



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE DOCTORALE : *RP2E*
Laboratoire : CRPG

THÈSE 

par

Mathieu BUREAU

Modélisation hydro-géochimique du bassin
supérieur de la Moselle

Directeur de thèse :

Jean CARIGNAN

Ingénieur de recherche CRPG, Nancy

Co-directeur de thèse :

Louis FRANCOIS

Professeur agrégé FNRS, Liège

Composition du jury :

Rapporteurs :

Yves Godderis
Jérôme Gaillardet

Directeur de recherche LMTG, Toulouse
Professeur IPGP, Paris

Examineurs :

Laurie Reisberg
Daniel Viville

Directeur de recherche CRPG, Nancy
Chargé de recherche CGS, Strasbourg

Remerciements

Je remercie tout d'abord le CNRS et la région Lorraine qui ont co-financé ce travail en m'accordant une bourse de docteur ingénieur.

Je remercie également Bernard Marty et Christian France-Lanord, directeurs successifs du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire ces nombreuses années.

Je remercie ensuite les membres du jury : Jérôme Gaillardet et Yves Goddérès qui ont accepté d'en être les rapporteurs ainsi que Laurie Reisberg et Daniel Viville qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Je remercie enfin mes directeurs Jean Carignan et Louis François qui ont proposé ce sujet et m'ont ensuite guidé, conseillé et soutenu jusqu'au bout. Je les remercie également pour les nombreuses heures qu'ils ont passé à relire mon travail et à discuter de nouvelles pistes à explorer. Je remercie Louis qui m'a accueilli de nombreuses fois à Liège et à fait plusieurs déplacements à Nancy. Je remercie enfin tout particulièrement Jean qui m'a motivé pour finir ce mémoire et a tout fait pour que je puisse le déposer.

Merci également à Nathalie et Christian Le Carlier pour leurs conseils. Merci à Caroline qui a réalisé les analyses isotopiques, m'a conseillé sur le sujet et a bien voulu relire la partie de ce travail concernant les analyses. Je remercie également toute l'équipe du SARM qui m'a toujours aidé pour la gestion des échantillons et a réalisé les analyses de concentrations en cations. Merci aussi à Valier et Agnès pour leurs conseils sur l'échantillonnage. Je dois également beaucoup à Agnès pour l'interprétation des mesures sur la Moselle et le Madon.

Un très grand merci à Etienne Dambrine et à ses élèves Nicolas et Théodora qui m'ont fourni une quantité impressionnante de données et ont passé de nombreuses heures à discuter de leur

interprétation, des phénomènes physiques et chimiques à représenter et des résultats à obtenir par la modélisation. Je garde un très bon souvenirs de mes visites à l'INRA et des excursions dans les Vosges pour aller voir comment les choses se passaient « dans la réalité ».

Merci à tous ceux qui m'ont bien accueilli au laboratoire et m'ont permis d'en garder un bon souvenir. Nicolas, Emile et Lise, vous avez été des co-bureau extraordinaires et des amis.

Merci enfin à toute ma famille qui m'a soutenu tout le long malgré les moments de doutes. Et merci à tout le groupe des légendaires qui ont été là même dans les heures les plus difficiles (et les plus tardives), et avec qui j'ai passé des soirées et week-end inoubliables. Olivier, Elise, Clément, Mickey, merci d'avoir été là.

Résumé

Ce travail explore la possibilité de passer d'un couple de modèles développés pour le fonctionnement à l'échelle de petits bassin versant, à un modèle capable de simuler le fonctionnement du bassin de plus grande superficie (« upscaling »). Il étudie en parallèle l'adaptation du couple de modèles ASPECTS et WiTCh à deux types de petits bassins versants à la géologie contrastée et le comportement hydrochimique du bassin supérieur de la Moselle.

Le premier volet de ce travail est l'étude du couple de modèle ASPECTS et WiTCh, de son fonctionnement et des adaptations à y faire pour pouvoir l'utiliser sur des sites contrastés des Vosges. Le premier site est situé sur les grès, le deuxième site est situé sur la partie granitique du massif. Le modèle s'est révélé capable de reproduire les débits journaliers mesurés sur les deux sites ainsi que les concentrations moyennes observées dans les ruisseaux sur grès, mais pas pour tous les éléments dans les ruisseaux sur granite. On a pu montrer que les variations saisonnières d'acidité de la rivière étaient très dépendantes de la prise en compte du cycle de l'azote dans le modèle.

Le deuxième volet est l'étude des variations saisonnières de la composition de l'eau de la Moselle et de sa composition isotopique en hydrogène à un pas de temps de 2 semaines. Les valeurs enregistrées le long de la rivière confirment qu'il s'agit d'un mélange entre deux pôles chimiques et montrent que ses variations saisonnières sont principalement liées au débit et que l'on pourrait modéliser le bassin par un modèle à deux couches, une profonde correspondant à l'étiage, l'autre plus superficielle correspondant aux crues. Les analyses isotopiques permettent de préciser les contributions relatives de ces deux couches lors de la fonte des neiges, mais nécessiteraient des mesures très précises de la composition de l'eau de pluie pour être utilisées lors des crues.

Mots clés : modélisation, végétation, géochimie, ASPECTS, WiTCh, Vosges, Moselle

Table des matières

Remerciements.....	3
Résumé.....	5
Introduction.....	15
1 Le Bassin versant amont de la Moselle.....	21
1.1 Situation géographique et réseau hydrographique.....	21
1.2 Cadre géologique.....	22
1.2.1 Les Vosges cristallines.....	23
1.2.2 Les Vosges gréseuses.....	24
1.2.3 Le plateau lorrain.....	26
1.3 Climat et hydrologie.....	27
1.3.1 Répartition des précipitations.....	27
1.3.2 Régime hydrologique de la Moselle.....	28
1.3.3 Les aquifères	29
1.4 Les sols et la végétation.....	30
1.4.1 Dans les Vosges.....	30
1.4.2 Le plateau lorrain.....	31
2 Modélisation.....	34
2.1 Introduction au modèle.....	34
2.2 Description du Modèle.....	38
2.2.1 Principe général.....	40
2.2.2 Le modèle ASPECTS.....	43
2.2.2.1 Le cycle de l'eau.....	44
2.2.2.2 Calcul de la température du sol.....	57
2.2.2.3 Le cycle du carbone.....	59
2.2.2.4 Le cycle de l'azote.....	74
2.2.3 Le Modèle WiTCh.....	84
2.2.3.1 Transferts liés à l'infiltration de l'eau.....	86
2.2.3.2 Échanges avec l'écosystème.....	87
2.2.3.3 Dissolution et précipitation.....	89
2.2.3.4 Complexe d'échange cationique.....	91
2.2.3.5 Calcul de pH et spéciation des éléments.....	92
2.2.3.6 Composition de la rivière.....	96
2.3 Mise en œuvre du modèle	97
2.3.1 Présentation des sites.....	97
2.3.1.1 Site du Val de Senone.....	97
2.3.1.2 Site de Cornimont.....	99
2.3.2 Modèle de sol et de végétation avec ASPECTS.....	101
2.3.2.1 Les paramètres du modèle.....	101
2.3.2.2 Météorologie.....	101
2.3.2.3 Les sols.....	104
2.3.2.4 La végétation.....	106
2.3.2.5 Ajustement du pH du sol.....	108
2.3.2.6 Ajustement du LAImax.....	109
2.3.3 Résultats de la simulation de végétation.....	116
2.3.3.1 Réponses hydrologiques du modèle.....	116
2.3.3.2 État des sols dans le modèle de végétation.....	121
2.3.3.3 Résultats des calculs de pCO ₂ dans les sols.....	124
2.3.4 Résultats du modèle chimique.	129

2.3.4.1	Ajustement des paramètres physiques.....	129
2.3.4.2	Modèles chimiques de sol utilisés.....	130
2.3.4.3	Résultats moyens annuels.....	132
2.3.4.4	Effet de l'acidité des pluies sur les concentrations calculées.....	137
2.3.5	Importance des dépôts atmosphériques.....	138
2.3.6	Résultat des variations saisonnières.....	139
2.4	Conclusion modèle.....	141
3	Analyses chimiques et isotopiques.....	144
3.1	Introduction aux analyses.....	144
3.2	Échantillonnage.....	147
3.2.1	Choix des sites.....	147
3.2.1.1	Prélèvement sur la Moselle à Epinal.....	148
3.2.1.2	Prélèvement sur la Moselle à Messein.....	149
3.2.1.3	Prélèvement sur le Madon à Pont-Saint-Vincent.....	150
3.2.1.4	Prélèvement sur la Moselle à Maron.....	151
3.2.1.5	Autres points d'échantillonnage.....	152
3.2.2	Prélèvements.....	152
3.3	Techniques analytiques.....	154
3.3.1	Mesures de pH.....	154
3.3.1.1	Protocole.....	154
3.3.1.2	Précision des mesures.....	154
3.3.2	Mesures des concentrations.....	156
3.3.3	Analyses isotopiques.....	157
3.3.3.1	Production de gaz par l'analyseur élémentaire.....	157
3.3.3.2	Analyse au spectromètre de masse.....	158
3.4	Résultat des mesures de pH.....	159
3.4.1	Moyennes annuelles.....	159
3.4.2	Variations saisonnières.....	162
3.4.3	Conclusion pH.....	166
3.5	Composition chimique de la rivière.....	167
3.5.1	Particularité liée aux concentrations des anions.....	167
3.5.2	Concentrations moyennes.....	170
3.5.2.1	Type de moyenne.....	170
3.5.2.2	Concentrations moyennes sur la période d'échantillonnage.....	171
3.5.2.3	Variations spatiales des concentrations.....	173
3.5.3	Flux annuels.....	179
3.5.3.1	Variations des flux le long de la rivière.....	179
3.5.3.2	Apports des affluents et de la nappe alluviale entre Épinal et Messein.....	180
3.5.3.3	Bilan de matière à la confluence avec le Madon.....	184
3.5.4	Bilan élémentaire pour le bassin.....	188
3.5.4.1	Importance des matières en suspension par rapport au éléments dissous..	188
3.5.4.2	Apport de l'eau de pluie.....	191
3.5.4.3	Apports liés aux activités humaines.....	193
3.5.4.4	Érosion chimique des calcaires.....	195
3.6	Variations des concentrations en fonction du débit.....	199
3.6.1	Description des variations et modélisation.....	199
3.6.2	Variations des concentrations en Al en fonction du pH.....	209
3.6.3	Les variations saisonnières du silicium.....	212
3.6.4	Variations saisonnières des concentrations en NO3.....	215
3.7	Analyses isotopiques en hydrogène.....	217
3.7.1	Notation.....	217

3.7.2 Suivi de l'eau à l'aide des analyses isotopiques.....	217
3.7.3 Variations du δD dans les précipitations.....	219
3.7.4 Mesures de δD dans les eaux de la Moselle et du Madon.....	220
3.7.4.1 Comportements comparés des différents sous-bassins.....	220
3.7.4.2 Importance de la neige dans les cycles saisonniers.....	224
3.7.4.3 Variations de dD dans la rivière et temps de résidence de l'eau dans les sols.	227
3.7.5 Comparaison des résultats chimiques et isotopiques.....	230
3.8 Conclusion chimie.....	232
Conclusion générale.....	235
Références bibliographiques.....	239

Index des tables

Tableau 1: Phases phénologiques dans le modèle.....	65
Tableau 2: Paramètres nécessaires pour le modèle ASPECTS.....	101
Tableau 3: Correspondance entre les années climatiques et les années de la simulation.....	103
Tableau 4: Texture utilisée pour le site de Senone.....	104
Tableau 5: Texture utilisée pour le site de Cornimont.....	105
Tableau 6: Débit et évapotranspiration annuels pour le site de Senone en fonction du LAImax dans le modèle.....	112
Tableau 7: Débit et évapotranspiration annuels pour le site de Cornimont en fonction du LAImax dans le modèle.....	112
Tableau 8: Composition minérale du modèle de sol A4 pour Senone (grès).....	131
Tableau 9: Composition minérale du modèle de sol A4161 pour Cornimont (granites)	131
Tableau 10: Comparaison des flux dans la pluie et la rivière pour les sites du Donon	138
Tableau 11: Valeurs moyennes des pH mesurés d'amont en aval sur la Moselle et le Madon	160
Tableau 12: pH des eaux du Madon et de ses affluents d'amont en aval, mesurés au printemps 2007	161
Tableau 13: Concentrations moyennes en éléments majeurs dissous le long de la Moselle et à la confluence du Madon pour la période du 20/09/05 au 12/06/07.....	171
Tableau 14: Flux annuels d'éléments dissous calculés à partir des concentrations mesurées	179
Tableau 15: Différence des flux d'éléments dissous entre Epinal et Messein.....	180
Tableau 16: Concentration moyenne des apports en eau entre Epinal et Messein comparée aux concentrations des affluents et de la nappe alluviale.....	181
Tableau 17: Différence des flux en Ca et Mg dans les échantillons pour lesquels le débit de la Moselle était plus grand à Epinal qu'à Messein.....	183
Tableau 18: Différence de flux entre la Moselle après la confluence et la somme de la Moselle avant la confluence et du Madon.....	184
Tableau 19: Comparaison entre les masses élémentaires dissoutes et en suspension lors de la crue du 4/10/2006.....	189
Tableau 20: Apports atmosphériques calculés pour chaque site à partir des mesures de Angeli (2006) en kt/a.....	192
Tableau 21: Part des apports atmosphériques dans les concentrations dissoute mesurées dans les rivières.....	192
Tableau 22: Apports atmosphériques calculés d'après les valeurs de Probst (2000) pour la composition des pluies.....	193
Tableau 23: Part des apport atmosphériques dans les concentrations en éléments dissous dans les rivières, d'après les composition de pluie mesurée par Probst (2000).....	193
Tableau 24: Flux annuels corrigés des apports atmosphériques pour les 4 points de prélèvement en mol/a.....	195
Tableau 25: Composition de la calcite magnésienne théorique obtenue d'après les concentrations dans la rivière et vitesse d'altération correspondante.....	196
Tableau 26: Apport en Ca pour le plateau lorrain par sources en mol/a.....	197
Tableau 27: Composition de la calcite magnésienne théorique calculée après correction des évaporites et vitesse d'altération correspondante.....	197
Tableau 28: Composition de la calcite magnésienne théorique d'après la carte géologique et vitesse d'altération	198
Tableau 29: Apports de magnésium pour le plateau lorrain par source en mol/a et rapport Mg/Ca dans les évaporites.....	198
Tableau 30: Paramètres de la fonction de décroissance exponentielle de la concentration en	

fonction du débit et coefficient de régression.....	204
Tableau 31: Moyenne et amplitudes des mesures de δD dans la Moselle et le Madon.....	220
Tableau 32: Amplitudes des variations de dD dans la pluie et la rivière.....	228

Index des illustrations

Figure 1: Situation de la zone d'étude dans le bassin de la Moselle.....	21
Figure 2: Schéma structural du bassin amont de la Moselle.....	22
Figure 3: Précipitations mensuelles mesurées de septembre 2005 à juin 2007 par différentes stations météo-France du bassin amont de la Moselle.....	28
Figure 4: Débits moyens inter-annuels de la Moselle et de ses principaux affluents (Source : Agence de l'eau Rhin-Meuse).....	29
Figure 5: Architecture globale du modèle et modifications par rapport au modèle original....	41
Figure 6: Cycle de l'eau dans ASPECTS.....	44
Figure 7: Interception et évaporation au niveau du feuillage.....	46
Figure 8: Discrétisation des flux.....	50
Figure 9: Domaine de validité des formules de Saxton.....	50
Figure 10: Couche limite d'évaporation du sol.....	53
Figure 11: Schéma général du cycle du carbone dans le modèle ASPECTS.....	59
Figure 12: Humification et Minéralisation.....	69
Figure 13: Discrétisation de la circulation du CO ₂	72
Figure 14: Schéma général du cycle de l'azote dans ASPECTS.....	74
Figure 15: Humification et minéralisation pour l'azote.....	79
Figure 16: Agencement des modèles ASPECTS et WiTCh.....	84
Figure 17: Bilan effectué par WiTCh pour chaque élément et chaque couche de sol.....	85
Figure 18: Discrétisation des flux d'eau.....	87
Figure 19: Procédure d'ajustement du pH du modèle de végétation.....	108
Figure 20: pH des couches de sol avant et après la procédure d'ajustement pour le site de Senone.....	108
Figure 21: Débit et évaporation totale calculée par le modèle en fonction du LAImax pour Cornimont en 2004 avec des épicéas.....	110
Figure 22: Les différentes composantes de l'évaporation calculées par le modèle à Cornimont en 2004 avec des épicéas.....	111
Figure 23: Influence de l'épaisseur de la couche limite du sol (z ₀) sur le débit et l'évaporation calculés par le modèle à Cornimont pour 2004 avec des épicéas.....	113
Figure 24: Variations des différentes composantes de l'évaporation calculées par le modèle en fonction de l'épaisseur de la couche limite à Cornimont en 2004 pour des épicéas.....	115
Figure 25: Débits journaliers mesurés pour la Basse des Escaliers et calculés par le modèle.....	116
Figure 26: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec un sol normal.....	118
Figure 27: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec une couche de sol imperméable.....	119
Figure 28: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec une couche de sol moins perméable.....	119
Figure 29: teneur en eau des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Senone.....	121
Figure 30: teneur en eau des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Senone.....	121
Figure 31: Infiltration, ruissellement et prélèvement par les racines de l'eau dans le sol calculé par le Modèle pour Senone avec des hêtres.....	122
Figure 32: Infiltration, ruissellement et prélèvement par les racines de l'eau dans le sol calculé par le Modèle pour Senone avec des épicéas.....	122
Figure 33: Teneur en eau du sol moyenne, minimale et maximale pour Cornimont.....	123

