour déterminer le taux d'humidité de l'échantillon et le degré de liaison de la solution extraite par comparaison avec les courbes potentiel matriciel-teneur en eau (courbe caractéristique d'humidité).

Les solutions extraites sont filtrées sur microfiltre Minisart P 0.45 µm de Sartorius préalablement rincé avec 30 ml d'eau bidistillée. Le pH est mesuré et le carbone organique total est analysé. Quelques ml de solution sont acidifiés avec 0.1% HNO<sub>3</sub> suprapur pour le dosage de Cu et Cd. Une aliquote est utilisée pour le dosage des cations majeurs et mineurs (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Al, Fe, Mn, K, Na, Ca<sup>2+</sup>, Mg, Si) et des anions (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O-PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Le reste des solutions est congelé pour des analyses ultérieures (fractionnement par chromatographie, quatrième partie de ce travail). Les solutions de centrifugation sont analysées de la même manière que les eaux gravitaires (annexe 6).

**Tableau 1: Humidités moyennes des échantillons de sol avant et après centrifugation. Le pF moyen a été calculé à partir des courbes d'humidité  $\Psi/\theta$**

Echantillon	%H volumique de départ		% H restante volumique		pF moyen d'extraction
	moyenne	SD	moyenne	SD	
<b>St-Cierges</b>					
A <sub>0</sub>	54	9	28	1	>4.2
A <sub>11</sub>	159	46	79	18	-
A <sub>12</sub>	37	2	22	2	3.3
B <sub>w1</sub>	36	1	23	1	3.2
B <sub>w2</sub>	31	5	22	1	3
BC <sub>g</sub>	32	1	21	1	3
<b>Champex</b>					
A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	91	22	48	11	2.4
E	32	2	13	2	3
B <sub>h</sub>	31	1	17	0	2.9
B <sub>s</sub>	35	5	20	7	2.2



## Annexe 6: Méthodes usuelles d'analyse effectuées sur les sols, les roches\*, les végétaux\*\* et les eaux au laboratoire de l'IATE-Pédologie de l'EPFL.

### *Les sols, les roches\* et les végétaux\*\**

Sols: sauf indication les analyses sont effectuées sur la terre fine (< 2 mm)  
Roches et végétaux sont broyés < 100 µm

Analyse	Expression Abréviation	Méthode utilisée	Appareil	Résultats
Granulométrie de la terre fine < 2mm (sables grossiers et fins, limons grossiers et fins, argiles)	SG (2000-200µ) SF (200-50µ) LG (50-20µ) LF (20-2µ) A (< 2µ)	10 g terre tamisée à 2mm. MO détruite par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Rinçages successifs avec H <sub>2</sub> O distillée pour disperser les argiles Agitation mécanique avec 15ml de Na 40g/l pour maintenir la dispersion. Sédimentation et pipetage des fractions < 50 µm Tamisage SF et SG	Principe de la pipette Robinson	% terre fine séchée à l'air
Carbone total assimilé au carbone organique	C	Combustion à 1000°C sous courant oxygène de matière fine broyée à 100 µm	Casumat 8 - Adge WÖSTHOFF	% terre fine séchée à l'air
Carbonates	CaCO <sub>3</sub>	Destruction CaCO <sub>3</sub> par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Dosage du CO <sub>2</sub> dégagé par conductimétrie différentielle.	Casumat 8 - Adge WÖSTHOFF	% terre fine séchée à l'air
Azote "total" Phosphore "total"	N P	Sol broyé à 100 µm; minéralisation à 370°C pendant 4h avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + catalyseur Se (méthode KJELDAHL) rapport sol/acide: 250 mg/6 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Dosage de l'ammonium et de P par colorimétrie à flux continu.	Autoanalyser II TECHNICON	% terre fine séchée à l'air
Capacité d'échange au pH du sol Bases échangeables S=Ca <sup>++</sup> +Mg <sup>++</sup> +K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	T=S+A S	Extraction par chlorure de potassium (chlorure d'ammonium pour K) (10g sol/100 ml) 1N au pH du sol après contact une nuit. Dosage des bases libérées.	Spectromètre d'émission plasma (Direct Current Plasma) SMI III, ARL	meq/100g sol
Capacité d'échange au pH du sol (suite) Acidité d'échange (H <sup>+</sup> et Al <sup>3+</sup> ) pour sols acides à pH<6.5	T=S+A A	Extraction par chlorure de potassium 1N. Titrage des H <sup>+</sup> libérés par NaOH 0.01N à pH = 8.4		meq/100g sol
Capacité d'échange à pH 7 S=Ca <sup>++</sup> +Mg <sup>++</sup> +K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>		Extraction par acétate d'ammonium 1N à pH 7, (10g sol/250 ml) après contact une nuit. Dosage des bases libérées.	Spectromètre d'émission plasma (DCP) SMI III, ARL	meq/100g sol

Analyse	Expression Abréviation	Méthode utilisée	Appareil	Résultats
Mn facilement réductible à pH 7	Mn réd.	Extraction par acétate d'ammonium 1N + 0.2% NH <sub>2</sub> OH.HCl à pH 7 (10g sol / 250 ml) après contact 12h (VALLEE, 1966). Mn réd=Mn extrait-Mn échangeable	Spectromètre d'émission plasma (DCP) SMI III, ARL	meq/100g sol
pH H <sub>2</sub> O pH KCl	pH	Contact avec H <sub>2</sub> O ou KCl 1N: 1 heure agitation Rapport sol/eau et sol/KCl: 1/2.5 Mesure par potentiométrie	pH-mètre METROHM électrode METROHM EA 121	
Fe, Al, Si amorphes fine + allophanes Al	Fe Ox	Extraction avec oxalate d'ammonium à pH 3 (1-2g sol / 40ml) (TAMM, 1922).	DCP, SMI III, ARL	o/oo terre séchée à l'air
Fe, Al, Si oxyhydroxydes + amorphes	Fe CBD	Extraction avec citrate trisodique + bicarbonate sodique + dithionite sodium (1-2g sol / 50ml) (MEHRA-JACKSON, 1960)	idem	idem
Eléments totaux exprimés en oxydes: MO SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, MnO, Na <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub>	Eléments: Si, Al Fe, Ca, Mg, K  Ti, Mn, Na	Fusion totale à 1000°C (four à induction magnétique) de 1g de métaborate strontium et 100mg cendres et formation d'une perle diluée dans 100ml de HNO <sub>3</sub> à 2%	idem	% cendres (terre fine-CaCO <sub>3</sub> ) et % terre fine
Métaux lourds totaux	Eléments: Cu, Cd	Minéralisation par voie humide à l'eau régale, à reflux pendant 2 heures (1g de sol / 2.5 ml HNO <sub>3</sub> 65%+7.5 ml HCl 30%, complété à 50 ml par HNO <sub>3</sub> 2N) sur éch. broyé <100µm.	Spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme (SAA) 5100, HGA-600, PERKIN ELMER	µg/kg terre fine séchée (ppb)
Métaux lourds totaux	Eléments: Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Pb.	idem	DCP, SMI III, ARL.	mg/kg terre fine séchée (ppm)
Détermination des argiles		Rayons X sur échantillons orientés. 2 fractions: <2 µm et 2-16 µm. Anticathode au Cu, détecteur kevex au germanium par système PELTIER. Vitesse de passage: 1 degré/mn. Corr. automatique du bruit de fond.	SCINTAG XDS 200 <sup>9</sup> (UNI NE, Géologie)	
El éléments totaux dans les roches (*)	Eléments: Si, Ti Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Zr, Sr, Rb, Zn, Ba, Cr, Ni, Co, Cu, Cd, Pb	Fluorescence X avec tube au Cr sur pastille d'éch broyé <100 µm	PHILIPS PW 1400 (UNIL, centre d'analyse minérale)	majeurs: % pds d'oxydes traces: ppm
Métaux lourds totaux dans les végétaux (**)	Eléments: Cu, Cd	Minéralisation par voie humide, avec HNO <sub>3</sub> 65% à 85°C pendant 4h. rapport solide/acide: 20 mg / 5 ml, complété à 10 ml avec H <sub>2</sub> O	SAA 5100 PERKIN ELMER ou DCP SMI III, ARL	mg/kg de MS (ppm)