Figure 34: Flux annuels en eau dans le sol calculé par le Modèle pour Cornimont.....	123
Figure 35: Variations annuelles de la pCO ₂ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Senone avec des épicéas.....	125
Figure 36: Variations annuelles de la pCO ₂ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Senone avec des hêtres.....	125
Figure 37: pCO ₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Senone.....	125
Figure 38: pCO ₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Senone.....	125
Figure 39: Variations annuelles de la pCO ₂ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Cornimont avec des hêtres.....	127
Figure 40: Variations annuelles de la pCO ₂ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Cornimont avec des épicéas.....	127
Figure 41: pCO ₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Cornimont.....	128
Figure 42: pCO ₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Cornimont.....	128
Figure 43: Composition moyenne annuelle calculée pour les différents éléments à Senone pour différentes profondeurs de la base de la couche 7.....	130
Figure 44: Résultats annuels du modèle pour différents sols comparés aux valeurs mesurées sur les deux bassins sur grès près de Senone.....	132
Figure 45: Résultats annuels du modèle pour différents sols comparés aux valeurs mesurées sur les deux bassins sur granites près de Cornimont.....	135
Figure 46: Concentrations moyennes calculées pour différents facteurs de concentrations de SO ₄ dans les pluies.....	137
Figure 47: Comparaison entre les valeurs de pH calculées par le modèle et les mesures effectuées dans la rivière.....	139
Figure 48: pH moyen le long du profil du modèle pour Senone.....	140
Figure 49: Positions des points d'échantillonnage.....	147
Figure 50: Principe de l'analyse isotopique du deutérium par EA-IMRS (d'après A. Brenot 2006).....	157
Figure 51: Mesures de pH le long de la Moselle et à la confluence du Madon de septembre 2005 à Juin 2007.....	162
Figure 52: Valeur de pH obtenue pour le long de la Moselle et à la confluence du Madon, par moyenne mobile sur 5 valeurs.....	165
Figure 53: Mesures de concentration en NO ₃ sur les différents sites par série d'analyse.....	167
Figure 54: Mesures de concentration en Cl et SO ₄ pour le Madon par série d'analyse.....	167
Figure 55: Concentration en Cl et SO ₄ à Pont-Saint-Vincent mesurées et calculées.....	169
Figure 56: concentrations en NO ₃ à Pont-Saint-Vincent mesurées et calculées.....	169
Figure 57: Alignement des concentrations molaires moyennes des quatre sites dans le diagramme des cations.....	174
Figure 58: Répartition des concentrations molaires dans le diagramme Ca/Mg/Na+K.....	175
Figure 59: Composition chimique de la Moselle à Epinal et de la nappe alluviale et de la nappe des grès du trias inférieur dans le diagramme Ca/Mg/Na+K.....	177
Figure 60: Différence de débit moyens mensuels de la Moselle entre les stations de Pulligny et Epinal.....	183
Figure 61: Comparaison entre les débits mesurés et ceux calculés à partir des concentrations de différents éléments.....	186
Figure 62: Erreur relative du calcul du débit pour Ca.....	187
Figure 63: Modèle de réacteur traversé par un flux.....	200
Figure 64: Concentrations en K et Na en fonction du débit.....	202

Figure 65: Concentrations en Mg et Ca en fonction du débit.....	203
Figure 66: Concentration en Cl en fonction du débit.....	204
Figure 67: Modèle à deux couches permettant d'expliquer les variations de concentrations en fonction du débit.....	207
Figure 68: Concentrations en Al dans l'eau de la rivière en fonction du débit.....	209
Figure 69: Concentrations en Al dans l'eau de la rivière en fonction du pH.....	210
Figure 70: Concentration en Si en fonction du débit.....	212
Figure 71: Variations de la concentration en Si dans l'eau de la rivière en fonction du temps	213
Figure 72: Variations des concentrations en NO ₃ dans la Moselle en fonction du débit.....	215
Figure 73: Variation des concentration en NO ₃ dans la Moselle au cours du temps.....	216
Figure 74: Amortissement du signal saisonnier en D dans les différents réservoir du sol (d'après Brenot 2006).....	218
Figure 75: a) Mesures de dD dans les pluies à Mirecourt pour la période 2007-2009.	219
Figure 76: Mesures de δD dans l'eau de la Moselle et du Madon en fonction du temps.....	221
Figure 77: Comparaison entre les valeurs de dD du Madon, et celles calculées pour le plateau lorrain entre Epinal et Messein (moyenne sur 9 valeurs).....	223
Figure 78: Variations du δD au cours du temps comparé au débits spécifiques.....	225
Figure 79: Précipitation et températures minimales et maximales mensuelles à Gérardmer (Vosges) sur la période d'échantillonnage.....	226

Index des illustrations

Photo 1: La passerelle des sables vue de l'amont.....	155
Photo 2: Le déversoir de la retenue d'eau à Messein.....	156
Photo 3: La passerelle à Pont-Saint-Vincent, vue de l'aval.....	157
Photo 4: Le pont de Maron vu de l'aval.....	158

Introduction

Introduction

La Moselle, affluent important du Rhin et source d'approvisionnement en eau de l'agglomération nancéienne, représente à la fois un enjeu stratégique et écologique. La rivière fait depuis plusieurs années l'objet d'une étude pluridisciplinaire dans le cadre de la Zone Atelier Moselle (ZAM), dont l'objectif est la compréhension des processus qui déterminent la qualité de l'eau.

Différentes études à la fois hydrologiques (Frécault 1972, Frécault 1983, DIREN 2008), chimiques (Dadi 1991, Tardif 1998) et isotopiques (Brenot 2007), ont été réalisées afin de mesurer, comprendre et prédire son débit, sa composition chimique et l'origine des éléments qu'elle transporte. Ces études ont notamment montré que la composition chimique de la rivière et ses variations saisonnières sont le résultat de facteurs naturels et anthropiques. Le climat, la végétation, la roche, les dépôts apportés par le vent et les activités humaines interagissent avec l'eau des sols et des aquifères selon des processus complexes. A l'aide de bilans hydrologiques et de traceurs chimiques et isotopiques il est possible d'estimer l'altération globale du bassin versant (Tardif 1998) et de séparer les différentes sources qui contribuent à la composition finale de la rivière (Brenot 2007). Cependant, pour aller plus avant dans la compréhension des phénomènes naturels et pouvoir prédire leur évolution sous l'influence de changements climatiques ou de nouvelles pratiques agricoles, il est nécessaire d'intégrer les différents facteurs et les différents processus mis en évidence dans un même modèle synthétique.

Compte tenu des nombreuses interactions entre les différentes composantes, végétales, chimiques et hydrologiques qui déterminent la composition de l'eau et la grande quantité de variables entrant en jeu, il n'est pas possible de prédire par une loi simple la réponse de l'écosystème, des nappes souterraines et au final de la rivière à une modification de l'environnement. Reproduire la composition de la rivière à différentes échelles à partir d'un

ensemble de données climatiques, géologiques et de végétation constitue un problème écologique complexe dont la solution passe nécessairement par une résolution numérique. La création d'un tel modèle numérique représente en soit un défi scientifique et technique. Scientifique tout d'abord, car cela implique de confronter et regrouper des modèles correspondant à différents niveaux, végétation, sol, roche ou aquifère, et à différentes échelles, la feuille, la plante, le bassin versant d'un ruisseau ou le bassin amont de la Moselle, qui ont été développés indépendamment les uns des autres. Technique ensuite, car cela nécessite de résoudre un système d'équations interdépendantes ayant des temps et distances caractéristiques très différents de façon à obtenir une solution stable et sans bruit numérique.

On peut décomposer le modèle en deux grands éléments : d'une part le comportement de la végétation et son influence sur le cycle de l'eau et l'infiltration, d'autre part l'évolution de la composition chimique de cette eau. Il existe différents modèles pour répondre à chacun de ces éléments à différentes échelles. Le cycle du carbone et la croissance de la végétation ont été reproduits pour de petits bassins versants par des modèles mettant l'accent sur les processus et la production de carbone végétal. Citons Forest v5.1 (Schwalm et al. 2004) qui se concentre sur la production de bois et ne fait pas le bilan en eau et ASPECTS (Rasse et al 2001) qui inclut un modèle de sol et les cycles de l'eau et de l'azote. Parallèlement des modèles ont été développés à l'échelle de très grands bassins ou de continents en utilisant des paramètres globaux pour l'évaporation, l'albédo et la production de carbone comme ALBIOC (C. Roelandt (2001). Les modèles CARAIB (Warnant et al. 1994, Nemry et al. 1996 et Hubert et al 1998) et LPJ (Sitch et al 2003) incluent de plus différentes couches de végétation et une compétition entre les espèces afin de reproduire des cartes de végétation. Ces deux derniers modèles incluent un modèle de sol dans lequel l'eau s'infiltré selon des fonctions de transfert. Le modèle CRARAIB comporte une couche, le modèle LPJ en comporte deux. Tous ces

modèles incluent le même genre de modèle de photosynthèse tiré des équations de Farquhar (Farquhar 1989).

L'infiltration de l'eau dans le sol et sa composition ont également fait l'objet de différents modèles. A l'échelle du sol et de petits bassins versants, le modèle SAFE (Jönsson 1995) prédit le pH, les concentrations moyennes en Ca, Mg et K et le taux d'altération. D'autres se concentrent sur un élément comme le modèle SWAT-N (Pohler 2006) qui s'intéresse au cycle de l'azote dans le sol ou le modèle de transport MIN3P (Gérard et al 2004) qui a été utilisé en conjonction avec le modèle d'infiltration ROSSETTA (Schaap et al 2001) pour calculer la dissolution des silicates. A plus grande échelle le modèle conceptuel LASCAM (Viney et al 2000) s'intéresse à la fixation et à la mobilisation de l'azote et du phosphore sur de grands bassins versants. Enfin le modèle WiTCh (Goddéris et al 2006) calcule la dissolution des minéraux du sol et les concentrations correspondantes dans les eaux du sol et de la rivière. Ce dernier modèle a été utilisé à l'échelle des petits bassins, couplé avec le modèle de végétation ASPECTS sur le site du Strengbach (Goddéris et al 2005), et à l'échelle de très grands bassins en Amazonie (Roeland et al 2006) avec le modèle de végétation LPJ.

La Moselle pose cependant un problème nouveau : elle se situe à une échelle intermédiaire entre les petits bassins mono-lithologie sur lesquels peuvent fonctionner les modèles mécanistes comme ASPECTS, et les très grands bassins sur lesquels les phénomènes sont suffisamment moyennés pour utiliser des modèles comme CARAIB ou LPJ. Deux approches sont donc possibles avec leurs avantages et leurs défauts : aller des petits bassins vers le bassin moyen (« upscaling »), ou aller des grands bassins vers une zone plus restreinte (« downscaling »). La première approche nécessite de généraliser les résultats obtenus sur de petites zones ou de juxtaposer un grand nombre de cellules. Elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de profondes modifications des hypothèses faites pour les petits bassins. Son défaut

est que cela implique des temps de calculs beaucoup plus longs et nécessite une grande quantité de données ainsi que l'adjonction d'un modèle hydrologique plus complet. La seconde approche nécessite une grille de terrain fine et des hypothèses sur la circulation de l'eau d'une cellule à l'autre. Il présente l'avantage de ne pas nécessiter plus de temps de calcul ou de modifications trop importantes du code de calcul. En revanche il lui faut des données très précises et bien réparties sur la zone. C'est la première approche qui a été choisie ici : reprendre la combinaison des modèles ASPECTS et WiTCh utilisée sur le Strengbach et l'utiliser sur différents sites représentatifs puis combiner ces résultats pour avoir un signal global que l'on pourrait valider avec des mesures de concentration dans la rivière.

Ce mémoire s'articule en trois parties : la première est une présentation rapide du cadre géographique et géologique du bassin supérieur de la Moselle. La deuxième correspond à l'étude du modèle, sa description et sa mise en œuvre sur deux sites dans les Vosges. La troisième est la constitution d'un jeu de données régulières sur la Moselle et le Madon nécessaire à la calibration et à la validation d'un modèle à l'échelle de tout le bassin. Les difficultés soulevées par l'adaptation du modèle local ont hélas empêché la réalisation d'un dernier volet qui aurait dû être la généralisation des modèles locaux. La partie modélisation comprend une description complète des modèles ASPECTS et WiTCh ainsi que des modifications qui y ont été apportées afin d'arriver à reproduire les concentrations observées, puis une mise en œuvre du modèle sur deux sites l'un sur grès, l'autre sur granite, pour lesquels on disposait d'une quantité importante de données et enfin une discussion des résultats obtenus. La partie analyses présente les sites de mesures choisis pour être représentatifs de la rivière, les méthodes d'analyse utilisées et les résultats obtenus. Ces résultats incluent des mesures de pH, les concentrations en ions majeurs et la composition isotopique de l'eau. A partir de ces résultats il est possible de proposer un modèle de réponse

chimique du bassin à la crue, une répartition entre différentes sources et une estimation de l'érosion chimique sur le plateau lorrain. Enfin, les analyses en deutérium permettent d'estimer l'importance de la fonte des neiges dans la crue de printemps. Les implications de ces résultats pour le modèle sont ensuite discutées.

Cadre géographique et géologique

1 Le Bassin versant amont de la Moselle

1.1 Situation géographique et réseau hydrographique

La Moselle prend sa source dans les Vosges (France), à une altitude de 1226 m, près du col de Bussang, et rejoint le Rhin à Coblenche en Allemagne. La Moselle est, de par son importance, le deuxième affluent du Rhin (débit de 305 m³/s à Coblenche; Frécaut 1983). Elle s'écoule sur près de 550 km. Son bassin couvre une superficie totale de 28 231 km² du Nord-Est de la France à l'Ouest de l'Allemagne (Dadi 1991). Elle traverse les départements des Vosges, de Meurthe-et-Moselle et Moselle avant de servir de frontière entre le Luxembourg et l'Allemagne et finalement rejoindre le Rhin.

La région étudiée dans ce travail se limite à la partie amont du bassin versant, entre la source de la Moselle et la Ville de Pont-Saint-Vincent, 150 km en aval (figure 1). Ce bassin s'étend sur une superficie de 3080 km² (Brenot 2006). Les principaux affluents de la Moselle sur cette zone sont, d'amont en aval, la Moselotte, la Vologne, le Durbion, l'Euron et enfin le Madon.

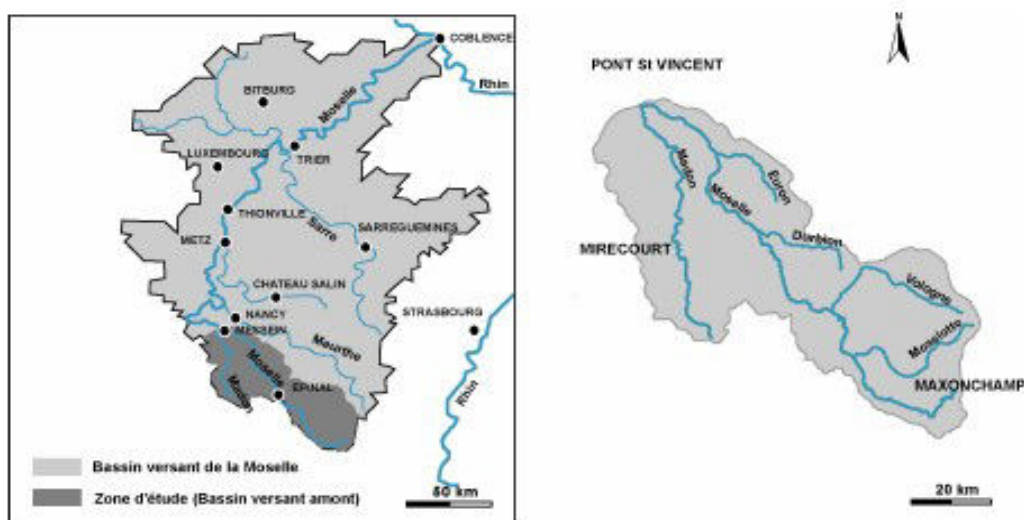


Figure 1: Situation de la zone d'étude dans le bassin de la Moselle

1.2 Cadre géologique

Comme le montre la figure 2, la lithologie est contrastée sur le bassin. Trois zones majeures peuvent être distinguées d'amont en aval : les Vosges cristallines et cristallophyliennes, les Vosges gréseuses et le plateau lorrain. Ces zones se distinguent par des critères morphostructuraux, différents types de sols et de végétation ainsi que des lithologies et des comportements hydrologiques contrastés. Tous ces paramètres sont importants pour l'érosion chimique des roches et chaque combinaison [lithologie/sol/végétation/climat] constitue un élément distinct à simuler. Cependant ces critères ne sont pas indépendants les uns des autres. Le sol est formé par l'interaction du climat et de la roche mère. De même le développement de la végétation dépend du climat et du sol, donc de la roche mère. Ainsi les deux principaux facteurs sont la géologie et le climat. Les différentes compositions des roches sont un des facteurs les plus importants à prendre en compte pour expliquer la composition des nappes et des rivières.

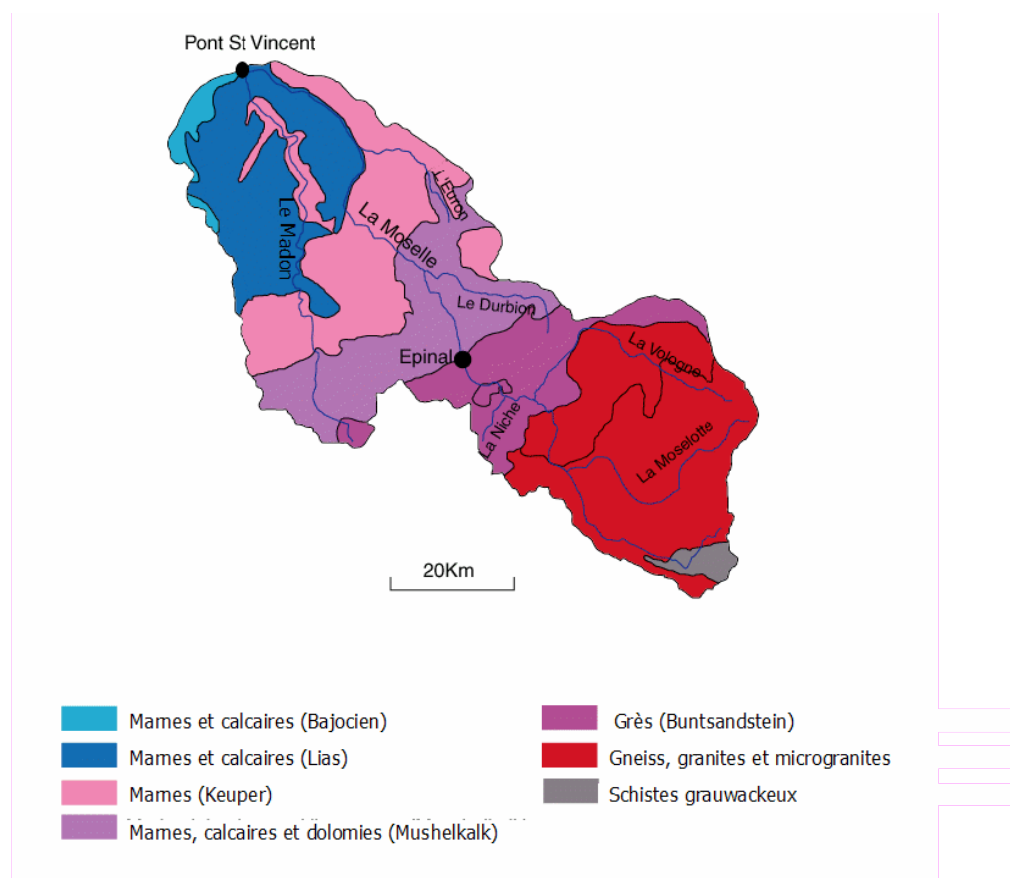


Figure 2: Schéma structural du bassin amont de la Moselle.

1.2.1 Les Vosges cristallines

En amont, les Vosges cristallines se caractérisent par des dénivelés importants à une altitude moyenne de 665 m.

La Moselle s'écoule sur des formations cristallines et cristallophyliennes : granites, schistes grauwackeux et gneiss granitiques. Ces formations sont constituées d'un système complexe de gneiss et de granites hercyniens à tendance syénitique et dioritiques (Jung, 1927 ; Gagny, 1959 ; Eller, 1961 ; La Roche, 1964 ; Hameurt, 1967 ; Dadi, 1991).

Au Nord-Ouest de Maxonchamp en tête du bassin, on trouve des granulites, des leptinites à grenat et à biotite et des gneiss. Au Sud et à l'Est de Maxonchamp dominent les granites, présentant une grande variété minéralogique, compilée par Stussi (1995). On distingue notamment les granites d'Epinal (à deux micas, alcalin), de Remiremont (saccharoïde, à deux micas, sub-alcalin), des Crêtes (porphyroïde à biotite et actinote), du Ventron (à deux micas, alcalin), du Tholy (porphyroïde, à biotite, sub-alcalin), du Bramont (porphyroïde, à biotite, alcalin) et le granite fondamental (à biotite et actinote, calco-alcalin).

Près de la source de la Moselle, sont présents également des schistes grauwackeux et des déjections volcaniques (Dadi, 1991). La majeure partie de ces granites a été prise en compte dans l'analyse SIG (Système d'Information Géographique) réalisée par T. Nédeltcheva (2005) sur la partie méridionale des Vosges. Cette étude aboutit à la définition de trois types principaux de formations silicates à partir de la composition chimique et des abondances minéralogiques de ces roches :

- Type I : Granites à feldspaths potassiques, muscovites et biotites. Ce type correspond à des faciès granitiques variés : Valtin/Brézouard, Thiefosse/Gerardmer et Remiremont. Ces granites sont riches en SiO₂ (72,5%), K₂O (5,2%) et CaO (0,8%) et appauvris en MgO (0,6%).
- Type II : Granites à plagioclases et à muscovites et dont le principal minéral ferromagnésien est la biotite. Ce type comprend les lithologies du granite du Bramont et du Ventron. Comparés à ceux du type I, ces granites sont moins riches en SiO₂ (70,9%) et K₂O (4,8%) mais présentent des teneurs en CaO (1,2%), MgO (0,8%) et Na₂O (3,7%) plus élevées.
- Type III : Granites à biotites et hornblendes. Ce type décrit les granites de Oderen, de la Schlucht, du Lac vert, du Lac blanc, des Crêtes et des Ballons. Leur composition est marquée par des teneurs faibles en SiO₂ (66-69%) et des teneurs en CaO (2,1%), MgO (2,4%) et K₂O (>5%) plus élevées.

Ces formations présentent une perméabilité de fissures assez faible dans l'ensemble. Les nappes sont superficielles, peu étendues et souvent limitées aux moraines quaternaires et aux arènes granitiques. Les transferts d'eau à la Moselle se font essentiellement par ruissellement (Dadi, 1991).

1.2.2 Les Vosges gréseuses

Cette formation s'étend de Remiremont à Epinal et ceinture la montagne par l'Ouest. Le relief s'adoucit du Sud-Est au Nord-Ouest. Les sols sont acides et la végétation surtout forestière. Cependant, les sols sont utilisés par endroit pour l'agriculture et l'élevage.

Du point de vue lithologique, cette zone est constituée de conglomérats et grès vosgiens du Permien supérieur et du Trias inférieur (Buntsandstein) d'une puissance de 80 à 100 m.

Le grès Vosgien, de couleur rouge à brun, se distingue par la présence de grains de quartz grossier et l'absence de plagioclases. Ce grès est très riche en SiO_2 (93%) et appauvri en K_2O (2%), CaO (0.37%) et Na_2O (0.1%) (Perriaux, 1961).

Le conglomérat principal est souvent associé au grès vosgien car il est tout aussi pauvre en minéraux. Le ciment est un grès en tous points semblable au grès vosgien sous-jacent. Les galets sont de trois types : galets de quartzite rose, de quartz blanc et de lydienne mais ces derniers sont peu abondants (Nedeltcheva, 2005)

Les couches de grès intermédiaire conservent une certaine grossièreté du grain, mais sont plus riches en orthose ($\text{K}_2\text{O} = 3\%$). Les plagioclases restent très rares.

Le grès de Senone est formé d'une alternance de lits d'argile et de bancs sableux où subsistent de nombreux nodules dolomitiques. On y trouve des feldspaths potassiques ($\text{K}_2\text{O} = 5\%$) et de la muscovite ($\text{MgO} = 1\%$).

On peut distinguer trois types de bassins sur grès selon leur composition chimique et la position du substrat riche dans le bassin (Nédeltcheva 2005) :

- Type I : Bassins versants situés entièrement sur grès Vosgien et conglomérat
- Type II : Bassins versants dont la partie amont est composée du grès intermédiaire, et dont la partie aval est composée du grès Vosgien et du conglomérat.
- Type III : Bassins versants dont la partie amont est composée du conglomérat et/ou du grès Vosgien, et dont la partie aval est composée de grès de Senone.

Très perméables, ces formations constituent le principal aquifère du bassin d'étude. Le réseau hydrographique y est assez peu développé. Les apports d'eau à la Moselle se font ici majoritairement par infiltration.

1.2.3 Le plateau lorrain

Le passage d'Épinal marque le début du plateau lorrain qui constitue le bord Est du bassin parisien. On observe un changement dans la lithologie : aux grès du Buntsandstein succèdent des formations carbonatées et évaporitiques. On distingue successivement (Kattan, 1989) :

- les marnes, calcaires et dolomies du Trias Moyen (Muschelkalk)
- les argiles et marnes gypsifères et salifères du Trias Supérieur (Keuper)
- les calcaires et marnes du Jurassique Inférieur (Lias)
- les calcaires massifs du Jurassique Moyen (Dogger)

Le Muschelkalk supérieur est essentiellement calcaire mais accessoirement dolomitique (Dolomie de Vittel au sommet de la formation). Le Keuper du plateau lorrain est constitué d'une épaisse et monotone série de marnes à évaporites correspondant aux formations lithostratigraphiques des Marnes irisées inférieures (Keuper inférieur) ; Grès à roseaux, Marnes bariolées et Dolomie de Beaumont (Keuper moyen) ; Marnes de Chanville et Marnes irisées supérieures (Keuper supérieur). Le bassin versant amont de la Moselle se trouve en dehors du bassin salifère du Keuper de la région Nancy-Lunéville-Tonnoy.

Les Marnes irisées inférieures sont constituées d'un puissant massif marneux et gypseux plus ou moins dolomitique qui peut atteindre 100 m d'épaisseur. La Dolomie de Beaumont présente la plupart des caractéristiques des dolomies sédimentaires syngénétiques à la sédimentation. A la base du Keuper supérieur les Marnes de Chanville présentent des horizons gypsifères et anhydritiques.

Les Marnes irisées supérieures sont constituées d'une succession de marnes plus ou moins argileuses ou dolomitiques, interrompue par des bancs minces ou plaquettes de dolomies marneuses. Le sommet de cette formation est constitué de la Dolomie supérieure, calcaire dolomitique ou dolomie franche.

Les formations marno-calcaires de perméabilités variables constituent des aquifères de faible volume par rapport aux grès. Les transferts d'eau à la Moselle se font ici par ruissellement et infiltration mais sont relativement peu importants compte tenu des faibles dénivellations (Dadi, 1991).

1.3 Climat et hydrologie

Après la lithologie, le cycle de l'eau est un autre facteur majeur pour l'altération chimique des roches. Température, précipitations, ruissellement et infiltration ont tous une influence importante sur les compositions des rivières, et leurs bilans chimiques. Une des difficultés de la simulation consiste à rendre compte simplement de ces phénomènes complexes.

1.3.1 Répartition des précipitations

Comme le montre la figure 3, les précipitations sont très inégalement réparties sur le bassin. Elles sont en effet près de deux fois plus importantes dans les Vosges à Rupt-sur-Moselle ou La Bresse qu'elles ne le sont sur le plateau Lorrain comme on peut le mesurer à Mirecourt ou Bayon. Epinal, au pied des montagnes, connaît des précipitations très proches de celles du plateau lorrain.

On peut cependant remarquer que les mesures varient peu entre les différentes stations des Vosges (Rupt, La Bresse, Remiremont, Gérardmer) et entre les différentes stations du plateau lorrain (Mirecourt, Bayon, Epinal). La différence entre ces deux groupes est attribuable aux pluies orographiques, les vents dominants venant de l'ouest pour aller buter sur le flanc des Vosges qui alimente la Moselle.

Les températures et l'ensoleillement en revanche varient plus fortement dans les Vosges à cause de dénivelés entre les stations, ce qui complique le calcul d'une évapotranspiration moyenne. De plus les températures minimales étant négatives pendant les mois d'hiver, le contraste entre les sommets est encore accentué par le nombre de jour de neige par an.

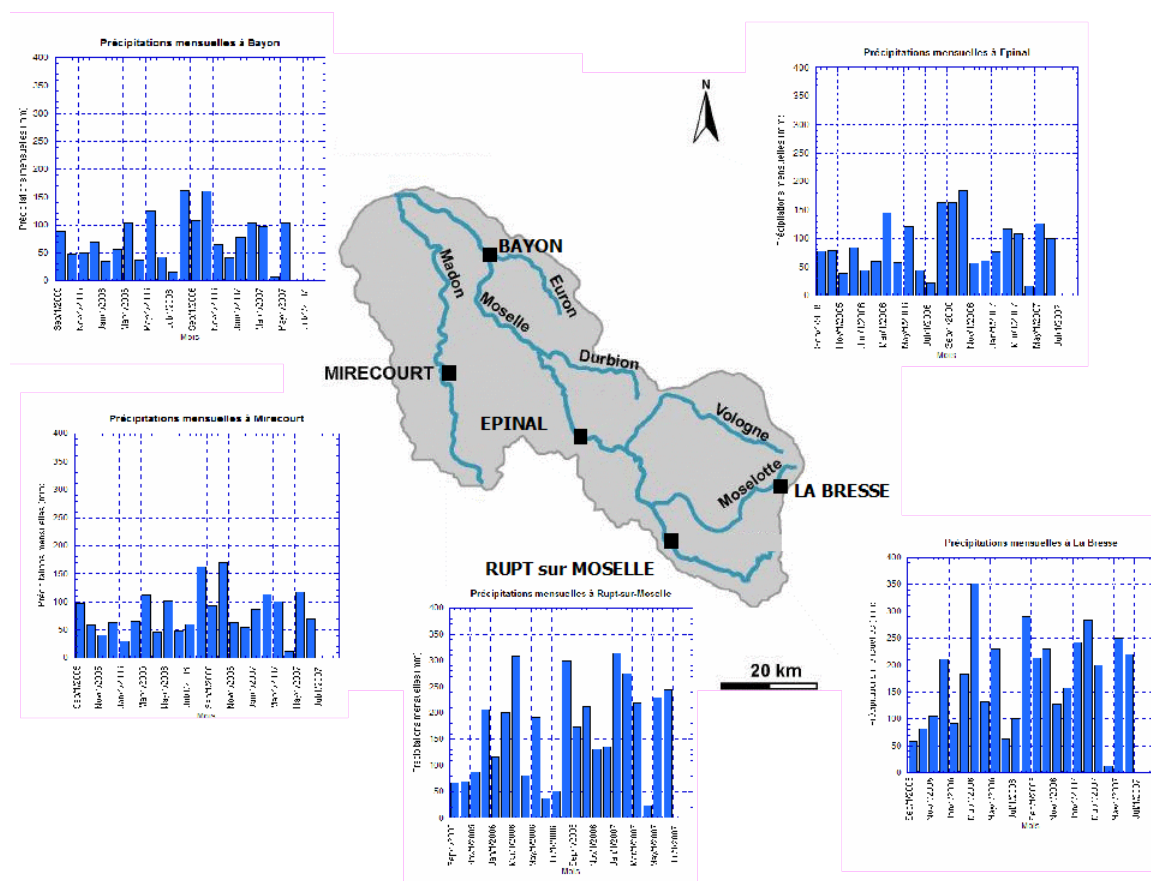


Figure 3: Précipitations mensuelles mesurées de septembre 2005 à juin 2007 par différentes stations météo-France du bassin amont de la Moselle.

1.3.2 Régime hydrologique de la Moselle

Comme la majorité des bassins fluviaux de l'Europe occidentale, le régime de la Moselle est de type pluvial océanique (Frécaut, 1972). Les débits de la Moselle et du Madon sont mesurés en continu par des stations automatiques, gérées par la DIREN (2005- 2007). Les débits moyens pluriannuels calculés sur plusieurs décennies sont reportés sur la figure 4 (Agence de l'eau Rhin-Meuse, moyennes pluriannuelles 1971-1990). Le débit moyen de la Moselle augmente considérablement d'amont en aval. Le débit spécifique de la Moselle (débit rapporté à la surface drainée par la rivière) est élevé dans le massif Vosgien et plus modeste sur le plateau lorrain. Le débit moyen à Epinal représente déjà près de 70% du débit de la Moselle à Pont-Saint-Vincent.