**Annexe 6: Méthodes usuelles d'analyse effectuées sur les sols, les roches\*, les végétaux\*\* et les eaux au laboratoire de l'IATE-Pédologie de l'EPFL (suite).**

**Les solutions**

Analyses effectuées sur les solutions filtrées à 0.45 µm

<b>Analyse</b>	<b>Expression Abréviation</b>	<b>Méthode utilisée</b>	<b>Appareil</b>	<b>Résultats</b>
Activité des ions H <sup>+</sup>	pH	Potentiométrie: électrode de verre combinée	pH-mètre METROHM électrode METROHM EA 121	-
Carbone organique	COT	Oxydation photochimique par persulfate/oxygène UV puis détection du CO <sub>2</sub> produit par IR	ASTRO 1850	mg/l
Azote "total" Phosphore "total"	N	Minéralisation à 170°C pdt 2h puis 340°C pendant 2h avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + catalyseur Se (KJELDAHL) rapport solution/acide: 20 ml/6 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Dosage de l'ammonium et de P par colorimétrie à flux continu	Autoanalyser II, TECHNICON	mg/l
Anions	Eléments: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> O-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Dosage par colorimétrie à flux continu - - - Décationisation préalable sur résine Dowex 50Wx8	Autoanalyser II, TECHNICON	mg/l
Cations (sauf métaux lourds)	Eléments: Ca, Mg, K, Na, Si, Al, Fe, Mn	Addition de LiCl à raison de: 0.2 ml / 10ml de solution	Spectromètre d'émission plasma (DCP) SMI III, ARL	mg/l
Métaux lourds	Eléments: Cu, Cd	Acidification des solutions avec 0.1% de HNO <sub>3</sub> suprapur 65%	Spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme (SAA) 5100, HGA-600, PERKIN ELMER	µg/l ou ppb



## Annexe 7: Méthodes statistiques employées pour le traitement des résultats.

### 1. Moyenne $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{N} \quad \text{et} \quad N = \sum_{i=1}^n V$$

Pour les calculs des concentrations moyennes on prend  $x_i = c * v$  avec  $c$ =concentrations,  $n$ =nombre d'épisodes,  $v$ =volumes,  $N$ =somme des  $n$  volumes.

### 2. Ecart-type $S$ :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

### 3. Box plot de Cleveland:

Représentation des percentiles. La boîte comprend 50% des valeurs du milieu de la distribution. La médiane sépare la boîte en deux. Les limites supérieures et inférieures de la boîte représentent les 75ème et 25ème percentiles, les barres ou "whiskers" resp. les 10 et 90ème percentiles. Les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles de part et d'autre des barres.

### 4. Comparaison de deux moyennes - test t par paires de Student:

On teste l'hypothèse  $H_0: m_1 = m_2$ ; on rejette  $H_0$  lorsque  $t_{obs} \geq t_{1-\alpha/2}$  avec  $n-1$  degrés de liberté. Et on a:

$$t_{obs} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{SCE_d}{n(n-1)}}}$$

### 5. Coefficient de corrélation $r$ :

$r = \text{cov}(x,y) / S_x S_y$ ; Il n'est pas calculé lorsque  $n \leq 12$ .

Signification calculée par:

$$t_{obs} = |r| \frac{\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Si  $t_{obs} \geq t_{1-\alpha/2}$ , alors l'hypothèse de non corrélation ( $H_0: \rho = 0$ ) est rejetée à un niveau de signification  $\alpha$  et avec  $n-2$  degrés de liberté.

### 6. Test global de comparaison - test $T^2$ de Hotelling:

On teste simultanément l'égalité entre les 2 termes de couples de variables. On transforme la matrice  $\bar{x}$  des moyennes, en une matrice  $R\bar{x}$  constituée par les différences entre moyennes des couples. La matrice des variances  $RS$ , de dimension  $n$  est ensuite transposée en  $(RSR^T)^{-1}$  et  $T^2$  est alors défini tel que:

$$T^2 = n(R\bar{x} - Rm)^T (RSR^T)^{-1} (R\bar{x} - Rm)$$

$T^2$  s'exprime en fonction des distributions de Snedecor selon l'équation:

$$F = (k-p+1) * T^2 / kp, \quad \text{avec } p = \text{nombre de variables initiales, } k = \text{degrés de liberté, } k_1 = p \text{ et } k_2 = k-p+1.$$

#### Application:

On teste simultanément les couples suivants pour l'hypothèse  $H_0$  "égalité des moyennes des concentrations pour tous les compartiments de l'écosystème":

\*Précipitations (pluies) - Pluiolessivats I

\*Pluiolessivats I - Pluiolessivats II

\*Pluiolessivats II - Horizon  $A_0A_{11}$  et  $A_0A_1$  pour resp. le sol brun acide et le podzol.

\*Horizon  $A_0A_{11}$  resp.  $A_0A_1$  - Ecoulements le long des troncs.

Le nombre de couples est limité par les conditions d'application du test. Ils sont choisis selon l'ordre de transfert des solutions au travers de l'écosystème. Pour les concentrations, seuls les horizons superficiels ont été pris en compte afin de garder un nombre suffisamment grand d'épisodes pluvieux.

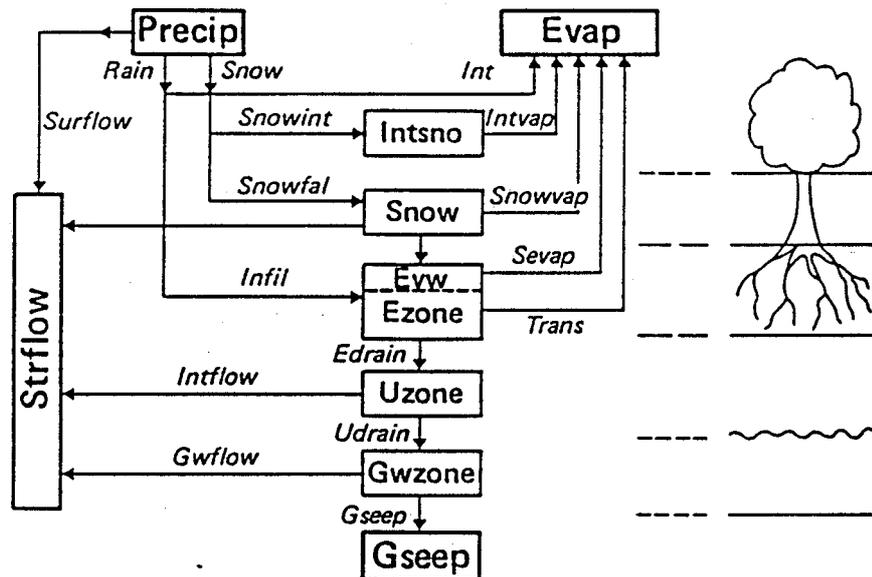
Les couples sont ensuite testés 2 à 2 afin de déterminer celui ou ceux responsables de l'éventuel rejet de l'hypothèse  $H_0$ . Le calcul aux niveaux de signification 5% et 1% permet de tester le poids des couples dans le rejet.