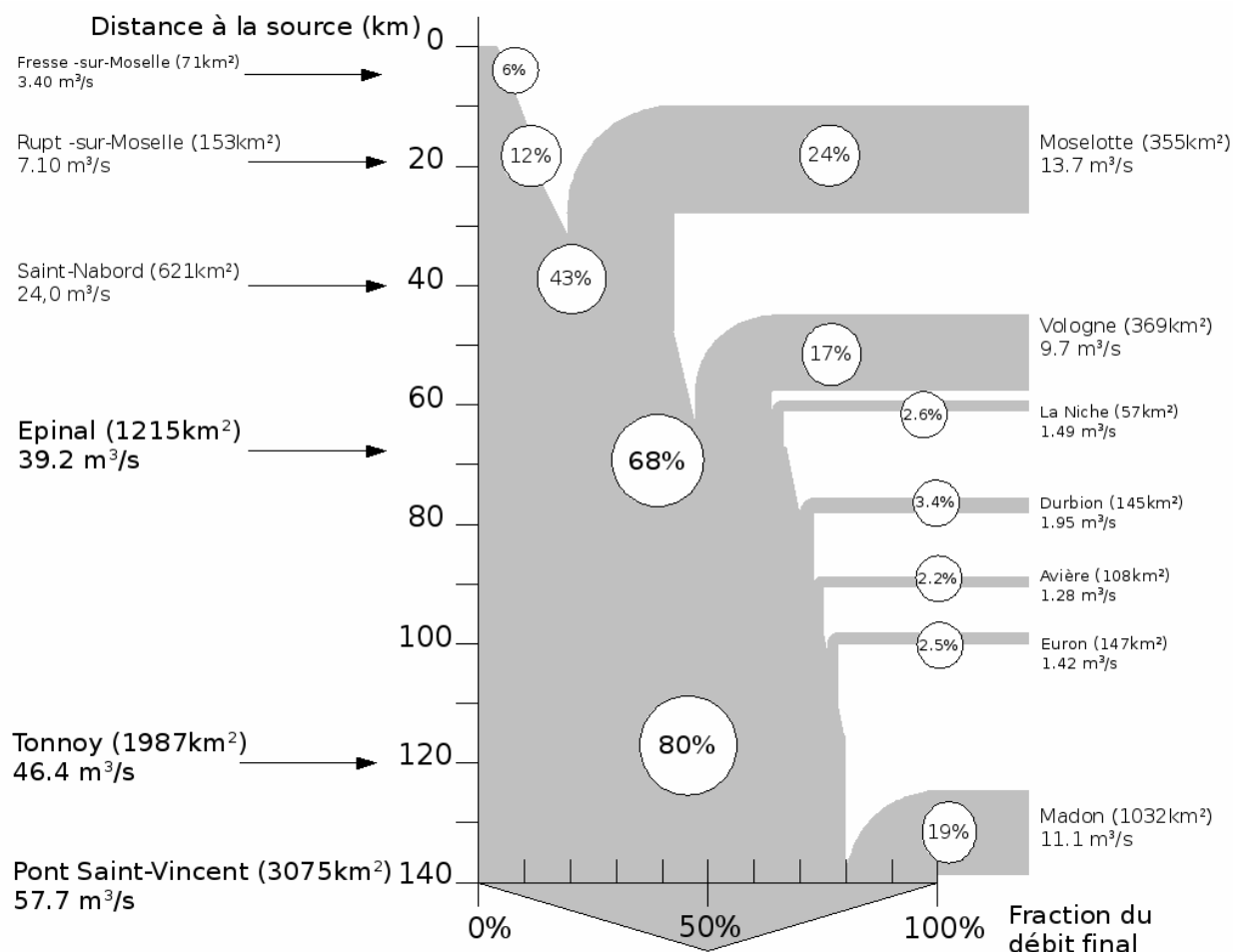


Figure 4: Débits moyens inter-annuels de la Moselle et de ses principaux affluents (Source : Agence de l'eau Rhin-Meuse).

Les mesures de la DIREN (2005-2007) permettent d'établir les variations saisonnières des débits de la Moselle. La partie amont de la Moselle est dominée par un régime pluvio-nival, tandis que la partie aval correspond plus à un régime pluvio-évaporal.

1.3.3 Les aquifères

Le principal aquifère sur le bassin se trouve dans les grès qui affleurent en amont d'Épinal. Les Grès du Trias Inférieur (GTI) présentent une importante perméabilité de pores et de fissures, et constituent un réservoir aquifère d'intérêt économique régional (ZAM, 2001). Cette nappe est libre entre la confluence de la Moselle et la Moselotte et Épinal où elle est potentiellement en relation avec le réseau hydrographique.

Sur le plateau lorrain, les nappes aquifères sont de tailles plus modestes, dans les calcaires fissurés et plus ou moins karstifiés. Elles forment généralement des réservoirs d'eau peu étendus, discontinus et à surface libre.

1.4 Les sols et la végétation

L'interaction de la lithologie et du climat permet l'évolution de systèmes complexes de sol et de végétation. Ceux-ci contrôlent à la fois l'hydrologie par l'intermédiaire de l'évaporation et de l'infiltration, et la composition des eaux du sol par stockage et échange de certains éléments majeurs.

1.4.1 Dans les Vosges

Dans le massif vosgien la végétation est caractérisée par un étagement altitudinal classique, à différents grands types climatiques forestiers successifs. Trois grands étages bioclimatiques sont distingués (Nedeltcheva, 2005) :

- L'étage collinéen : depuis le bas du massif jusqu'à 600m d'altitude environ. C'est le domaine des hêtraies et chênaies;
- L'étage montagnard : de 600 à 1100m. Il est essentiellement occupé par de la sapinière hêtraie ou de la pessière plantée. Cependant, pour des raisons économiques, des sapinières purement productives ont été aménagées. Sur certains versants chauds, le pin (*Pinus sylvestris*) remplace parfois le sapin (*Abies alba*). L'épicéa (*Picea abies*) a été largement introduit dans la région par des reboisements depuis un siècle.
- L'étage subalpin commence par la hêtraie à érables et se termine par des landes et des pelouses. Cet étage se rencontre sur des substrats granitiques. La strate herbacée est formée par une flore acidophile.

Les peuplements résineux se trouvent sur les grès et les granites du Nord, tandis que les forêts mélangées sont situées principalement à l'Est et au Sud-Est du massif. Certaines zones

largement déboisées dans la partie Nord du massif résultent des problèmes de santé des forêts observés depuis 1985 (Thomas et al. 2002). Néanmoins, la proportion de surfaces déboisées dans ce secteur du massif reste modérée. Dans la partie Sud du massif, les surfaces déboisées sont occupées par des pâturages et leur proportion augmente avec l'altitude.

Les tourbières sont recensées surtout dans la partie granitique, plus humide. Les substances riches en argiles et en minéraux altérables orientent la pédogenèse vers la brunification. C'est le cas des granites calco-alcalins, des gneiss et des grès intermédiaires. Au contraire, les roches très acides à altération grossière et filtrante, pauvres en argile et en fer favorisent la podzolisation. C'est ce qui se produit fréquemment sur les grès Vosgiens, les conglomérats et les granites tardifs.

1.4.2 Le plateau lorrain

Sur le plateau lorrain les surfaces boisées sont réduites. Cette zone est caractérisée par une agriculture intensive (maïs, blé, colza et orge), et une activité industrielle bien développée autour des grandes villes.

L'occupation des sols sur le sous-bassin du Madon est bien documentée par l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Mirecourt. Les cultures y occupent 32.4% de la surface du bassin versant dont 25.90% de céréales, maïs et colza. (Brenot, 2005).

Les sols sur les calcaires-marneux sont des sols bruns calcaires ou bruns calcifiques et sont fréquemment associés à des sols bruns à mull et à des sols bruns lessivés sur les limons et les argiles qui couvrent les roches carbonatées. Ces sols sont très carbonatés et les réserves en eau peuvent y dépasser 200mm.

Dans les zones humides comportant une nappe temporaire ou permanente, on trouve également des sols argileux ou limoneux. Sur les alluvions anciennes parfois couvertes de limons, on rencontre des sols acides également hydromorphes.

Modélisation

2 Modélisation

2.1 Introduction au modèle

Le cœur de ce projet était la mise en place d'un modèle numérique qui traiterait à la fois des phénomènes biologiques, hydrologiques et chimiques à l'échelle du bassin supérieur de la Moselle. Le passage à un modèle regroupant les trois comprend néanmoins des difficultés. La première est l'écart entre les temps caractéristiques des différents phénomènes. L'activité photosynthétique et la transpiration peuvent en effet varier en l'espace de quelques minutes tandis que le ré-équilibrage des transferts élémentaires dans le milieu poreux et sur le complexe d'échange du sol peut prendre des heures voir des jours. Les besoins des plantes en éléments nutritifs varient en quelques jours selon leur croissance alors que la dissolution des minéraux du sol demande plusieurs années. A ces différences temporelles s'ajoutent des constructions spatiales radicalement différentes entre les modèles biologiques et hydrochimiques. Les modèles biologiques se soucient peu des variations latérales et se concentrent sur la succession verticale des différents horizons de sol et des différentes strates de végétation. Au contraire, les modèles hydro-géochimiques conçus pour simuler des fronts de propagation ou de dissolution attachent une grande importance aux variations latérales de conductivité ou de compositions chimique mais sont moins attentifs aux transferts à très petite échelle dans les premières couches du sol. Ces différences posent à la fois des difficultés conceptuelles et des problèmes de stabilité numérique. Enfin, les trois phénomènes, biologie, cycle de l'eau et géochimie, étant interdépendants, le nombre d'équations reliant les différentes variables devient difficile à gérer.

Plusieurs tentatives ont été effectuées dans le sens de ce modèle complet. Un tel modèle a été produit pour le site du Strengbach, un petit ruisseau Vosgien très bien suivi, en associant le modèle de cycle du carbone ASPECTS (Rasse et al. 2001) au modèle de dissolution minérale WiTCh (Goddéris et al 2006). Le modèle a également été utilisé pour le bassin de l'Amazone

en associant cette fois le modèle de végétation LPJ au modèle WiTCh (Roeland et al 2006) . Néanmoins, entre ces deux échelles, les ruisseaux et les grands fleuves mondiaux, aucun modèle n'a encore pu être proposé. Les échelles intermédiaires sont en effet plus difficiles à traiter car elles ne permettent plus un modèle mono-géologie et mono-végétation, et ne permettent pas encore d'avoir un comportement moyenné sur plusieurs km².

Deux approches étaient possibles : passer d'un modèle de grand bassins continentaux à l'échelle intermédiaire, ou passer d'un modèle de petits bassins versants à un bassin plus grand et plus complexe.

La première approche a pour avantages :

- ✓ de ne pas nécessiter de programmation supplémentaire. il suffirait d'utiliser le même genre de modèle sur grille plus petite et maillée plus finement,
- ✓ de déjà disposer d'outils permettant d'interpoler les données manquantes,
- ✓ d'intégrer directement les résultats sur toute la zone.

Cette approche comporte cependant des désavantages :

- * le problème du changement d'échelle. les approximations qui étaient possibles sur une maille de 1 à plusieurs km² ne sont plus toujours valables sur une maille de 0.25 km² (500mx500m). Le transfert de l'eau à la rivière notamment pose problème : à cette échelle il n'est plus certain qu'un ruisseau draine la maille et de plus, la présence d'une irrégularité géologique comme un faille ou un aquifère de pendage contraire à la pente peut complètement changer la manière dont le sol est drainé. A cela s'ajoutent les incertitudes liées au type de sol et à la végétation qui ne sont plus contre-balançées par l'effet de moyenne dû à la taille de la zone.
- * la nécessité d'avoir déjà un jeu de données très complet et bien réparti sur la zone avant de pouvoir tenter la moindre simulation.

La seconde approche, passer des petits bassins à l'échelle intermédiaire, a pour avantages :

- ✓ d'être utilisable sans avoir de données complètes sur la zone, mais en utilisant à la place des simulations caractéristiques.
- ✓ qu'il est plus facile de passer d'une simulation très précise à un modèle plus approximatif en retirant ou en simplifiant des équations que de faire l'opération inverse.
- ✓ d'avoir la possibilité de faire une simulation pour un point précis où l'on dispose de mesures à comparer aux résultats.

Les défauts de cette approche sont :

- * Le modèle est très lourd en terme de calculs ce qui induit des temps de calculs très longs et l'accumulation de bruit numérique pouvant conduire à l'instabilité du modèle et à des résultats aberrants,
- * Cette complexité est superflue car les résultats seront souvent trop précis pour l'utilisation que l'on veut en faire en tant que comportement caractéristique d'une zone,
- * Ce modèle demande des données extrêmement précises et régulières sur une petite zone.

C'est la deuxième approche qui a été privilégiée ici pour plusieurs raisons. Tout d'abord les données existantes sur le bassin sont regroupées sur de petites zones où elles sont très précises, laissant entre ces points de grandes superficies mal connues. Cela avantage considérablement la mise en place de modèle sur de petites superficies caractéristiques de plus grandes zones. De plus le couple de modèle ASPECTS-WiTCh avait déjà été utilisé sur le Strengbach tandis que le modèle BERNI (LPJ-WiTCh) n'avait pas encore été développé. Le choix qui a été fait était de reprendre le couple ASPECTS-WiTCh et l'appliquer à d'autres petits bassins bien documentés. L'utilisation de ces deux modèles posait cependant quelques difficultés :

- Le modèle original était capable de reproduire les concentrations mesurées dans le sol. Cependant, il s'était révélé incapable de reproduire les concentrations observées dans la rivière. Or c'est justement la concentration de la rivière que l'on cherche à reproduire.
- Le modèle avait été développé et calibré sur un site particulier et extrêmement bien suivi. Utiliser ce modèle sur d'autres sites allait nécessiter un certain nombre d'ajustements et de modifications pour tenir compte des fonctionnements différents d'autres sites dans les Vosges.
- Ses tests de sensibilité avaient révélé qu'il était très sensible à la présence de phases minérales secondaires ne représentant que quelques pour cent des minéraux du sol. Il fallait donc vérifier la sensibilité du modèle à ces petites variations minéralogiques avant de pouvoir en généraliser les résultats sur une plus grande zone.

La première partie de ce chapitre décrit le modèle et les modifications qui y ont été apportées. La deuxième et la troisième présentent ensuite sa mise en œuvre sur 2 sites de lithologies contrastées, l'un sur grès, l'autre sur granite et discutent de la sensibilité des résultats aux données et de la possibilité de généraliser ces résultats.

2.2 Description du Modèle

Le modèle utilisé est celui qui a été utilisé sur le site du Strengbach (Goddéris et al 2004). Il est basé sur deux modèles :

- ASPECTS décrit dans (Rasse et al. 2001) pour le cycle du carbone, (Misson et al. 2001) pour le cycle de l'eau et (Rasse 2002) pour le cycle de l'azote.
- WiTCh dont les principes sont décrits dans (Goddéris et al. 2004).

Le modèle n'a cependant jamais été décrit dans son ensemble. De plus le modèle ASPECTS a été légèrement modifié entre les versions présentées en 2001, 2002 et 2004, et a été modifié de nouveau dans cette étude pour pouvoir rendre compte de phénomènes d'écoulement particuliers. Le modèle WiTCh a également été légèrement adapté par rapport à la version utilisée sur le Strengbach. C'est pourquoi, afin de permettre la compréhension des différents facteurs intervenant dans le modèle et sa sensibilité à certaines incertitudes, ainsi que pour faciliter toute utilisation ultérieure du modèle, ce travail se propose de présenter une synthèse complète des équations et de l'agencement du modèle tel qu'il a été utilisé, ainsi que des schémas illustrant les principes décrits.

Les modifications apportées pour les besoins de cette étude concernent la partie hydrologique du modèle ASPECTS, l'interface entre les modèles ASPECTS et WiTCh ainsi que certaines parties du modèle WiTCh : la gestion du prélèvement par la végétation, les équations d'infiltration de l'eau et la prise en compte de l'azote dans le calcul du pH. Ces modifications et leurs raisons sont décrites dans les sous-parties :

➔ 2.2.2.1.5 Le drainage latéral p.52

Cette modification concerne les deux modèles. Son but est de permettre à l'eau des horizons supérieurs du sol d'être drainée latéralement et plus seulement vers les couches plus profondes. Cela permet de représenter l'écoulement de l'eau dans le sol le long de la pente. Ce drainage dépend de la pente, de la texture et de la teneur en eau des couches.

➔ 2.2.3.1 Transferts liés à l'infiltration de l'eau p.85

Cette modification correspond à celle du modèle de sol et de végétation. Elle permet à la solution de sol d'être envoyée directement à la rivière depuis les horizons supérieurs. Ces transferts sont calculés par le modèle ASPECTS. La possibilité pour l'eau de remonter par capillarité a été également mieux prise en compte.

➔ 2.2.3.2 Échanges avec l'écosystème p.86

Plusieurs essais ont été effectués pour les échanges entre le sol et la végétation. Dans la version finale utilisée sur les sites, la végétation prélève ses nutriments dans le sol selon les productions de bois et de feuilles de la saison. Ce prélèvement est réparti selon le flux passif de prélèvement par les racines.

➔ 2.2.3.5 Calcul de pH et spéciation des éléments. p.91

Cette modification ne concerne en réalité que les calculs saisonniers dans le modèle chimique. Il consiste à utiliser les valeurs d'azote saisonnières calculées par le modèle de végétation en les considérant comme donneurs de protons dans le calcul de l'ANC comme cela est déjà fait pour la pluie dans le modèle original.

2.2.1 Principe général

La description des phénomènes intervenant depuis la pluie jusqu'à l'eau de la rivière est répartie en plusieurs modèles spécialisés intervenant l'un après l'autre. Les trois modèles sont dans l'ordre :

- Le modèle ASPECTS, pour le cycle de l'eau dans la végétation et le sol, le cycle du carbone et celui de l'azote;
- Le modèle WiTCh, pour les équilibres chimiques dans les solutions de sol et la dissolution des minéraux;
- Un modèle hydrologique simple, pour reproduire le mélange des différentes sources et le temps de transfert à la rivière.

Les deux premiers modèles sont mécanistes : ils essaient de reproduire tous les phénomènes pour expliquer les observations, tandis que le modèle hydrique est empirique, il ne résout pas les équations de mécanique des fluides mais essaie seulement de reproduire les observations de débit et de chimie.

L'approche mécaniste présente deux avantages. Elle permet d'une part de vérifier qu'un modèle théorique est bien capable de rendre compte des observations. D'autre part, en détaillant les différents phénomènes entrant en jeu, cette approche permet d'évaluer leur importance respective, et de prédire la réaction du système à un changement des différents paramètres, comme le climat, la végétation ou la teneur en CO₂ de l'atmosphère. Son principal défaut est la complexité des modèles numériques qui induit un temps de calcul important, et nécessite une grande quantité de données. WiTCh et ASPECTS sont des modèles à une seule dimension (verticale) représentant un comportement type sur une zone donnée. Ils décrivent des phénomènes locaux que l'on suppose représentatifs du comportement de toute une partie du bassin versant, mais ne peuvent prendre en compte les variations latérales. On suppose

qu'à l'échelle du bassin versant, les perturbations dues aux hétérogénéités locales sont négligeables par rapport aux variations induites par le climat et la végétation.

Le modèle hydrologique de transfert vient compléter ces deux premiers modèles. Incapable d'expliquer les phénomènes locaux, il permet au contraire de rendre compte du comportement global du bassin versant étudié. C'est par cet intermédiaire que l'on rend compte des variations spatiales des variables et des transferts de fluides horizontaux. C'est une approche plus empirique qui a été privilégiée au détriment d'un modèle d'écoulement 3D à la fois pour permettre un temps de calcul raisonnable pour l'ensemble du modèle et parce qu'il n'existait pas de données assez précises concernant les variations latérales d'épaisseur, de porosité et de perméabilité des sols sur l'ensemble d'un bassin versant.

L'architecture globale du modèle est représentée à la figure 5:

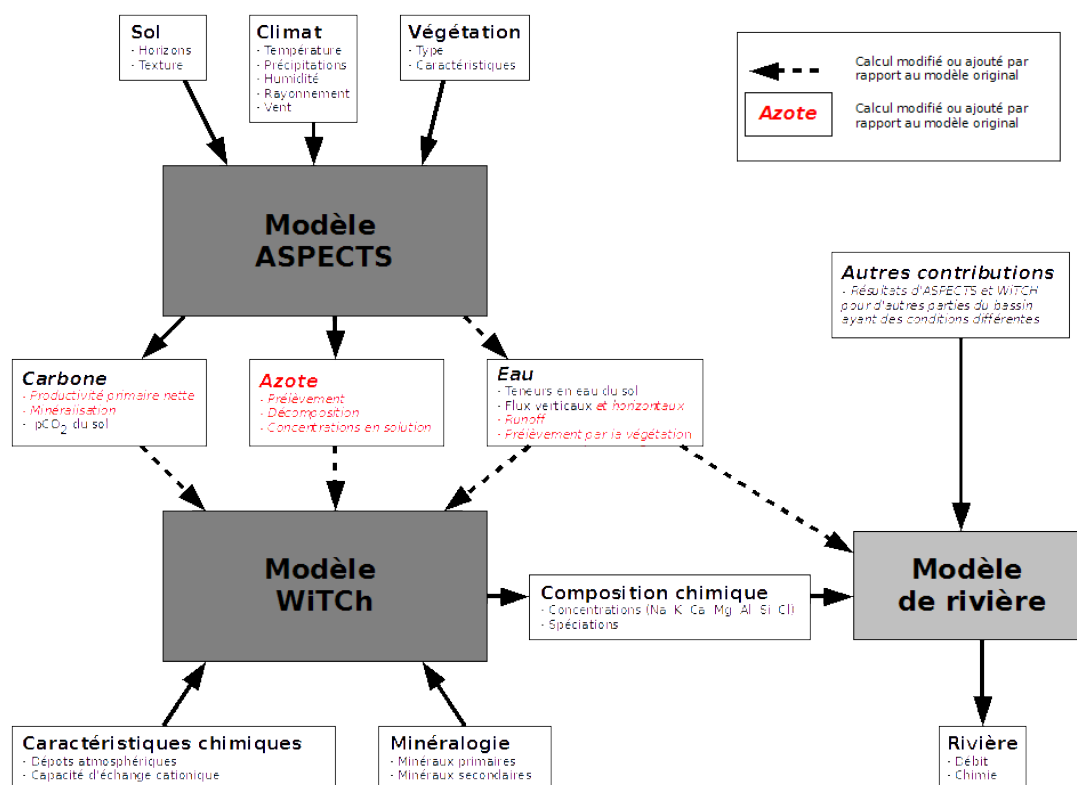


Figure 5: Architecture globale du modèle et modifications par rapport au modèle original

Le modèle ASPECTS effectue une simulation par type de végétation, type de sol et ensemble

climatique. Chaque simulation est totalement indépendante des autres.

Les résultats de chaque simulation sont repris séparément par le modèle d'altération WiTCh. Les deux modèles utilisent la même description en plusieurs couches du sol. Les paramètres transférés d'un modèle à l'autre sont pour chaque couche de sol : la teneur en eau (θ), les flux d'eau verticaux (F), les pertes d'eau par drainage latéral (F_{lat}), le prélèvement d'eau par la végétation (U), la température (T), la pression partielle en CO_2 (pCO_2), la minéralisation de matière organique, les concentrations de NH_4^+ et NO_3^- en solution. Les paramètres globaux transférés d'un modèle à l'autre sont la production primaire nette de la végétation (NPP) et la répartition en production de tissus vitaux (feuilles et racines) et structuraux (bois). Il n'y a pas de rétroaction du modèle WiTCh sur le modèle ASPECTS. On se contente de vérifier que les pH calculés par WiTCh correspondent aux moyennes annuelles utilisées par ASPECTS. Les deux modèles résolvent les systèmes d'équations à des pas de temps différents. Les paramètres transmis d'un modèle à l'autre sont moyennés sur une heure puis interpolés linéairement.

Chaque simulation de WiTCh prédit une composition chimique de l'eau arrivant à la rivière indépendante des autres. Ces différents flux sont mélangés et les équilibres chimiques recalculés selon le modèle hydrologique utilisé. En revanche les différentes solutions de sol calculées n'interagissent pas entre elles. On considère que l'eau perdue par écoulement latéral dans chaque simulation est drainée et transférée directement à la rivière.

Avec le modèle WiTCh comme le modèle ASPECTS, la première chose recherchée est une situation d'équilibre. Elle est obtenue en répétant la même année climatique plusieurs fois de suite jusqu'à un état stationnaire où les variations saisonnières sont identiques d'une année à l'autre. A partir de cet état stationnaire, on introduit des perturbations, sous forme de nouvelles données climatiques, de transfert forcé d'un réservoir à l'autre (tempête ou coupe claire), ou d'introduction d'une source ponctuelle (pollution).

2.2.2 Le modèle ASPECTS

Le modèle ASPECTS (Atmosphere-Soil-Plant Exchange of Carbon in Temperate Sylvae), a été développé initialement pour analyser l'évolution à court terme des échanges de CO_2 au niveau de la végétation et l'évolution à long terme du stockage de carbone par les arbres (Rasse et al; 2001) et prédire l'évolution de la transpiration des forêts dans les années à venir (Misson et al; 2002). Il a été également utilisé pour analyser l'influence des dépôts atmosphériques d'azote sur les racines fines (Rasse 2002). Ce modèle simule la croissance de la végétation en calculant simultanément les bilans de différents réservoirs de carbone, d'eau et d'azote, correspondant aux différentes parties de l'arbre et du sol, à un pas de temps court (de 2 min à 30 min selon les données et le site). Les transferts d'un réservoir à l'autre reposent sur différents modèles de photosynthèse, de croissance, de respiration, de décomposition et d'infiltration. Les conditions initiales peuvent être définies pour un peuplement de n'importe quel âge, l'approche privilégiée étant la croissance complète des peuplements depuis l'état de pousse. Dans ce modèle, les cycles de l'eau et du carbone sont couplés à travers la photosynthèse et les réactions dans le sol. Cependant, le cycle de l'azote peut avoir une rétroaction sur la photosynthèse et le développement des racines fines. Néanmoins, on supposera ici que l'azote est en quantité suffisante dans l'écosystème et cette rétroaction sera ignorée.

Le système d'équations est résolu de manière explicite. Les variations de chaque réservoir sont calculées au temps t et le solveur utilise la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 pour obtenir l'état de chaque réservoir au temps $t+dt$. Le pas de temps (dt) est constant et limité par des contraintes numériques de résolution du système d'équations, notamment au niveau du calcul de la $p\text{CO}_2$ du sol. Afin de limiter le temps de calcul total, la croissance de la végétation est d'abord calculée sans la $p\text{CO}_2$ du sol à un pas de temps plus grand (20 à 30 min) pour les premières années. Le calcul de la $p\text{CO}_2$ n'est effectué que pour les dernières

années avec un pas de temps de 2 à 3 min. Ceci est possible car dans le modèle, la $p\text{CO}_2$ ne rétroagit pas sur les autres variables.

2.2.2.1 Le cycle de l'eau

Le cycle de l'eau est très important dans le modèle car il agit sur de nombreux phénomènes, notamment sur l'activité photosynthétique par l'intermédiaire du stress hydrique et sur le développement racinaire par l'intermédiaire des stress en eau et en aération. L'eau intervient également dans la décomposition de la matière organique, le drainage de l'azote, les calculs de $p\text{CO}_2$ et la température du sol. C'est enfin la circulation d'eau calculée par ASPECTS qui servira à effectuer les bilans de tous les éléments dans le modèle chimique WiTCh.

Le modèle comprend trois réservoirs d'eau : la neige, le sol et la surface des feuilles. L'eau rentre dans le système, par les précipitations. Elle est répartie entre neige et pluie et est en partie interceptée et évaporée au niveau du feuillage. L'eau restante s'infiltre et percole dans le sol puis ressort par l'évapotranspiration, le ruissellement, le drainage latéral et l'infiltration (figure 6).

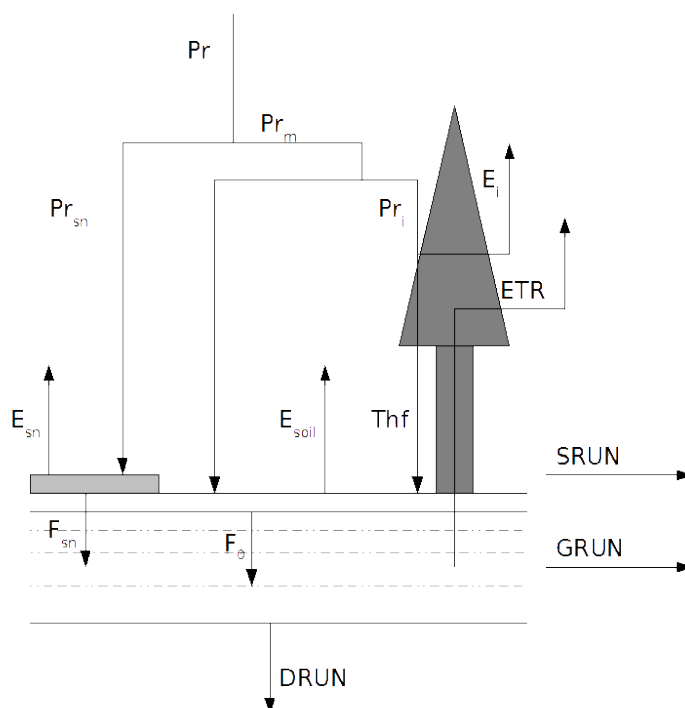


Figure 6: Cycle de l'eau dans ASPECTS

Pr : Précipitations totales

Pr_i : Précipitations interceptées par le feuillage, fonction du LAI

Thf : Précipitations interceptées finissant par atteindre le sol

Pr_{sn} : Précipitations sous forme de neige, fonction de T

Pr_m : Précipitations sous forme de pluie non interceptées

F_0 : infiltration, calculée par une couche limite en haut du sol

F_{sn} : Fonte de la neige

E_{sn} : Sublimation de la neige

E_{soil} : Évaporation de l'eau à la surface du sol

E_i : Évaporation de l'eau interceptée

ETR : Évapotranspiration réelle de la végétation

SRUN : ruissellement (runoff), quand l'infiltration maximale est dépassée

GRUN : drainage latéral, fonction de la pente et de la saturation

DRUN : drainage profond, fonction des conditions limites en bas du sol

2.2.2.1.1 Interception de la pluie

Une fraction de la pluie (Pr) est interceptée par le feuillage avant d'atteindre le sol. Une partie de cette eau interceptée (Pr_i) sera évaporée (E_i), le reste finira par atteindre le sol (Thf). La fraction des précipitations interceptée par la végétation (f_{green}) est une fonction du LAI (Leaf Area Index : la surface du feuillage par surface de sol). Le LAI est diminué d'un facteur représentant le fait que les feuilles ou les aiguilles sont regroupées et non uniformément réparties. Ce facteur est le même que celui utilisé dans le calcul du rayonnement intercepté pour la photosynthèse. Ce facteur est habituellement pris égal à 0.5. Les variations autour de cette valeur sont indiquées par le terme f_{clump} . L'interception est calculée à partir de la probabilité qu'une particule traverse le feuillage décomposé en une superposition de couches élémentaires couvrant chacune une fraction du couvert total.

$$Pr_i = Pr f_{green}$$

$$f_{green} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{0.5 f_{clump} LAI}{n} \right)^n = 1 - e^{-0.5 f_{clump} LAI}$$

L'eau interceptée est stockée temporairement dans un réservoir d'interception qui correspond à la surface du couvert (figure 7).

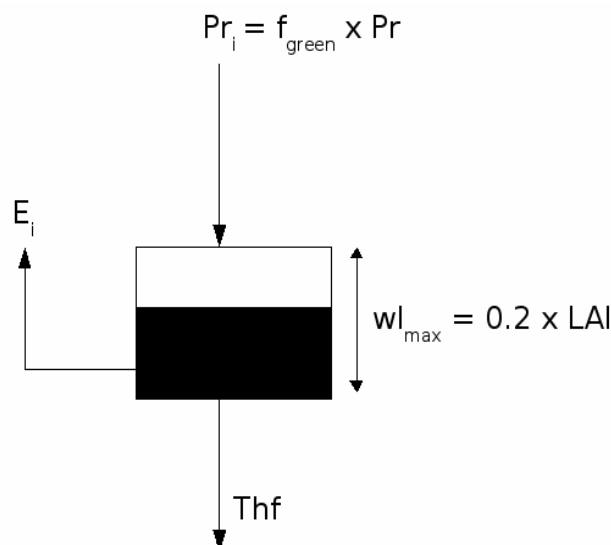


Figure 7: Interception et évaporation au niveau du feuillage

Ce réservoir (wl) doit être complètement rempli pour que de l'eau puisse déborder et atteindre le sol. De plus l'eau de ce réservoir s'évapore en continu. Les facteurs déterminants pour calculer la quantité de l'eau arrivant à passer (Thf) sont le volume maximal de ce réservoir (wl_{max}) et l'évapotranspiration (E_i)

Le volume maximal correspond à une couche de 0.2mm sur l'ensemble de la surface du feuillage :

$$wl_{max} = 0.2 LAI$$

L'évapotranspiration est intégrée sur le pas de temps (de t à $t+dt$).

$$E_i = \int_t^{t+dt} wl(t) \tau_i e^{\left(\frac{1}{\tau_i}\right)} dt \quad \text{avec} \quad \tau_i = \frac{wl_{max}}{PET_c}$$

où (τ_i) est le temps caractéristique d'évaporation et PET_c l'évapotranspiration potentielle calculée pour l'ensemble du couvert par le modèle de photosynthèse.

La quantité qui finit par atteindre le sol est ce qui reste après l'évaporation et le remplissage du réservoir.

$$Thf = Pr_i - E_i - (wl_{max} - wl(t))$$

2.2.2.1.2 La neige

Le bilan du réservoir de neige (sn) est :

$$\frac{d(sn)}{dt} = Pr_{sn} - F_{sn} - E_{sn}$$

avec Pr_{sn} les précipitations sous forme de neige, F_{sn} la fonte des neiges qui va alimenter le sol et E_{sn} la sublimation de la neige.