## Annexe 8: Modèle hydrologique "BROOK" pour l'estimation du bilan hydrique.

Schéma explicatif du modèle utilisé pour l'estimation du bilan hydrique sur la station de St-Cierges (FEDERER et LASH, 1978; modification FORSTER et KELLER, 1988).

Pour une description complète du modèle et la liste des paramètres pris en compte voir FORSTER et KELLER (1988).



### 1. Signification des abréviations

Precip	= Précipitations totales
Evap	= Evaporation totale
Intsno	= Neige interceptée
Ezone	= Quantité d'eau dans la zone racinaire
Uzone	= Quantité d'eau dans la zone non saturée
Gwzone	= Quantité d'eau dans la zone saturée
Strflow	= Rivières
Surflow	= Ruissellement de surface
Rainint	= Interception de la pluie
Snowint	= Interception de la neige
Intvap	= Neige interceptée et évaporée
Snowfal	= Chute de neige
Snowvap	= Evaporation de la couche de neige
Infil	= Infiltration de la pluie
Sevap	= Evaporation du sol
Trans	= Transpiration
Edrain	= Drainage de la zone racinaire
Udrain	= Drainage de la zone non saturée
Gseep	= Drainage de la zone saturée.
PE	= ETP

## 2. Exemples de calcul

Le modèle a été testé avec des différentes valeurs de précipitations. Cela a permis d'obtenir les quantités d'eau drainées en profondeur, et de les comparer avec les valeurs trouvées expérimentalement à St-Cierges. Les paramètres climatiques introduits dans le modèle proviennent des stations météorologiques les plus proches (données pour la période étudiée). Les valeurs des paramètres physiques du sol utilisées correspondent soit aux valeurs mesurées pour le sol brun acide de St-Cierges, soit à des valeurs moyennes représentatives de ce type de sol.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus pour 6 valeurs différentes de précipitations. Les résultats sont donnés en mm d'eau.

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
<b>Precip</b>	852	926	1027	1126	1180	1265
<b>Evap</b>	622	638	681	698	712	715
<b>P E</b>	613	647	594	550	562	563
<b>Infil</b>	417	548	604	699	730	710
<b>Edrain</b>	145	189	174	271	394	419
<b>Udrain</b>	58	75	64	107	159	168

## Annexe 9: Modèle de calcul pour les bilans de métaux lourds dans des écosystèmes forestiers (adapté de MAYER, 1981; d'après GLENCK, 1990).

Selon le principe de conservation de la matière, on a:

$$\text{APPORTS} = \text{ACCUMULATION} + \text{SORTIES}$$

soit, pour les termes du modèle:

$$(AAT + TB) = (\Delta F) + (EST + PSF + CLS)$$

### Hypothèses de travail:

- Les précipitations sur champ sont de même intensité que les précipitations sur le couvert forestier. L'apport total (AAT) se compose donc des précipitations en système ouvert (W) et de l'interception (Int) par le couvert forestier.
- Les termes ESR, Ins et Int sol, sont non quantifiables directement, mais supposés négligeables.

On obtient finalement le système d'équations suivant (cf. figure1 pour la définition des termes):

*Note:* Les termes marqués en **gras** sont mesurés directement (échantillons récoltés). Les termes soulignés sont déduits des équations suivantes. Unités: [mg/m<sup>2</sup>/an].

- I)  $\underline{BEcoT} = AAT - FRM$
- II)  $\underline{BSolT} = (PSF + CLS) - (ESR + FRM + \underline{\Delta INR})$
- III)  $\underline{IS} = PSF + CLS$
- IV)  $\underline{PSF} = PI \text{ II} + EST$
- V)  $\underline{\Delta BEcoP} = AAT - ExE$
- VI)  $\underline{\Delta BSolP} = (PSF + CLS) - (ExE + \underline{\Delta INR})$
- VII)  $\underline{\Delta IT} = \underline{\Delta INR} + \underline{\Delta IE}$
- VIII)  $\underline{\Delta IF} = (TB + PCA) - (DD + CLS + LF + Ins)$
- IX)  $\underline{\Delta Sol} = (CLS + PSF) - (\underline{\Delta INR} + ExE)$
- X)  $\underline{\Delta IT} = \underline{\Delta B} - (CLS + LF + DD + Ins)$
- XI) i) Accumulation dans la couronne:  $\underline{PSF} < W + LF; \underline{PCA} = W + LF + DD - \underline{PSF}$   
ii)  $\underline{PSF} \geq W + LF; \underline{DD} = \underline{PSF} - (W + LF)$
- XII)  $\underline{AAT} = W + Int$
- XIII)  $\underline{\Delta IF} = Int + \underline{PHCi} + \underline{PCA} - (DD + LF + Ins)$
- XIV)  $\underline{\Delta INR} = \underline{\Delta B} + CLS + LF - \underline{PCA}$
- XV)  $\{TCM - TMC\} = \underline{TB} + \underline{PCA} + Int - CLS$
- XVI)  $\underline{\Delta F} = W - \underline{PSF}$
- XVII)  $\underline{TB} = \underline{\Delta INR} - \underline{\Delta B}$
- XVIII)  $\underline{\Delta SSR} = ExE - FRM$
- XIX)  $\underline{PCA} = Ass + PA$
- XX)  $\underline{\Delta INR} = AR - ER$
- XXI)  $TCM = CLL + LF$
- XXII)  $\underline{IN} = TCM - TMC$

Deux paramètres synthétiques permettent de nous renseigner:

a- sur l'*enrichissement relatif de la pluie* au cours de son transit à travers le couvert végétal. On définit ainsi:

$$\Delta C = PSF - W = -\Delta F$$

b- sur la "*mobilité*" du métal dans la couronne, c'est-à-dire la réponse de l'écosystème à un apport par les précipitations AAT. On a alors:

$$Q = AAT / (EST + PSF + CLS) = AAT / IS$$

avec :  $Q < 1$  : le métal est lixivié ou mobilisé à partir de la couronne

$Q \approx 1$  : très peu d'interactions entre le métal et la couronne ou compensation entre fixation et lixiviation.

$Q > 1$  : le métal est fixé dans la couronne

Selon le métal considéré, il est possible de simplifier le système d'équation à partir des hypothèses et des résultats déjà obtenus en RFA, dans la forêt de Solling (MAYER, 1981; SCHMIDT, 1987):

Pour le cuivre:

- a.  $LF = Ins = ESR = 0$
- b.  $\Delta INR = 0.2 \Delta IT$
- c.  $\Delta IF = 0.8 \Delta IT$
- d.  $PSF > W$ :  $PCA = 0$  et  $DD = 0$
- e.  $PSF < W$ :  $PCA = W + DD - PSF$

Pour le cadmium:

- a.  $LF = \Delta IF = Ins = ESR = DD = 0$
- b.  $PSF > W$ :  $PCA = 0$

On obtient finalement le système d'équations simplifié suivant:

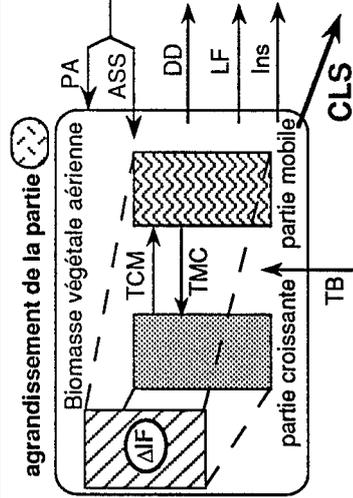
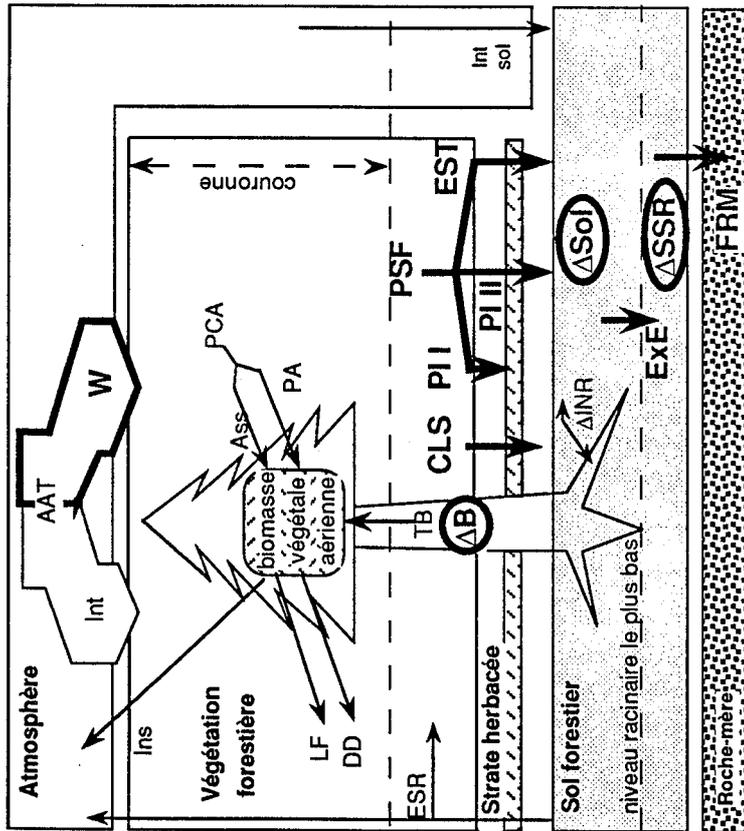
CUIVRE	CADMIUM
$AAT = Int + W$ $IS = CLS + PSF$ $PSF = PI II + EST$ $DD = PSF - W$ ou $PCA = W + DD - PSF$ $\Delta IT = \Delta B - CLS$ $\Delta INR = 0.2 \Delta IT$ $\Delta IF = \Delta IT - \Delta INR$ $TB = \Delta INR - \Delta B$ $Int = \Delta IF$ ou $= \Delta IF - PCA + DD$ $TN = TB + Int + CLS$	$AAT = Int + W$ $IS = CLS + PSF$ $PSF = PI II + EST$ $\Delta INR = \Delta B + CLS = \Delta IT$ $Int = PSF - W$ $TB = CLS$ $TN = 0$
$BEcoT = AAT - FRM$ $\Delta BEcoP = AAT - EXE$ $BSolT = IS - \Delta INR - FRM$ $\Delta BSolP = IS - \Delta INR - EXE = \Delta Sol$	$BEcoT = AAT - FRM$ $\Delta BEcoP = AAT - EXE$ $BSolT = IS - \Delta INR - FRM$ $\Delta BSolP = IS - \Delta INR - EXE = \Delta Sol$
$\Delta F = W - PSF = -\Delta C$ $Q = AAT / IS$	$\Delta F = W - PSF = -\Delta C$ $Q = AAT / IS$

Les données chiffrées sont consignées dans le tableau 1 et dans les figures 2 et 3.

**Tableau 1: Calcul des termes moyens du bilan de matière pour a) St-Cierges et b) Champex pour la période juillet 1987 à juillet 1989.**

a) ST-CIERGES			b) CHAMPEX		
	Cu	Cd		Cu	Cd
Paramètres	en mg/m <sup>2</sup> .an		Paramètres	en mg/m <sup>2</sup> .an	
AAT	3.55	0.20	AAT	5.24	0.23
W	0.92	0.17	W	1.22	0.14
Int	2.63	0.03	Int	4.02	0.09
CLS	1.97	0.07	CLS	2.28	0.05
PSF	1.48	0.20	PSF	0.85	0.22
$\Delta B$	5.26	0.34	$\Delta B$	3.38	0.09
DD	0.00	0.00	DD	4.18	0.00
$\Delta IT$	3.29	0.41	$\Delta IT$	5.50	0.14
$\Delta INR$	0.66	0.41	$\Delta INR$	1.10	0.14
$\Delta IF$	2.63	0.00	$\Delta IF$	4.40	0.00
FRM=EXE	0.00	0.00	PCA	4.56	0.00
PCA	0.00	0.00	FRM=EXE	0.06	0.04
TB	-4.60	0.07	TB	-2.28	0.05
TN	-3.94	0.00	TN	4.02	0.00
IS	3.45	0.26	IS	3.13	0.27
$BEcoT = \Delta BEcoP$	3.55	0.17	$BEcoT = \Delta BEcoP$	0.68	0.14
$BSolT = \Delta BSolP$	2.79	-0.15	$BSolT = \Delta BSolP$	1.98	0.10
<b>Rapports</b>			<b>Rapports</b>		
$\Delta C = -\Delta F$	0.56	0.03	$-\Delta F$	-0.37	0.09
Q	1.0	0.6	Q	1.7	0.5

Figure 1 : Schéma général du modèle utilisé pour le calcul des bilans de matière (GLENCK, 1990).



N.B. Les termes en **Gras** sont mesurés directement. Les termes entourés représentent une accumulation de matière

Légende de la figure 1 : Liste des termes du modèle et du bilan de matière pour un écosystème forestier (air-végétation-sol).