On suppose que si la température moyenne de l'air sur le pas de temps considéré est négative, l'intégralité des précipitations se fait sous forme de neige, sinon l'ensemble des précipitations

se fait sous forme de pluie.

$$T(t_i) > 0 \text{ °C} \implies \text{Pr}_{\text{sn}}(t_i) = 0$$

$$T(t_i) < 0 \text{ °C} \implies \text{Pr}_{\text{sn}}(t_i) = \text{Pr}$$

La fonte des neiges et le transfert de l'eau vers le sol se produit dès que $T_{\text{air}} > 0^\circ\text{C}$, selon la relation empirique :

$$F_{\text{sn}} = 4.57 (T_{\text{air}} - 273.5) \text{ avec } T_{\text{air}} \text{ en K et } F_{\text{sn}} \text{ en mm d'eau par jour.}$$

La sublimation (E_{sn}) se produit en continu. On considère que le réservoir de neige occupe une surface du sol (f_{snow}) variable selon son contenu, ce qui influe sur la sublimation.

$$E_{\text{sn}} = f_{\text{snow}} \frac{\frac{e_{\text{sn}}}{T_{\text{sn}}} - \frac{e_{\text{air}}}{T_{\text{air}}}}{R_g r_{\text{bl}} r_{\text{ae}}} \quad \text{avec} \quad f_{\text{snow}} = \sqrt{0.1 \text{ sn}}$$

avec T_{air} et T_{sn} les températures de l'air et de la neige, e_{air} la pression partielle en eau de l'air et e_{sn} la pression de vapeur saturante de l'eau pour T_{sn} , R_g la constante des gaz ($461.89 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), r_{bl} la résistance de la couche limite et r_{ae} la résistance aérodynamique. Les résistances sont calculées à partir de la vitesse de friction u^*

$$u^* = \frac{0.4 u}{\ln\left(\frac{z-D}{z_0}\right)}$$

avec u la vitesse du vent mesurée à la hauteur de référence z , z_0 le paramètre de rugosité de la végétation. D la hauteur de déplacement avec $D \approx 0.7 H$ et H la hauteur de la végétation.

$$r_{\text{ae}} = \frac{u}{u^{*2}} \text{ .et. } r_{\text{bl}} = \frac{6.2}{u^{*0.67}}$$

2.2.2.1.3 Le modèle de sol

Les équations de diffusion et infiltration dans le sol sont résolues par la méthode des différences finies à une dimension. Le sol est représenté par une succession de couches parallèles. Chaque couche est assimilée à un réservoir homogène où tous les paramètres sont égaux à leur valeur calculée au milieu de la couche. Le modèle de sol comporte six couches correspondant aux horizons du sol. Certains horizons larges sont représentés par deux couches pour permettre au solveur numérique explicite de converger. Les bilans dans le sol sont calculés pour la teneur en eau :

$$\theta = \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{total}}}$$

Pour chaque couche i du sol, on effectue le bilan :

$$V_i \frac{d\theta_i}{dt} = F_{i-1} - F_i - F_{\text{lat},i} - U_i$$

V_i volume de la couche

F_i flux d'eau entre les couches i et $i+1$

$F_{\text{lat},i}$ perte d'eau par drainage latéral

U_i prélèvement par la végétation

Les flux verticaux (F_i) sont calculés selon l'équation de Fokker-Planck.

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d}{dz} \left(D(\theta) \frac{d\theta}{dz} - K(\theta) \right)$$

Avec $K(\theta)$ la conductivité hydrique et $D(\theta)$ la diffusivité hydrique.

$$D(\theta) = K(\theta) \frac{dh}{d\theta}$$

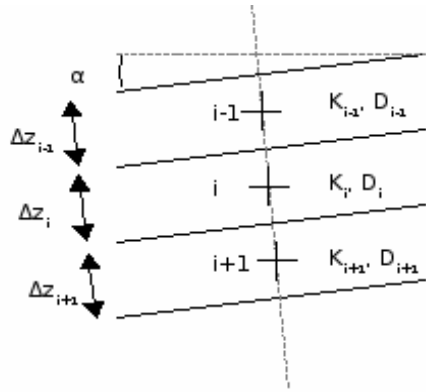
Cette équation est obtenue en combinant l'équation de continuité pour un fluide incompressible et la loi de Darcy généralisée pour le calcul du débit en milieu poreux.

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-dq}{dz} \quad (\text{équation de continuité})$$

$$q = -K(\theta) \frac{dH}{dz} \quad \text{avec } H = h(\theta) - z \quad (\text{équation de Darcy généralisée})$$

où q est le débit, z la profondeur (axe vertical orienté vers le bas), h la pression d'insaturation exprimée en mm H₂O ($h < 0$).

Une fois discrétisée selon le schéma de la figure 8 l'équation devient :



$$F_i = D_{\text{moy},i,i+1} \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{(\Delta z_i + \Delta z_{i+1})/2} - K_{\text{moy},i,i+1} \cos(\alpha)$$

α est la pente du terrain

$D_{\text{moy},i,i+1}$ et $K_{\text{moy},i,i+1}$ les valeurs de D et K équivalentes entre les points i et $i+1$. En pratique on prend la moyenne de ces valeurs dans les deux couches pondérées par les

Figure 8: Discretisation des flux

épaisseurs des deux couches.

$$(\Delta z_i + \Delta z_{i+1}) D_{\text{moy},i,i+1} = \Delta z_i D_i + \Delta z_{i+1} D_{i+1}$$

$$(\Delta z_i + \Delta z_{i+1}) K_{\text{moy},i,i+1} = \Delta z_i K_i + \Delta z_{i+1} K_{i+1}$$

Les caractéristiques hydrologiques K et D de chaque couche sont calculées à partir de la texture et de la teneur en eau par les relations de Saxton (Saxton et al, 1986), de même que le potentiel hydrique ($\psi = -h$) et la teneur en eau à saturation (θ_{sat}). La texture est décrite par la répartition de la partie solide du sol en sables $fs(\%)$, limons $fl(\%)$ et argiles $fa(\%)$.

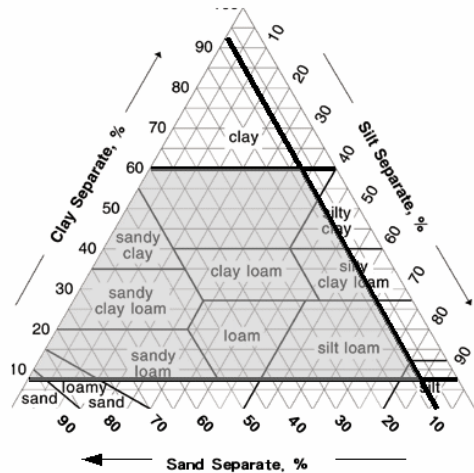


Figure 9: Domaine de validité des formules de Saxton

Les relations de Saxton sont empiriques. Elles sont valables sur le domaine délimité (figure 9)

par : $f_a \in [7, 60]$ et $f_s > 7$

La conductivité de la couche (K) et le potentiel hydrique (ψ) sont obtenus par les formules :

$$K(\theta) = 0.24 e^{a + \frac{b}{\theta}} \quad \text{avec } K \text{ en } m \cdot j^{-1},$$

$$a = 12.012 - 0.0755 f_s$$

$$b = -3.8950 + 0.03671 f_s - 0.1103 f_a + 8.7546 \cdot 10^{-4} f_a^2$$

$$\Psi = A \theta^B \quad \text{avec } \psi \text{ en kPa}$$

$$A = \exp(-4.396 - 0.0715 A - 4.88 \cdot 10^{-4} f_s^2 - 4.285 \cdot 10^{-5} f_s^2 f_a) \cdot 100.$$

$$B = -3.14 - 0.00222 f_a^2 - 3.484 \cdot 10^{-5} f_s^2 f_a$$

$$\theta_{sat} = 0.332 - 7.251 \cdot 10^{-4} f_s + 0.1276 \log(f_a)$$

$D(\theta)$ est déduit de K et ψ par :

$$D(\theta) = -K(\theta) \frac{d\psi}{d\theta} \quad \text{et} \quad \frac{d\psi}{d\theta} = A B \theta^{B-1}$$

2.2.2.1.4 Drainage

En bas du sol, la condition limite imposée est normalement le drainage libre :

$$\frac{d\theta}{dz} = 0. \quad \text{d'où} \quad F_n = -K_{bot} \cos(\alpha).$$

K_{bot} est pris égal à la conductivité de la dernière couche. Cependant, dans le cas d'un substratum peu perméable ou d'une nappe assez haute pour limiter l'infiltration, une conductivité maximale peut être imposée. $K_{bot} = \min(K_n, K_{max})$. Si $K_{max} = 0$, cette condition limite est équivalente au drainage nul $F_n = 0$. Pour certains sites, on utilise un réservoir profond en dessous du sol dont le niveau va limiter le drainage.

2.2.2.1.5 Le drainage latéral

Un des problèmes lié au modèle original est la difficulté de reproduire les concentrations observées dans la rivière. Le modèle WiTCh calcule en effet bien des variations saisonnières dans la composition chimique des eaux, mais celles-ci sont d'amplitude beaucoup plus faibles que les observations et évoluaient en sens inverse : le pH diminue dans la rivière durant l'étiage au lieu d'augmenter. Une des hypothèses pour expliquer le comportement de la rivière est que pendant les périodes de crue l'eau passe directement des premiers horizons du sol, où elle est plus acide, à la rivière. C'est initialement dans cette optique qu'une possibilité pour l'eau d'être drainée dès les couches supérieures a été ajoutée. Les essais effectués ont montré que cela ne suffisait pas à reproduire les variations saisonnières de la rivière. Néanmoins l'un des sites sur lequel le modèle a été mis en œuvre, celui de Cornimont, présentait une couche peu perméable sur laquelle l'eau ruisselait lors de fortes précipitations. Cet ajout au modèle a donc été conservé pour représenter ce phénomène.

Les flux horizontaux sont cependant plus problématiques que les transferts verticaux. En effet, le modèle étant unidimensionnel, on ne peut résoudre une équation d'écoulement comme pour les flux verticaux. Or, sur certains des sites étudiés sur le bassin de la Moselle, la présence de couches imperméables peu profondes dans le sol bloque l'infiltration et provoque d'importants écoulements intradermiques. Le terme de drainage latéral a été rajouté pour pouvoir reproduire ce type de comportement.

$$F_{lat,i} = Ex + \Delta z_i K_i \sin(\alpha)$$

(Ex) correspond à un excès d'eau dans la couche provoqué par un drainage trop important depuis la couche supérieure sous certaines conditions proches de la saturation. Ce terme empêche que la teneur en eau de la couche puisse dépasser la saturation. Toute l'eau en excès est évacuée. Le terme $\Delta z_i K_i \sin(\alpha)$ correspond à un drainage libre par gravité par le côté de la couche. La conductivité K_i , calculée par les formules de Saxton, devient très faible lorsque la

teneur en eau de la couche approche du point de flétrissement ce qui empêche la couche de se dessécher complètement. L'ensemble des flux de drainage latéral sont regroupés dans le terme GRUN.

2.2.2.1.6 Évaporation et infiltration

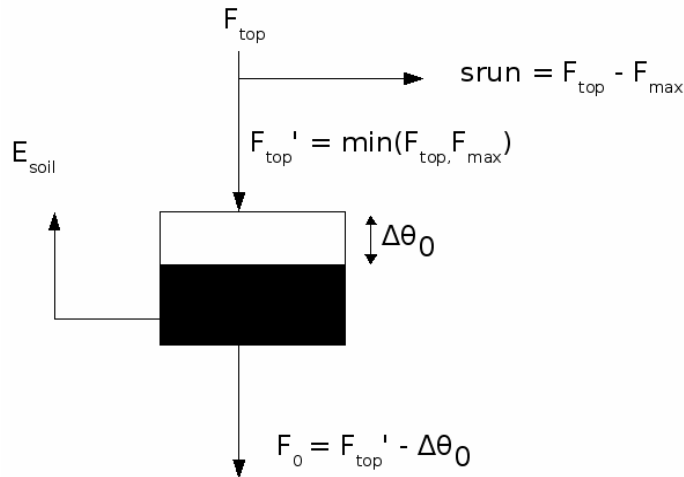


Figure 10: Couche limite d'évaporation du sol

En haut du sol, l'infiltration (F_o), l'évaporation (E_{soil}) et le runoff ($srun$), sont calculés par l'intermédiaire d'une couche 0, virtuelle, dont les caractéristiques hydrologiques sont identiques à celles de la couche supérieure du sol (figure 10), mais dont l'épaisseur est bien plus fine. Ce réservoir perd de l'eau par évaporation, et doit compenser ces pertes ($\Delta\theta_0$) avant que l'eau ne puisse s'infiltrer. Un flux entrant maximal (F_{max}) est imposé pour cette couche. Si le total des précipitations et de la fonte des neiges ($F_{top} = F_{sn} + Pr_m + Thf$) dépasse cette valeur, l'excédent ($srun$) est perdu par ruissellement superficiel et rejoint directement la rivière. L'évaporation est calculée selon la méthode de Mahfouf et Noilhan (1991) :

$$E_{soil} = (1 - f_{snow}) \times \frac{D_{sat}}{(R r_{tot})}$$

Avec D_{sat} le déficit à saturation en eau dans l'air, R la constante des gaz ($461.89 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), et r_{tot} la résistance totale au sol à l'évaporation (dont la résistance du sol (r_{soil}), celle de la couche limite (r_{bl}) et de la résistance aérodynamique de l'air (r_{ae})).

D_{sat} est calculé à partir de l'humidité relative de l'air dans la couche (RH).

$$RH = e^{\frac{g \times \psi_0}{R_v \times T}}$$

g est la gravité (9.81 ms⁻²), ψ_0 le potentiel hydrique de la couche 0,

La résistance à l'évaporation est la somme des résistances du sol, de la couche limite d'air au dessus du sol et de la résistance aérodynamique. La résistance aérodynamique est multipliée par 4. Ce facteur est purement empirique et sert à limiter l'évaporation du sol par rapport à la transpiration. Cela reflète le fait que l'air circule beaucoup moins sous le couvert.

$$r_{tot} = r_{soil} + r_{bl} + 4r_{ae}$$

Les valeurs de r_{bl} et r_{ae} sont identiques à celles calculées pour l'évaporation lors de l'interception de la pluie par le feuillage. Ces deux résistances sont calculées à partir de la vitesse de friction u^*

$$u^* = \frac{0.4 u}{\ln\left(\frac{z-D}{z_0}\right)}$$

avec u la vitesse du vent mesurée à la hauteur de référence z , z_0 le paramètre de rugosité de la végétation. D la hauteur de déplacement avec $D \approx 0.7 H$ et H la hauteur de la végétation.

$$r_{ae} = \frac{u}{u^{*2}} \quad \text{et} \quad r_{bl} = \frac{6.2}{u^{*0.67}}$$

r_{soil} est calculée à partir de la teneur en eau de la couche limite (θ_0) par la formule empirique :

$$r_{soil} = 3.8113.104 e^{-13.515 \frac{\theta_0}{\theta_{sat,0}}}$$

Avec $\theta_{sat,0}$ la teneur en eau à saturation.

2.2.2.1.7 Evapotranspiration et prélèvement

L'évapotranspiration totale est la somme des évaporations (ETR_x) calculées par le modèle de photosynthèse pour chaque type de feuilles, éclairées, à l'ombre, et par temps couvert :

$$ETR = (1 - f_{cld}) [(1 - f_{c_{sun}}) ETR_{sh} + f_{c_{sun}} ETR_{sun}] + f_{cld} ETR_{cld}$$

f_{cld} est la fraction du pas de temps, où le ciel est couvert. $f_{c_{sun}}$ est la fraction de feuilles éclairées, calculée dans le modèle de photosynthèse. Pour chaque type (x) de feuille la transpiration est calculée par l'équation :

$$ETR_x = \left(\frac{e_{l_x}}{T_{l_x}} - \frac{e}{T} \right) \frac{g_{H_2O_{tot}, x}}{R_v}$$

avec e_{l_x} et e les déficits à saturation en eau dans la feuille et dans l'air (en Pa), T_{l_x} et T les températures de la feuille et de l'air (en K). R_v la constante des gaz et $g_{H_2O_{tot}, x}$ la conductance totale. La conductance pour l'eau pour chaque type de feuille est calculée à partir de la conductance stomatique pour le carbone $g_{C,x}$, de la résistance de couche limite de la feuille r_{bl} et de la résistance aérodynamique du couvert r_{ae} .

$$g_{H_2O_{tot}, x} = \left(\frac{\frac{P_{atm}}{R_g T}}{1,6 g_{C,x}} + \frac{r_{bl}}{LAI} + r_{ae} \right)^{-1}$$

Le prélèvement d'eau dans le sol (U) par la végétation dépend de l'activité photosynthétique et de l'ouverture des stomates. On considère que l'arbre n'a pas de réserve d'eau et prélève dans le sol exactement la quantité transpirée. Le prélèvement nécessaire est réparti entre les différentes couches de sol en fonction de la densité des racines et des stress hydrique et d'aération.

$$\sum U_i = ETR \text{ avec } U_i \text{ le prélèvement d'eau dans la couche } i$$

Pour chaque couche le facteur de stress sur le prélèvement str_{up} est dû au manque d'eau str_{H_2O} ou au manque d'aération des racines str_{aera} . Quand ce facteur est nul, aucun prélèvement n'est

possible dans la couche correspondante.

$$\text{str}_{\text{up}} = \min(\text{str}_{\text{aera}}, \text{str}_{\text{H}_2\text{O}})$$

Stress dû à l'eau

$$\text{str}_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad \text{si } \psi < \psi_{\text{strs}}$$

$$\text{str}_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{si } \psi > \psi_{\text{wp}}$$

$$\text{str}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\psi_{\text{wp}} - \psi)}{\psi_{\text{wp}} - \psi_{\text{strs}}} \quad \text{si } \psi_{\text{strs}} \leq \psi \leq \psi_{\text{wp}}$$

avec ψ la pression d'insaturation, $\psi_{\text{strs}} = 500$ kPa et ψ_{wp} le point de flétrissement (1500 kPa)

Stress dû au manque d'aération

$$\begin{aligned} \text{str}_{\text{aera}} &= \frac{(1 - \Phi_{\text{H}_2\text{O}})}{1 - \Phi_{\text{crit}}} & \text{si } \Phi_{\text{H}_2\text{O}} > \Phi_{\text{crit}} \\ &= 0 & \text{si } \Phi_{\text{H}_2\text{O}} < \Phi_{\text{crit}} \end{aligned}$$

Avec $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ la fraction de la porosité occupée par l'eau $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\theta}{\theta_{\text{sat}}}$ et Φ_{crit} une valeur dépendante de la végétation et du contenu en argile des sols.