AAT	: Apports atmosphériques totaux sur l'écosystème
FRM	: Flux de matière entre la couverture pédologique (sol) et la roche-mère
BEcoT	: Bilan de matière sur l'écosystème forestier entier
Int	: Dépôt par interception par la végétation (= dépôt sec)
W	: Dépôt humide total supposé égal aux précipitations hors-couvert (fraction dissoute).
PHCd	: Précipitation hors-couvert (fraction dissoute)
PHCI	: Précipitation hors-couvert (fraction non-dissoute)
PSF	: Précipitation sous le couvert végétal (partie dissoute), se décomposant en: -pluiolessivats P I I et P I I I
CLS	: -écoulements le long des troncs (EST)
ΔF	: Chute de biomasse végétale (litière)
ESR	: Différence des flux de précipitations au passage à travers la végétation
ΔSol	: Emission de matière par le sol (resuspension, érosion)
ΔIT	: Accumulation de matière dans le sol entre la litière et le niveau racinaire
BSolIT	: Incorporation totale par la végétation (phytomasse)
	: Bilan de matière sur la couverture pédologique totale [litière/roche-mère] (différence entre les flux entrants et sortants)
EXE	: Exportation par les eaux gravitaires sous le niveau racinaire
BSolIP	: Bilan de matière partiel sur la couverture pédologique (jusqu'au niveau racinaire)
BEcoP	: Bilan de matière sur l'écosystème forestier partiel [air- sol, jusqu'au niveau racinaire]
Ins	: Insertion, resuspension (transport de matière de la partie végétale aérienne vers l'atmosphère)
LF	: Lixiviation de la biomasse foliaire (dissolution de sels, de sécrétions et de matière organique hors du cycle interne du végétal)
DD	: Dissolution / désorption et lessivage de matière adsorbée sur la surface foliaire (provenant de W et de Int)
PCA	: Précipitation chimique, adsorption de substances sur la surface du tissu végétal et assimilation de la matière (dissoute dans PHCd)
Ass	: Assimilation de matière (provenant de PHCd) par le tissu foliaire vivant ou par les microorganismes fixés à la surface
PA	: Précipitation chimique et adsorption de substance chimiques, dissoutes dans PHCd, sur la surface du végétal
TCM	: Translocation interne (flux de matière entre la partie croissante bois, écorce) et la partie mobile (feuilles, aiguilles) de l'arbre)
TMC	: Translocation TCM dans le sens inverse
TN	: Translocation nette
CLL	: Translocation interne partielle
ΔIF	: Incorporation / rétention de matière par la partie aérienne de la végétation (frondaison)
TB	: Transfert de matière dans la biomasse via le tronc et l'écorce
ΔB	: Accumulation dans l'incrément annuel du tronc et du bois
AR	: Absorption racinaire
ER	: Production d'exudats racinaires
ΔINR	: Incorporation / rétention nette par les racines
ΔSSR	: Accumulation de matière dans le sol entre le niveau racinaire et la roche-mère
Int sol	: Interception directe de matière par la strate herbacée, voire le sol lui-même (transport horizontal par le vent entre les troncs)

Figure 2: Schéma récapitulatif théorique des flux de cuivre et de cadmium dans l'écosystème de St-Cierges (valeurs en  $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{an}$ ).

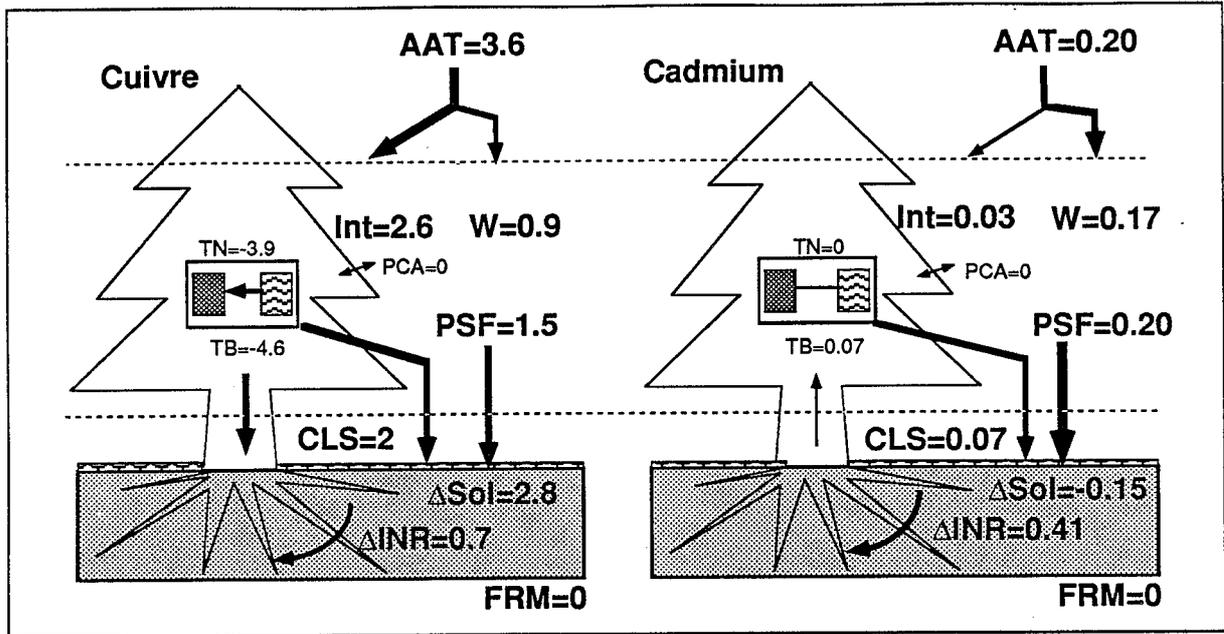
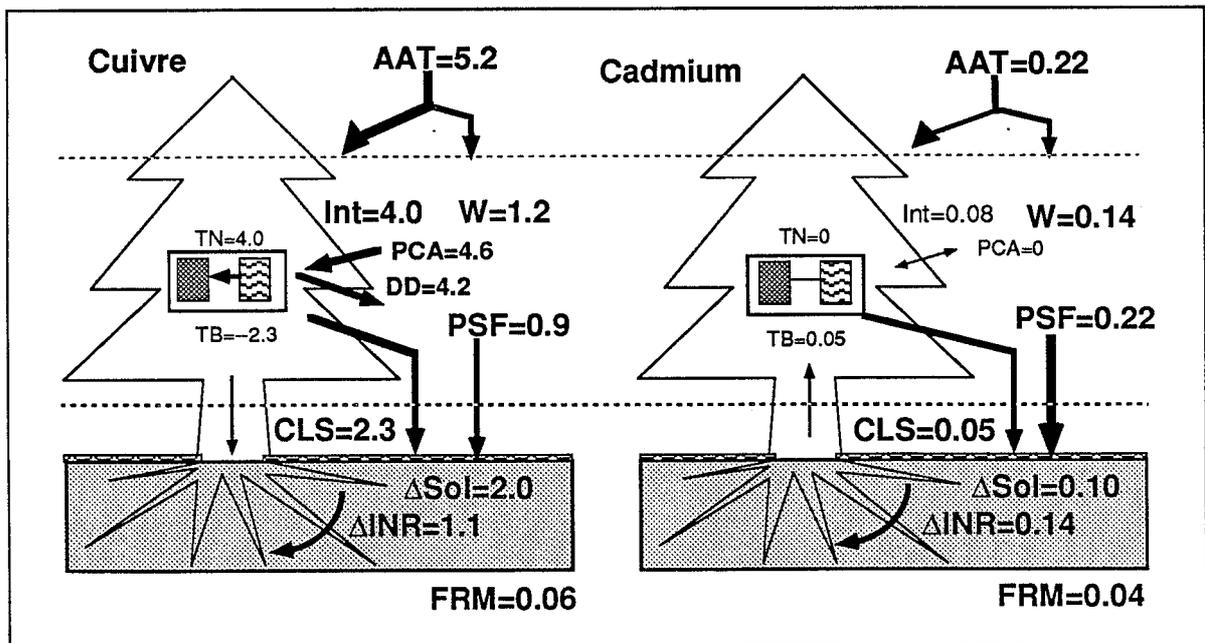


Figure 3: Schéma récapitulatif théorique des flux de cuivre et de cadmium dans l'écosystème de Champex (valeurs en  $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{an}$ ).



## Annexe 10: Résultats bruts du cuivre et du cadmium pour l'extraction séquentielle effectuée sur le sol brun acide et le podzol.

### a) St-Cierges / sol brun acide

#### CUIVRE [ppb]

Horizon	Extractant	Eau	NaNO3	lavage	Hydr.	lavage	Hydr./Ac 1	Hydr./Ac 2	lavage	H2O2	E.R	Σ séquence	% recouvr	ER totale
A0	moy.	112	89	22	43	7	56	0	9	3510	1940	11616	81	14400
	CV (%)	9.6	53.5	14.6	6.5	172.6	7.4	-	6.8	19.8	15.3	13.8		13
A11	moy.	149	87	30	52	2	88	0	14	2298	5430	8191	60	13700
	CV (%)	15.2	14.7	9.7	3.1	22.2	6.3	-	3.7	13.4	5.6	4.5		11
A12	moy.	4	25	18	3	46	27	0	14	499	3625	4259	91	4700
	CV (%)	83	36	16	151	8	53	-	6	37	8	8		
Bw1	moy.	53	7	9	49	0	102	0	12	584	2700	3514	64	5500
	CV (%)	42.6	44.2	57.6	7.1	-	18.6	-	18.9	19.8	2.2	4.5		20
Bw2	moy.	31	7	2	73	3	100	0	13	420	3395	4051	60	6700
	CV (%)	72.5	38.7	57.8	27.3	24.0	4.9	-	10.3	13.2	2.9	1.7		24
BCg	moy.	19	4	5	236	6	246	0	56	714	4930	6239	62	10100
	CV (%)	39.3	15.1	45.0	7.2	28.2	6.0	-	9.0	15.0	5.0	3.8		10
BCg concr.	moy.	21	4	0	624	10	641	339	97	669	3630	6091	59	10300
	CV (%)	35.3	6.5	-	8.9	46.9	5.8	9.2	7.7	9.2	1.8	2.4		26

#### CADMIUM [ppb]

Horizon	Extractant	Eau	NaNO3	lavage	Hydr.	lavage	Hydr./Ac 1	Hydr./Ac 2	lavage	H2O2	E.R	Σ séquence	% recouvr	ER totale
A0	moyenne	11	18	3	123	10	19	0	3	8	6	401	108	371
	CV (%)	22.6	13.1	22.4	7.5	17.6	6.2	-	5.7	20.4	6.0	6.9		7
A11	moyenne	12	22	2	60	8	12	0	3	15	16	151	90	167
	CV (%)	5.8	7.4	4.2	7.1	37.6	26.8	-	13.7	14.5	4.0	2.9		5
A12	moyenne	4	4	0	8	2	7	0	2	16	14	57	88	65
	CV (%)	26	110	-	168	119	122	-	113	55	55	3		0
Bw1	moyenne	5	5	0	10	2	9	0	3	19	17	71	105	67
	CV (%)	17.9	6.7	21.9	6.5	4.3	9.3	-	15.7	9.7	8.1	2.1		1
Bw2	moyenne	3	8	0	14	3	14	0	4	22	23	90	96	94
	CV (%)	39.3	8.1	30.9	3.1	27.7	3.0	-	4.1	8.0	6.7	1.6		9
BCg	moyenne	2	5	0	17	2	15	0	4	24	24	91	90	101
	CV (%)	37.6	15.1	200.0	4.3	19.2	22.2	-	9.3	10.6	9.6	2.5		18
BCg concr.	moyenne	3	13	0	126	15	31	13	3	20	19	244	108	225
	CV (%)	25.8	4.3	74.3	7.9	27.1	27.3	47.1	30.4	4.3	2.0	3.5		5

### b) Champex / podzol

#### CUIVRE [ppb]

Horizon	Extractant	Eau	NaNO3	lavage	Hydr.	lavage	Hydr./Ac 1	Hydr./Ac 2	lavage	H2O2	E.R	Σ séquence	% recouvr	ER totale
Ao	moy.	67	78	0	21	16	8	0	20	7938	2555	10702	75	14200
	CV (%)	14.4	24.1	-	14.0	50.4	120.0	-	55.3	9.3	7.2	5.6		8
A1	moy.	48	38	0	25	4	0	0	10	1210	1763	3098	77	4000
	CV (%)	70.1	30.8	-	31.4	28.7	-	-	59.3	31.0	17.5	22.6		13
E	moy.	21	33	0	83	5	34	0	4	175	538	991	62	1600
	CV (%)	49.0	5.2	-	84.6	23.9	121.1	-	18.5	15.3	12.5	18.9		0
Bh	moy.	36	21	0	84	14	171	30	8	674	1036	2075	67	3100
	CV (%)	32.8	24.7	-	47.8	28.1	5.9	2.7	61.2	6.4	5.9	3.5		29
Bs	moy.	28	16	0	42	6	202	55	9	364	1283	2033	62	3300
	CV (%)	48.8	26.8	-	21.0	35.2	8.8	3.1	57.9	4.0	3.2	3.9		42
C	moy.	20	8	0	66	22	147	0	13	185	890	1350	54	2500
	CV (%)	102.4	32.3	-	10.1	99.8	28.4	-	57.7	5.6	7.5	4.7		0

#### CADMIUM [ppb]

Horizon	Extractant	Eau	NaNO3	lavage	Hydr.	lavage	Hydr./Ac 1	Hydr./Ac 2	lavage	H2O2	E.R	Σ séquence	% recouvr	ER totale
A0	moyenne	2	15	1	253	21	117	0	24	15	8	455	75	608
	CV (%)	7.2	68.5	9.4	3.6	8.7	4.9	-	51.4	20.6	11.8	5.6		21
A1	moyenne	1	15	0	85	3	24	0	3	3	2	137	69	198
	CV (%)	7.0	1.3	26.5	1.5	32.4	17.1	-	50.9	15.5	32.1	3.7		17
E	moyenne	0	3	0	5	0	8	0	1	1	0	19	353	6
	CV (%)	138.4	36.7	-	16.9	-	140.8	-	75.2	33.8	100.7	52.3		
Bh	moyenne	1	2	0	23	0	13	5	1	3	4	52	99	53
	CV (%)	89.8	9.7	-	3.8	61.9	20.6	123.3	65.4	55.9	22.2	18.2		40
Bs	moyenne	0	2	0	27	1	17	3	1	3	5	59	98	60
	CV (%)	112.7	15.7	-	4.4	18.1	25.4	59.3	58.4	19.1	22.6	8.3		14
C	moyenne	1	1	0	8	2	14	0	1	4	6	37	263	14
	CV (%)	208.7	32.9	-	42.9	96.3	112.6	-	50.8	38.4	14.6	52.1		



## Annexe 11: Résultats de Al, Fe, Si et Mn pour l'extraction séquentielle effectuée sur le sol brun acide et le podzol.

### a) St-Cierges

ALUMINIUM [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
BCg concr.	0	0	510	1336	1043	5863	8751	0.0	0.0	5.8	15.3	11.9	67.0
BCg	0	1	348	785	1119	7150	9402	0.0	0.0	3.7	8.3	11.9	76.0
Bw2	5	29	568	815	1275	7500	10192	0.0	0.3	5.6	8.0	12.5	73.6
Bw1	25	53	711	867	1540	6725	9922	0.3	0.5	7.2	8.7	15.5	67.8
A12	6	75	954	842	1820	6600	10297	0.1	0.7	9.3	8.2	17.7	64.1
A11	186	131	489	661	1455	2763	5685	3.3	2.3	8.6	11.6	25.6	48.6
A0	101	59	195	135	600	530	1620	6.2	3.6	12.1	8.3	37.0	32.7