On en déduit un facteur de prélèvement f_{up} fonction de f_{rC} le réservoir de racines fines pour cette couche de sol.

$$f_{\text{up}} = \text{str}_{\text{up}} f_{\text{rC}}$$

Le prélèvement (U_i) pour chaque couche i est :

$$U_i = \text{ETR} \frac{f_{\text{up},i}}{\sum_k f_{\text{up},k}}$$

2.2.2.2 Calcul de la température du sol.

La température du sol (T_i) est calculée par résolution de l'équation de diffusion de la chaleur avec la même discrétisation que le module hydrologique.

$$c_{s,i} \Delta z_i \frac{dT_i}{dt} = F_{T,i-1} - F_{T,i}$$

$c_{s,i}$ capacité thermique volumique ($J m^{-3} K^{-1}$)

$$c_{s,i} = \rho \cdot 840 + \theta \cdot \rho_w \cdot 4200$$

ρ_w est la masse volumique de l'eau ($1000 kg m^{-3}$).

La masse volumique du sol (ρ) est calculée en fonction de la texture.

$$\rho = \rho_s (1 - \theta_{sat})$$

ρ_s la masse volumique de la fraction solide

$$\rho_s = 0.01 (2520. \%a + 2600. \%l + 2800. \%s)$$

Le flux de chaleur vertical (F_T) est la somme des flux de diffusion et de circulation de l'eau.

$$F_{diff}(\theta) = D_T(\theta) \cdot \text{grad}(T)$$

$$F_{conv} = F \cdot \rho_w \cdot c_w \frac{dT}{dz}$$

$D_T(\theta)$ la conductivité du sol calculée d'après Horton & Chung (1990)

$$D_T(\theta) = 0.243 + 0.393\theta + 1.536\sqrt{\theta}$$

F le flux d'eau calculé dans la partie hydrologique

ρ_w la masse volumique de l'eau

c_w la capacité thermique spécifique de l'eau.

En discrétisant selon le modèle hydrologique, on obtient ainsi l'équation :

$$F_{T,i} = D_{T_{moy,i,i+1}} \frac{T_{i+1} - T_i}{\frac{1}{2}(\Delta z_i + \Delta z_{i+1})} + F_i \rho_w c_w (T_i - T_{i+1})$$

$D_{T_{moy,i,i+1}}$ la conductivité équivalente entre les couches i et $i+1$. Comme pour l'eau on prend la moyenne des deux couches pondérée par leurs épaisseurs

$$(\Delta z_i + \Delta z_{i+1}) D_{T_{moy,i,i+1}} = \Delta z_i D_{Ti} + \Delta z_{i+1} D_{Ti+1}$$

Les deux conditions aux limites en haut et en bas du sol sont :

- au sommet du sol $T_0 = T_{air}$. Le bilan énergétique de la surface du sol n'est pas effectué.
- en bas du sol $T_{n+1} = T_{air, moy}$. La température constante est égale à la moyenne annuelle de la température de l'air.

2.2.2.3 Le cycle du carbone

Le cycle du carbone est représenté par les échanges entre différents réservoirs homogènes. Les réservoirs de carbone considérés sont : le sucre, les réserves d'amidon, le feuillage, les branches, le tronc, les racines, les racines fines, la litière et la matière organique du sol. Le CO_2 n'a pas de réservoir pour l'atmosphère, mais la quantité et pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) sont calculées dans le sol. Chaque réservoir représente une moyenne pour tous les arbres de ce type sur la zone. La quantité de carbone dans un réservoir correspond à la quantité moyenne de carbone présente dans ce type de réservoir par mètre carré sur la zone. Les réservoirs du sol sont indépendants entre couches de sol différentes.

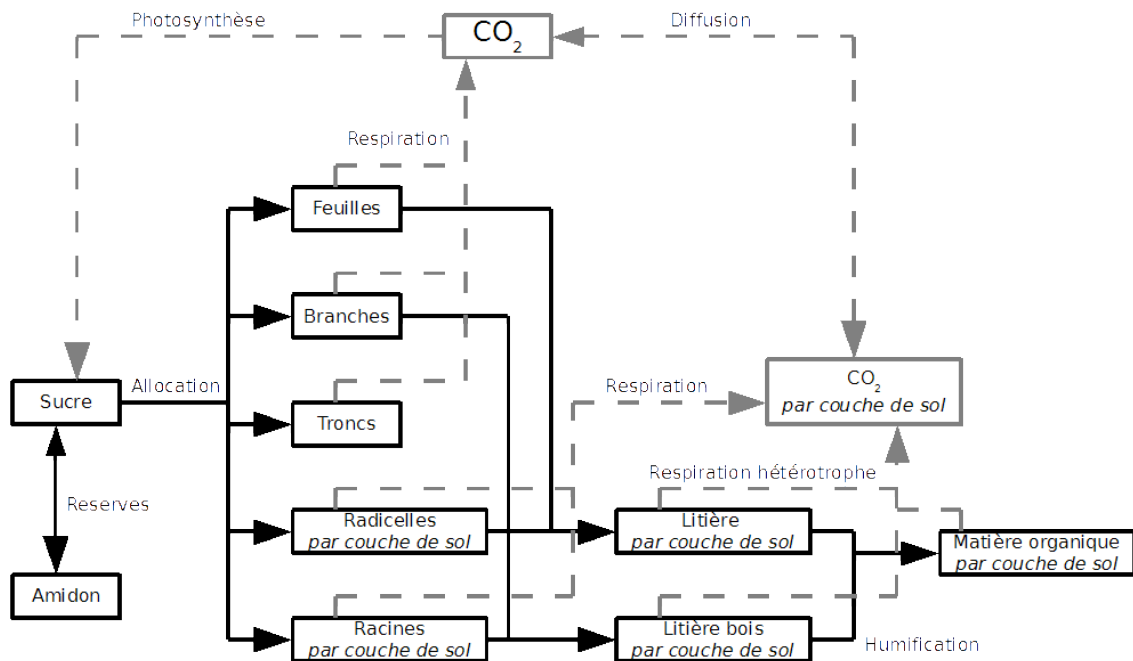


Figure 11: Schéma général du cycle du carbone dans le modèle ASPECTS

Les principaux transferts d'un réservoir à l'autre sont : la photosynthèse, la mise en réserve, la respiration, l'allocation du carbone aux différents organes, la chute des feuilles ou des aiguilles et la coupe des branches, l'humification, la minéralisation et la circulation du CO_2 dans le sol. (figure 11)

2.2.2.3.1 La photosynthèse.

L'entrée de carbone dans le système se fait par la photosynthèse. Celle-ci est calculée selon le modèle *sun/shade* proposé par De Pury et Farquhar (1997). Ce modèle est du type *Big Leaf* et en corrige le principal défaut. En effet, dans le modèle *Big Leaf*, la photosynthèse du couvert entier est ramenée au fonctionnement d'une seule feuille et intégrée sur la surface foliaire totale. Or la non-linéarité de l'activité photosynthétique en fonction de la quantité de rayonnement absorbée conduit à d'importantes erreurs si l'on se contente de prendre la moyenne du rayonnement absorbé sur le feuillage.

Dans le modèle *sun/shade*, le couvert est séparé en deux classes de feuilles : les feuilles éclairées directement par le soleil (*sun*), et les feuilles dans l'ombre (*shade*). La capacité photosynthétique est calculée séparément puis intégrée sur l'ensemble du couvert selon la distribution du feuillage. Les variations de l'activité photosynthétique au sein de chaque classe sont faibles par rapport à la différence entre les deux, aussi ce modèle permet-il d'obtenir des résultats comparables à ceux d'un modèle multicouches plus complexe. Cette distribution en feuilles éclairées et à l'ombre dépend de la position du soleil dans le ciel et du type de végétation. Elle varie au cours de la journée et au cours de l'année.

Cependant, le modèle de De Pury et Farquhar présente des erreurs plus importantes pendant les périodes de ciel couvert. Cela est en partie dû au fait que, pendant ces périodes, ce modèle garde la même répartition entre feuilles à l'ombre et feuilles éclairées qui n'est plus adaptée. Afin de corriger ceci, le modèle ASPECTS sépare les périodes d'obstruction du soleil par les nuages, des périodes où le soleil apparaît en fonction d'un facteur de couverture nuageuse f_{cld} . Pendant les périodes d'obstruction, le rayonnement absorbé est entièrement diffus et est le même pour toutes les feuilles. Cela correspond dans le modèle à une troisième classe de feuilles (*cloud*). Tandis que la séparation *sun/shade* repose sur une intégration spatiale de l'activité photosynthétique du couvert, l'ajout de la classe *cloud* correspond à une intégration temporelle de cette activité. Le facteur f_{cld} est la fraction de ciel couvert sur un pas de temps,

ce qui correspond à la probabilité que le soleil soit obstrué à tout instant t de ce pas de temps. Le facteur f_{cld} est estimé en comparant le rayonnement reçu et le rayonnement calculé au sommet du couvert par temps clair.

$$Ac = (1 - f_{\text{cld}}) [(1 - f_{\text{sun}}) Ac_{\text{sh}} + f_{\text{sun}} Ac_{\text{sun}}] + f_{\text{cld}} Ac_{\text{cl}}$$

Ac assimilation de l'ensemble du feuillage.

Ac_{sh} assimilation des feuilles à l'ombre

Ac_{sun} assimilation des feuilles au soleil

Ac_{cl} assimilation durant les périodes couvertes

f_{cld} fraction de ciel couvert

f_{sun} fraction du feuillage au soleil

Le modèle de photosynthèse comprend deux parties : d'une part, le calcul du PAR (Photosynthetically Active Radiations) reçu pour chaque classe de feuille *sun*, *shade* ou *cloud*, d'autre part, le calcul de la pression partielle de CO_2 interfoliaire ($p\text{CO}_{2,i}$) et de l'assimilation (Ac_x).

Le rayonnement reçu est réparti en rayonnement direct et rayonnement diffus en fonction de l'angle solaire et de la couverture nuageuse f_{cld} . Les rayonnements reçus par les classes *sun* et *shade* sont calculés ensemble. La classe *sun* reçoit le rayonnement direct, le rayonnement diffus et le rayonnement direct dispersé, intégrés sur le couvert. La classe *shade* reçoit le complément pour atteindre le rayonnement total reçu. Enfin, la classe *cloud* reçoit tout le rayonnement sous forme diffuse. La distribution entre les classes *sun* et *shade* est fonction de l'élévation du soleil et varie donc au cours de la journée et de l'année. Dans le modèle ASPECTS comme dans le modèle de De Pury et Farquhar la distribution angulaire des feuilles est sphérique : tous les angles sont équiprobables pour les feuilles pour calculer le PAR reçu.

Pour chaque classe de feuille, l'assimilation nette (An_x) dépend de $pCO_{2,l}$

$$An_x = Ac_x - Rd_x = V_{c_{\max}} \frac{pCO_{2,l,x} - \Gamma}{pCO_{2,l,x} + K'} - Rd_x$$

An_x : assimilation nette par la photosynthèse

Ac_x : assimilation pour une classe de feuilles

Rd_x : respiration sombre.

$V_{c_{\max}}$: taux de carboxylation maximal

Γ : point de compensation en CO_2

K' : constante de Menten-Michaelis pour le rubisco

$V_{c_{\max}}$, est fonction de la végétation, de la température, du Leaf Area Index (LAI, surface de feuille par surface de sol) et fonction de la répartition d'azote donc potentiellement sensible au stress en azote. Rd est fonction du LAI, de la répartition de l'azote et de la respiration calculée pour la croissance et la maintenance du réservoir feuillage.

L'ouverture des stomates en fonction des besoins de l'activité photosynthétique et du stress hydrique est représentée par une fonction de conductance stomatique à l'évapotranspiration, calculée selon le modèle semi-empirique de Leuning (1995) auquel est ajouté un facteur de stress hydrique :

$$g_{c,x} = \left[g_0 + \frac{a1 \ An_x}{(pCO_{2,air} - \Gamma) \left(1 + \frac{D_{sat}}{D0}\right)} \right] F_s$$

$g_{c,x}$: conductance stomatique pour le CO_2

g_0 : conductance stomatique pour une assimilation nette nulle.

$pCO_{2,air}$: teneur en CO_2 dans le couvert.

Γ : point de compensation en CO_2

D_{sat} : déficit à saturation en vapeur d'eau dans le couvert.

F_s : facteur de stress hydrique

a_1 et D_0 sont des coefficients empiriques

La résistance totale à diffusion de CO_2 (r_{tot}) est la somme de la résistance stomatique (l'inverse de la conductance), de la résistance de la couche limite à la surface de la feuille r_{bl} , et de la résistance aérodynamique r_{ae} . Le calcul de la $p\text{CO}_{2,l}$ se fait de façon à équilibrer l'assimilation nette de carbone (A_n) et la diffusion de CO_2 à travers les stomates.

$$A_{n_x} = \frac{1}{r_{\text{tot}, x}} \frac{1}{R_g} \left(\frac{p\text{CO}_{2,\text{air}}}{T_{\text{air}}} - \frac{p\text{CO}_{2,l,x}}{T_{l,x}} \right)$$

Avec R_g la constante des gaz, T_{air} la température de l'air dans le couvert et T_l la température interfoliaire. En l'absence de bilan énergétique pour la feuille $T_l = T_{\text{air}}$.

La photosynthèse est calculée à un pas de temps assez court. Le carbone fixé est provisoirement stocké dans un réservoir de sucre qui sera ensuite alloué aux différents autres réservoirs de carbone de la végétation pour y être consommé pour la respiration de croissance ou de maintenance.

2.2.2.3.2 Respiration

Le carbone du réservoir de sucre est consommé à la fois par la respiration de maintenance, par la respiration de croissance et par la croissance proprement dite. Le carbone utilisé pour la respiration retourne à l'atmosphère et sort donc du système pour les parties supérieures de l'arbre et est transféré dans le réservoir de CO₂ de la couche de sol correspondante pour les racines. Il est prélevé directement dans les réserves de sucre. La respiration due à la croissance est égale à 20% du carbone alloué à la croissance. La respiration due à la maintenance est calculée par l'équation proposée par Zogg (Zogg et al 1996) pour les racines fines, généralisée à tous les réservoirs.

$$R_{m_{or}} = C_{or} f_{live, or} \alpha N_{or} e^{0.1T}$$

R_{m_i} est la respiration de maintenance (gC m⁻² j⁻¹), C_{or} et N_{or} les quantités de carbone et d'azote dans le réservoir (or) en g m⁻², T la température du tissu en °C, $f_{live, or}$ la fraction de tissu vivant et α un coefficient empirique.

$$f_{live, or} = 1.0 \quad \text{pour les feuilles et les racines fines}$$

$$f_{live, or} = 8.0 \times C_{or}^{-0.375} \quad \text{si } C_{or} > 256 \text{ gC m}^{-2} \text{ pour le bois}$$

$$f_{live, or} = 1.0 \quad \text{si } C_{or} < 256 \text{ gC m}^{-2}$$

Le coefficient α dépend de l'espèce et est le même pour tous les réservoirs sauf les racines fines pour lesquelles il est trois fois plus grand.

2.2.2.3.3 Allocation

La respiration de maintenance est allouée selon les besoins des différentes parties de l'arbre, fonction de leur contenu en carbone et en azote.

Le sucre disponible pour la croissance est alloué différemment selon la phase phénologique dans laquelle se trouve la végétation. Il y a quatre phases phénologiques pour les arbres à feuilles caduques, et deux pour les arbres à feuillage persistant (Tableau 1).

Tableau 1: Phases phénologiques dans le modèle

<i>saison</i>	<i>Feuilles caduques</i>	<i>Feuillage persistant</i>
printemps	Phase 1 : Croissance des feuilles	Phase 1 : Croissance du feuillage
été	Phase 2 : Production de bois	Phase 2 : Aucune croissance du feuillage, production de bois
automne	Phase 4 : Chute des feuilles	
hiver	Phase 5 : Aucune croissance	

Le passage d'une phase à l'autre est provoqué par des conditions environnementales et physiologiques. L'entrée en phase 1 se fait si deux conditions sont remplies. Il faut que la longueur du jour soit supérieure à une durée limite, et il faut avoir atteint une valeur de degré-jour critique, fonction du type de végétation. Le degré-jour est le cumul des températures supérieures à 5°C depuis le 10 février. La phase 1 se termine passée une certaine date limite ou quand le LAI a atteint une valeur maximale déterminée par le type de végétation, la masse de carbone présente dans le réservoir des troncs et l'état de récupération de la végétation après une coupe ou une tempête. Le calcul du LAI_{max} permet de limiter l'extension du feuillage en fonction du développement des troncs et branches. L'entrée en phase 4 se produit quand la durée du jour devient inférieure à la valeur limite pour l'espèce. La transition de la phase 4 à la phase 5 se fait quand la quantité de carbone dans le réservoir des feuilles devient négligeable. Le bois n'est pas produit en phase 1, le feuillage ne se développe pas en phase 2, et absolument rien ne grandit en phase 5.

Pour le bois (tronc, branches et grosses racines), la croissance est calculée en fonction du sucre disponible et répartie entre les différentes parties dans des proportions dépendant du type de végétation. La croissance des feuilles ou des aiguilles est fonction du LAI maximal calculé pour la végétation, donc de l'état des autres réservoirs de carbone (branches, troncs, racines). Sur le carbone alloué à la croissance, 80% sont transférés dans les réservoirs correspondants, et 20% retournent à l'atmosphère par la respiration de croissance qui fournit l'énergie nécessaire.