FER [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
BCg concr.	0	0	912	2827	386	14400	18524	0.0	0.0	4.9	15.3	2.1	77.7
BCg	0	0	363	1004	227	12675	14269	0.0	0.0	2.5	7.0	1.6	88.8
Bw2	1	1	271	775	197	11550	12794	0.0	0.0	2.1	6.1	1.5	90.3
Bw1	3	4	297	777	444	10225	11749	0.0	0.0	2.5	6.6	3.8	87.0
A12	1	13	346	775	866	10300	12301	0.0	0.1	2.8	6.3	7.0	83.7
A11	82	170	539	712	1995	4325	7822	1.0	2.2	6.9	9.1	25.5	55.3
A0	16	12	125	224	787	869	2033	0.8	0.6	6.1	11.0	38.7	42.7

SILICIUM [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
BCg concr.	20	24	88	194	480	56	862	2.3	2.8	10.2	22.5	55.7	6.5
BCg	29	25	156	154	606	57	1026	2.8	2.5	15.2	15.0	59.0	5.6
Bw2	22	19	100	109	547	62	858	2.6	2.2	11.6	12.7	63.7	7.2
Bw1	15	23	112	107	503	59	818	1.8	2.8	13.7	13.0	61.5	7.2
A12	3	30	104	93	467	55	752	0.4	4.0	13.8	12.4	62.0	7.4
A11	8	18	26	42	305	67	466	1.6	3.9	5.7	9.0	65.4	14.4
A0	6	15	23	49	412	162	667	0.9	2.2	3.4	7.4	61.8	24.2

MANGANESE [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
BCg concr.	76	296	4204	1376	69	190	6211	1.2	4.8	67.7	22.2	1.1	3.1
BCg	3	45	224	101	21	112	506	0.6	8.9	44.4	20.0	4.1	22.0
Bw2	17	65	227	206	35	125	674	2.6	9.6	33.6	30.5	5.1	18.6
Bw1	44	79	178	116	36	103	557	8.0	14.1	32.0	20.9	6.4	18.6
A12	5	74	137	77	46	95	433	1.2	17.0	31.6	17.8	10.5	21.8
A11	35	57	47	9	25	31	205	17.3	28.0	22.7	4.5	12.4	15.1
A0	281	503	611	45	12	12	1463	19.2	34.4	41.7	3.1	0.8	0.8

### b) Champex

ALUMINIUM [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
C	3	1	1005	4155	816	2690	8671	0.0	0.0	11.6	47.9	9.4	31.0
Bs	7	4	1452	5410	1073	3345	11291	0.1	0.0	12.9	47.9	9.5	29.6
Bh	30	45	1563	2450	1052	2845	7985	0.4	0.6	19.6	30.7	13.2	35.6
E	3	13	479	260	191	852	1797	0.2	0.7	26.7	14.5	10.6	47.4
A1	13	89	845	802	934	1098	3782	0.4	2.4	22.3	21.2	24.7	29.0
Ao	18	18	155	394	912	545	2042	0.9	0.9	7.6	19.3	44.6	26.7

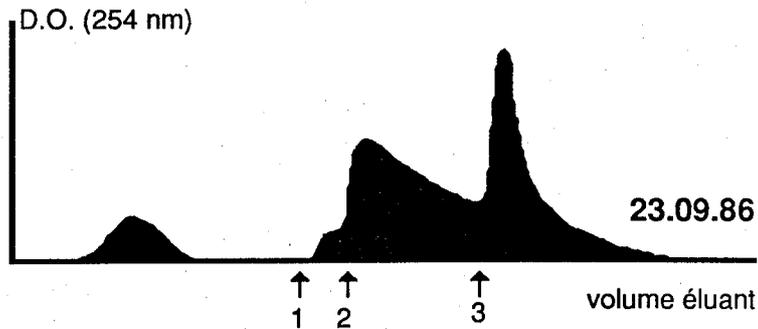
FER [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
C	1	1	104	616	16	4810	5547	0.0	0.0	1.9	11.1	0.3	86.7
Bs	4	4	592	2475	128	7093	10296	0.0	0.0	5.7	24.0	1.2	68.9
Bh	31	74	1785	4723	1190	8075	15877	0.2	0.5	11.2	29.7	7.5	50.9
E	1	7	43	39	34	805	928	0.2	0.7	4.7	4.2	3.6	86.7
A1	6	62	443	852	1333	1605	4301	0.1	1.5	10.3	19.8	31.0	37.3
Ao	5	4	89	326	1155	738	2318	0.2	0.2	3.8	14.1	49.8	31.8

SILICIUM [ppm]		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
C	4	1	856	29	254	48	1191	0.3	0.1	71.9	2.4	21.3	4.0
Bs	19	18	1020	36	383	55	1530	1.2	1.2	66.7	2.3	25.0	3.6
Bh	24	26	318	31	403	53	856	2.9	3.0	37.2	3.6	47.1	6.1
E	6	6	29	6	118	52	217	2.6	2.7	13.2	2.9	54.5	24.1
A1	5	14	40	5	340	67	471	1.1	3.0	8.5	1.0	72.2	14.2
Ao	6	9	35	43	865	138	1095	0.5	0.8	3.2	4.0	79.0	12.6

MANGANESE (ppm)		Résultats totaux						Pourcentages					
extractant	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale	Σ séquence	H2O	NaNO3	hydr. 0.1M	hydr. 1M/Ac 25%	H2O2	eau régale
C	0	0	2	4	10	88	104	0.0	0.4	1.6	3.8	9.8	84.4
Bs	0	10	46	43	9	93	202	0.1	4.9	22.9	21.3	4.7	46.1
Bh	0	4	7	8	15	67	101	0.3	4.2	7.2	7.7	14.6	66.0
E	0	1	0	0	2	6	9	0.0	14.0	4.0	0.0	21.8	60.1
A1	1	15	10	3	14	12	53	1.6	27.4	18.0	5.5	25.4	22.1
Ao	17	184	469	136	17	7	831	2.1	22.2	56.5	16.4	2.1	0.9



## Annexe 12: Observation de la diminution d'absorbance pour des filtrations successives sur résine d'un échantillon d'écoulement sur tronc.



### Méthode de mesure

Les mesures sont faites à 254 nm

Date des observations: 23, 25, 29 et 30 septembre 1986.

On a utilisé la résine anionique AG1-X8 de BIO-RAD, forme Chlorure, 100-200 mesh.

Les filtrations ont été effectuées avec l'ensemble de mesure Pharmacia Fine Chemicals: Programmer GP-250, Fraction Collector Frac-100, Colonne Pharmacia 22x1.6 cm.

Eluant employé: HCl de 0 à 1 M/l dans H<sub>2</sub>O (1=0.001; 2=0.01; 3=0.1 M/l); Débit: 1 ml/mn

Echantillon: écoulement sur tronc de pin, filtré à 0.45 µm, et gardé à l'obscurité à 4°C.

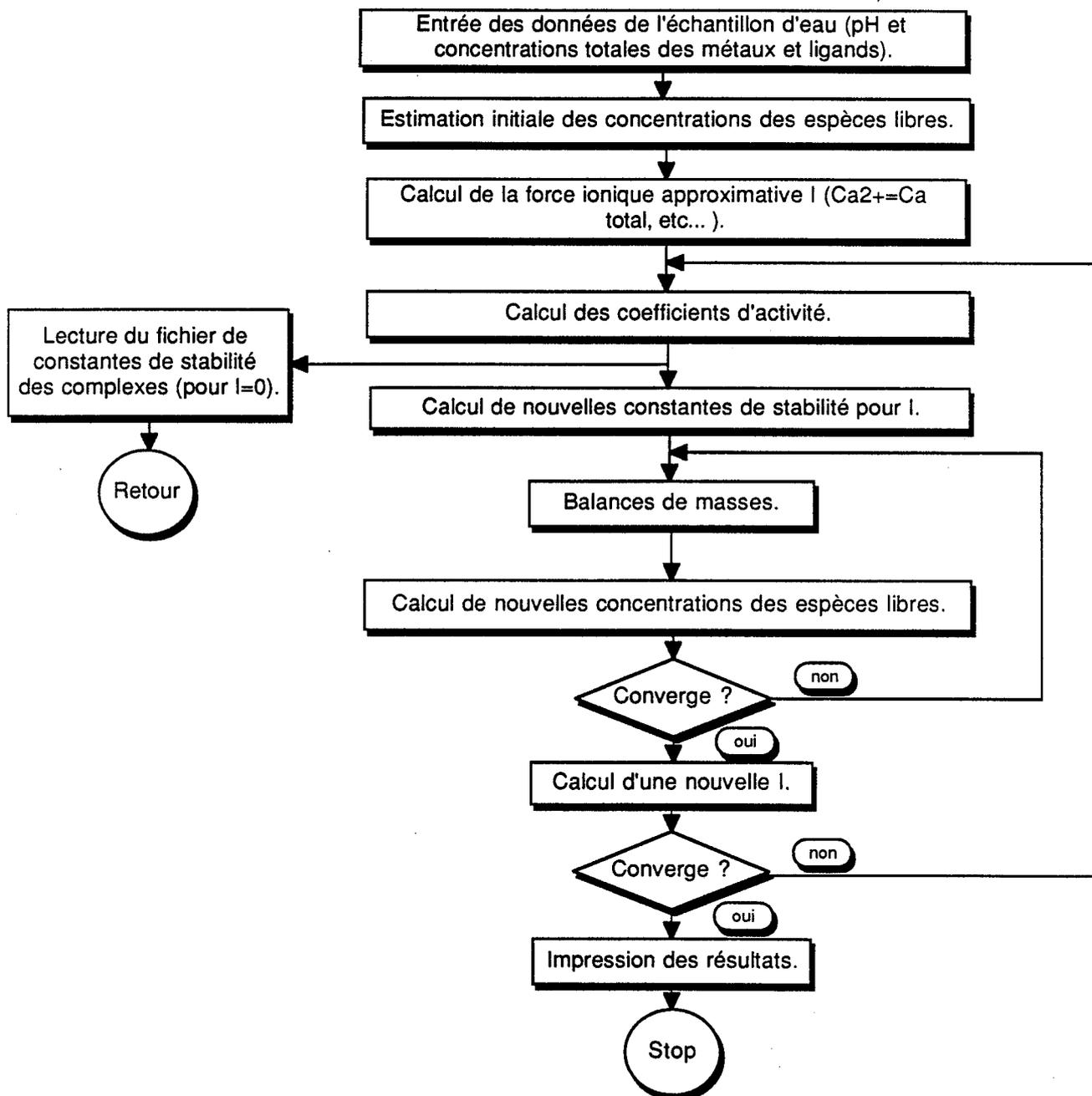
### Conclusion:

La filtration apparaît comme une méthode inadaptée à l'étude de la matière organique en solution puisqu'un passage dure 1 jour, temps suffisant pour observer des modifications dans la composition de la phase éluée.



### Annexe 13: Organigramme du programme ADSORP II d'après A. BOURG (1983).

La description du programme, son concept et les constantes de stabilité utilisées sont présentés en détail dans BOURG (1983).



## Annexe 13 (suite)

### Constantes de stabilité des formes inorganiques prises en compte par le programme ADSORP II (Tiré de BOURG, 1983)

CONSTANTES de STABILITE<sup>(a)</sup> des FORMES INORGANIQUES CONSIDEREES  
(exprimées en  $\log_{10}\beta$ , à force ionique nulle)

	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	- 0,7	1,27	- 0,25	0,82	-
Mg <sup>2+</sup>	2,6	3,4	0,93	2,27	-
Ca <sup>2+</sup>	1,4	3,2	1,26	2,31	-
Cd <sup>2+</sup>	4	4,4	1,8	2,3	2,0
	10,6	-	-	3,5	2,7
	10	-	-	-	2,1
	10	-	-	-	-
Cu <sup>2+</sup>	6,3	6,77	2,7	2,3	0
	14,3	10	-	-	- 0,7
	15	-	-	-	- 2,2
	14,56	-	-	-	- 4,4
Ni <sup>2+</sup>	4,16	6,2	2,5	2,32	0,73
	-	-	-	-	0,72
Pb <sup>2+</sup> (b)	6,2	6,3	2,9	2,7	1,6
	10,9	10,64	-	-	1,78
	13,9	-	-	-	1,68
	16,3	-	-	-	1,38
Zn <sup>2+</sup>	5	4,8	1,9	2,3	0,4
	10,0	-	-	-	0,61
	14	-	-	-	0,53
	15	-	-	-	0,2

(a) Compilées par MANTOURA *et al* (1978), sauf indication contraire.

(b) SMITH et MARTELL (1976).

### Constantes de stabilité des complexes organo-metalliques (métal-fulvate).

Elles sont calculées à partir des relations pH-dépendantes suivantes:

$$\log \beta'_{\text{Cd}} = 0.528 \cdot \text{pH} + 0.716;$$

$$\log \beta'_{\text{Cu}} = 1.310 \cdot \text{pH} - 1.360;$$

$$\log \beta'_{\text{Zn}} = 0.659 \cdot \text{pH} + 0.336.$$

Selon DOMERGUE et VEDY (1988), elles présentent une bonne adéquation avec les valeurs mesurées expérimentalement.



**Annexe 14: Données détaillées des résultats obtenus par chromatographie d'affinité (suite).**

**b)**

Cuivre/Cadmium Série Horizons	% retenu sur la résine cationique								% retenu sur la résine anionique							
	5		6		8		11		5		6		8		11	
	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd
<b>St-Cierges</b>																
A0			14	94	44	96					20	15	36	25		
A11	37	100	89	100	62	100			40	82	67	49	88	91		
A12			34	99							34	90				
Bw1				96								89				
Bw2			95	100							94	97				
<b>Champex</b>																
A0A1			57	97	55	100	60	97			57	44	4	48	46	51
E			41	98	68	100	43	98			47	59	72	31	7	68
Bh			66	96	-	93					53	54	-	55		
Bs					71	100	43	-					78	97	3	-

## **Curriculum vitae**

**Nom:** KELLER

**Prénoms:** Catherine, Françoise, Nicole.

**Née le premier décembre 1962 à l'Isle-Adam (Val d'Oise, France).**

**Nationalité:** franco-suisse.

**1968-1972: Ecole primaire, France.**

**1972-1980: Ecole secondaire, France**

**1980: Baccalauréat série C**

**1980-1984: ENSFA, Rennes (France)**

**1984: Diplôme ingénieur ENSFA**

**1984-1985: Université Rennes 1 (France)**

**1985: DEA en Pédologie et Aménagement de l'espace rural.**