Les racines fines, ou radicelles, ont un développement plus complexe. Leur croissance est à la fois limitée par le sucre, par l'azote disponible dans la couche et par le stress environnemental dans chaque couche. Seulement 60% du carbone alloué rentre effectivement dans les réservoirs de racines fines. 20% sont utilisés pour la respiration de croissance et retournent à l'atmosphère, et encore 20% sont perdus pour le développement en présence de stress.

Le carbone alloué aux racines est réparti entre les différentes couches du modèle de sol. Cette répartition simule le développement préférentiel des racines dans certains horizons et influencera le prélèvement d'eau et de nutriments dans le sol. La profondeur atteinte par les racines épaisses est incrémentée par le modèle en fonction de l'âge de la végétation et du stress subi par les racines, en eau, aération, température et acidité. L'allocation se fait en conséquence pour les réservoirs de racines épaisses. La répartition du carbone alloué dans les différentes couches de sol pour les racines fines est fonction à la fois de la présence et la quantité de racines épaisses, et du stress dans chaque couche. La production de racines fines est également très liée à la quantité d'azote disponible. C'est en outre à ce niveau que les cycles du carbone et de l'azote sont couplés dans le modèle. Cependant, pour les simulations dans lesquelles le modèle a été utilisé pour cette étude, la rétroaction de l'azote sur la croissance a été supprimée, et un profil d'azote constant a été imposé pour la croissance des racines fines.

2.2.2.3.4 Production de litière

La litière est séparée en tissus métaboliques (feuilles et racines fines) et bois. Les deux types de litières sont répartis entre les différentes couches de sol. La première couche de sol reçoit la litière produite à la fois à partir des racines et des parties supérieures de l'arbre. Les couches suivantes ne reçoivent que ce qui vient des racines. De fait, la majeure partie de la litière se trouve bien dans la couche supérieure du sol.

La production se fait de 2 manières :

- de façon naturelle et progressive, par le renouvellement des aiguilles, du bois ou la chute des feuilles.
- de façon anthropique (gestion) et ponctuelle, pour représenter une coupe d'entretien ou une casse de bois suite à une tempête, ou une maladie. Une seule coupe ponctuelle est effectuée par an, durant l'hiver.

Le renouvellement du bois et des aiguilles se fait en continu selon un taux annuel défini pour le type de végétation. Les troncs ne sont pas renouvelés. Pour les arbres à feuilles caduques, le transfert des feuilles à la litière se fait uniquement durant la phase 4. Ce transfert est progressif mais rapide ($1/7^{\text{ième}}$ de la masse de feuille par jour). Lors d'une coupe ponctuelle, un unique facteur f_{cut} est retiré de tous les réservoirs. Pour les arbres à aiguilles :

$$F_{\text{lit,or}} = \frac{C_{\text{or}}}{\tau_{\text{r,or}}} + C_{\text{or}} f_{\text{cut}}$$

Avec $F_{\text{lit,or}}$ le flux transféré à la litière depuis le réservoir (or), $\tau_{\text{r,or}}$ le taux de renouvellement pour une espèce et un réservoir donné, C_{or} le contenu de ce réservoir.

Pour les feuilles caduques :

$$F_{\text{lit,L}} = C_L / 7 \quad \text{en phase 4}$$

$$F_{\text{lit,L}} = 0 \quad \text{le reste du temps.}$$

2.2.2.3.5 Humification et minéralisation

L'humification, la minéralisation et la respiration hétérotrophe sont particulièrement importantes pour la chimie des sols puisque c'est par ces mécanismes que les éléments nutritifs prélevés par les plantes retournent à la solution de sol où ils pourront à nouveau être prélevés.

Dans le modèle, ces processus sont très liés à la teneur en azote de ces réservoirs. Les cycles du carbone et de l'azote n'ont pas été découplés à ce niveau. Cinq facteurs ont une influence prédominante : l'eau (f_{H_2O}), la température (f_T), le stress d'aération (str_{ae}), la quantité de carbone (C) et le rapport (C/N) des réservoirs. Le calcul du stress d'aération est identique à celui utilisé pour le développement des racines :

$$str_{aera} = \frac{(1 - \Phi_{H_2O})}{1 - \Phi_{crit}} \quad \text{si } \Phi_{H_2O} > \Phi_{crit}$$

$$str_{aera} = 0. \quad \text{si } \Phi_{H_2O} < \Phi_{crit}$$

Avec Φ_{H_2O} la fraction de la porosité occupée par l'eau $\Phi_{H_2O} = \frac{\theta}{\theta_{sat}}$ et Φ_{crit} une valeur dépendante de la végétation et du contenu en argile des sols.

Le stress lié à l'eau en revanche est calculé différemment pour l'humification :

$$f_{H_2O} = 0 \quad \text{si } \theta < \theta_{wp}$$

$$f_{H_2O} = 1 \quad \text{si } (\theta - \theta_{wp}) > 0.6 (\theta_{fc} - \theta_{wp})$$

$$f_{H_2O} = 0.5 + \cos\left(\left[\pi + \frac{(\theta - \theta_{wp})}{(\theta_{fc} - \theta_{wp})} \times 5.2358\right]/2\right) \quad \text{entre les deux}$$

Avec θ la teneur en eau de la couche, θ_{wp} la teneur au point de flétrissement et θ_{fc} la teneur à la capacité au champ.

Le stress lié à la température est calculé d'après Lloyd and Taylor (1994) :

$$f_T = 2e^{308.56 \left(\frac{1}{56.02} - \frac{1}{T_{\text{sol}} - 227.13} \right)}$$

La minéralisation du carbone et de l'azote sont calculées (figure 12) de la manière suivante :

1. le modèle calcule la respiration de la litière et de la litière bois R_{lit} ,
2. à partir du rapport C/N on déduit la quantité d'azote minéralisée depuis la litière $R_{N,\text{lit}}$,
3. la quantité d'azote transmise à la matière organique du sol $H_{N,\text{lit}}$ est prise égale à la moitié de la quantité minéralisée,
4. à partir du rapport C/N on déduit la quantité de carbone transmise à la matière organique du sol H_{lit} .

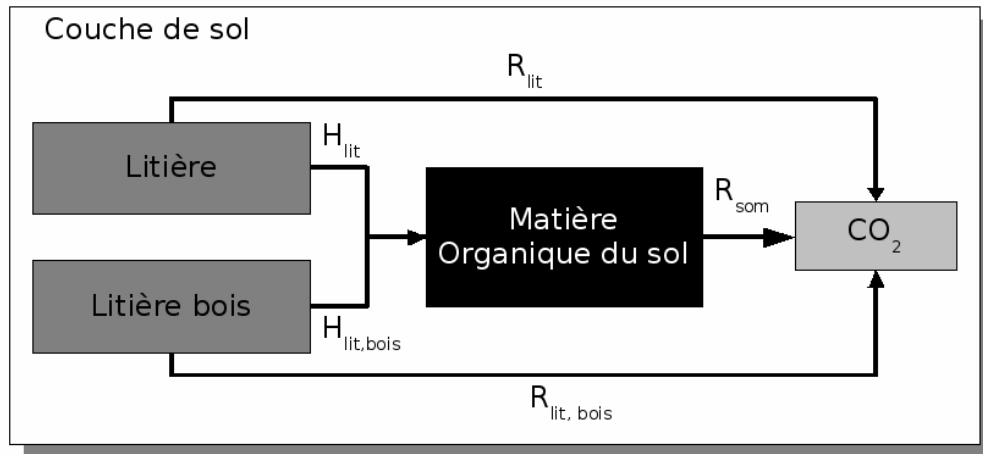


Figure 12: Humification et Minéralisation

$$1. \quad R_{\text{lit}} = C_{\text{lit}} f_{\text{H}_2\text{O}} f_T \text{str}_{\text{ae}}$$

$$3. \quad H_{N,\text{lit}} = \frac{R_{N,\text{lit}}}{2}$$

$$2. \quad R_{N,\text{lit}} = R_{\text{lit}} \frac{20}{(C/N)_{\text{lit}}^2}$$

$$4. \quad H_{\text{lit}} = H_{N,\text{lit}} (C/N)_{\text{som}}$$

La quantité de matière organique est supposée à l'équilibre pour les simulations effectuées. La minéralisation de la matière organique du sol est donc égale à ce qui arrive de la litière.

$$R_{\text{som}} = H_{\text{lit}} + H_{\text{libois}}$$

2.2.2.3.6 Le CO₂ dans le sol

Pour chaque couche la quantité de CO₂ totale se répartit entre l'air et l'eau en fonction de la température, de la saturation en eau de la couche et du pH.

$$CO_{2\text{ total}} = (C_g V_g + C_w V_w)$$

Avec C_g la concentration en CO₂ dans la phase gaz, C_w la concentration en CO₂ dans l'eau, V_g le volume de gaz dans les pores, V_w le volume d'eau dans les pores. V_g et V_w sont déduits de la teneur en eau des couches (θ) calculée par le cycle de l'eau du modèle et de la teneur en eau à saturation (θ_{sat}) évaluée à partir de la texture du sol dans la partie eau du modèle également.

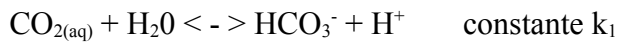
$$\theta = \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{total}}}$$

$$V_w = \theta V_{\text{total}}$$

$$\theta_{\text{sat}} = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{total}}}$$

$$V_g = (\theta_{\text{sat}} - \theta) V_{\text{total}}$$

Le CO₂ dissous est lié à la pCO₂ de la phase gaz et au pH de l'eau par les réactions :



$$\frac{C_w}{pCO_2} = k_0 + \frac{k_0 k_1}{[H^+]} + \frac{k_0 k_1 k_2}{[H^+]^2} = x k_{pH}$$

Le CO₂ dans l'air est lié à pCO₂ et la température de la couche (T) par la relation des gaz parfaits.

$$C_g = \frac{pCO_2}{[R_g T]} \quad \text{Avec } R_g \text{ la constante des gaz parfaits.}$$

Cela permet de déduire $p\text{CO}_2$ et ainsi C_g et C_w à partir de T , du pH , de $\text{CO}_2_{\text{total}}$ et de la saturation en eau de la couche en combinant les trois relations.

$$\text{CO}_{2\text{total}} = p\text{CO}_2 \left(\frac{V_g}{R_g T} + x k_{\text{pH}} V_w \right)$$

La circulation du CO_2 dans les couches de sol se fait sous deux formes : la diffusion du CO_2 dans l'air et le drainage du CO_2 dissous dans l'eau.

$$\frac{-d\text{CO}_2}{dt} = \bar{D}_g \cdot \text{grad}(p\text{CO}_2) + \text{div}(C_w \bar{F}_w)$$

avec D_g le coefficient de diffusion du CO_2 dans le sol, F_w le flux d'eau.

La diffusion du CO_2 et la circulation de l'eau sont résolues numériquement par la méthode des différences finies. Chaque couche de sol est considérée homogène et les valeurs des différentes variables sont calculées au centre de chaque couche. L'équation est discrétisée selon le schéma décrit à la figure 13.

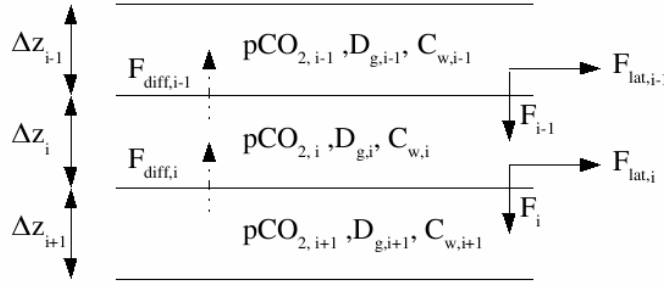


Figure 13: Discretisation de la circulation du CO_2

$$\frac{d\text{CO}_{2,i}}{dt} = \frac{[F_{\text{diff},i} - F_{\text{diff},i-1}]}{[C_{w,i-1} F_{i-1} - C_{w,i} F_i - C_{w,i} F_{\text{lat},i}]} \quad \text{avec} \quad F_{\text{diff},i} = D_{\text{gmoy}(i,i+1)} \frac{p\text{CO}_{2,i+1} - p\text{CO}_{2,i}}{(\Delta z_i + \Delta z_{i+1})/2}$$

F_i et $F_{\text{lat},i}$ les flux d'eau calculés par la partie hydrologique du modèle, Δz_i l'épaisseur de la couche i , et $D_{\text{gmoy}(i,i+1)}$ le coefficient de diffusion équivalent entre les couches i et $i+1$.

En pratique on prend la moyenne pondérée par l'épaisseur des couches.

$$D_{g, \text{moy}(i, i+1)} = \frac{D_{g, i+1} \Delta z_{i+1} + D_{g, i} \Delta z_i}{\Delta z_i + \Delta z_{i+1}}$$

Les coefficients de diffusion $D_{g, i}$ sont calculés comme le produit du coefficient de diffusion dans l'air et de la tortuosité du milieu poreux.

$$D_{g, i} = D_{g0} \left(\frac{T_i}{273.2} \right)^{1.75} \text{Tor} \quad (\text{Fang and Moncrieff, 1999}) \quad D_{g0} = 1.39 \cdot 10^{-05} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Tor} = \frac{(\theta_{\text{sat}} - \theta)^{(7/3)}}{(\theta_{\text{sat}})^2}$$

Les conditions limites pour la diffusion sont :

– en haut du sol :

$$p\text{CO}_{2, 0} = p\text{CO}_{2, \text{atm}}$$

$$D_{g, \text{moy}} = D_{g, 1}$$

$$\Delta z_0 = \Delta z_1$$

– en bas du sol :

$$F_{\text{diff}, n+1} = 0 \text{ (diffusion nulle)}$$

Les conditions limites de drainage sont celles de l'eau, c'est à dire drainage libre en bas du sol, et infiltration calculée pour la couche limite en haut du sol. Le CO_2 dissous dans l'eau en haut du sol est en équilibre avec la $p\text{CO}_{2\text{atm}}$.

2.2.2.4 Le cycle de l'azote

Le cycle de l'azote joue à la fois un rôle dans le développement des racines et dans la décomposition de la matière organique du sol comme on l'a vu dans le cycle du carbone. Il peut également avoir une rétroaction sur la photosynthèse. Enfin, il sera important dans le modèle chimique dans lequel il contrôle les variations saisonnières de l'acidité du sol par l'apport et le prélèvement des ions NH_4^+ et NO_3^- . Cependant, dans les simulations effectuées dans les Vosges, on a considéré que ce n'était pas l'élément limitant pour la photosynthèse compte tenu des carences en magnésium sur les sols acides, et cette rétroaction a été ignorée.

Le cycle de l'azote est très lié à ceux du carbone et de l'eau. Les différents réservoirs correspondent à ceux du carbone pour ce qui est de la végétation. Les réservoirs d'azote sont : la réserve de l'arbre, les feuilles, les branches, le tronc, les racines fines, les racines épaisses, la litière, la litière bois, la matière organique des sols, NH_4^+ dans le sol et NO_3^- en solution dans l'eau du sol (figure 14).

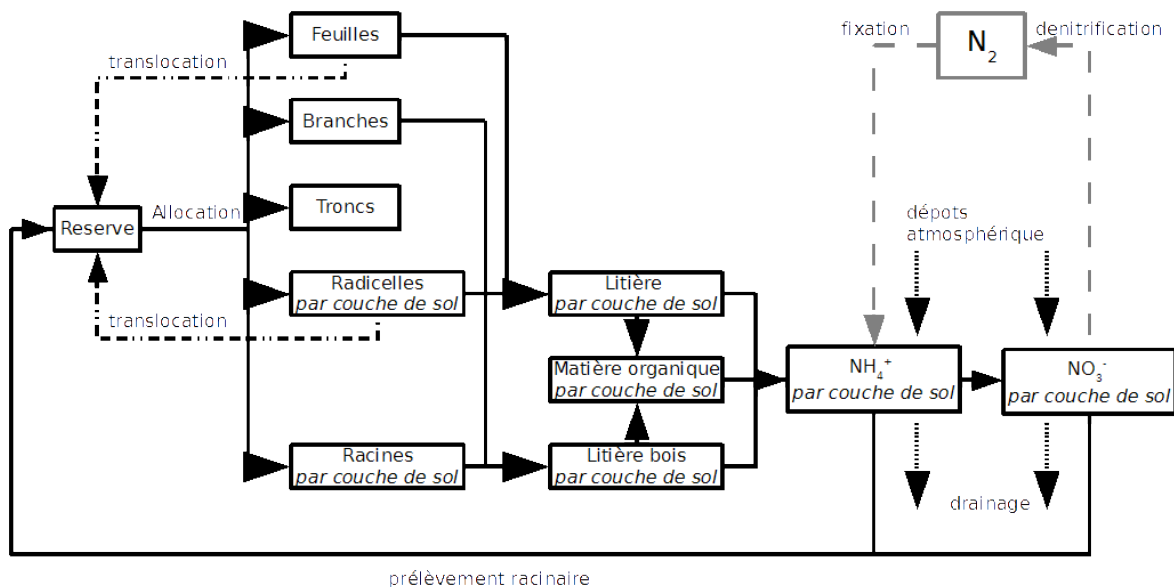


Figure 14: Schéma général du cycle de l'azote dans ASPECTS

L'azote est prélevé sous forme NH_4^+ et NO_3^- par la végétation dans les différentes couches de sol et stocké avant d'être alloué pour la croissance des différents organes de l'arbre. Lors du

renouvellement des feuilles et des racines une partie de l'azote est récupérée mais le reste est transféré à la litière. La litière sera finalement décomposée et l'azote retournera au sol sous forme NH_4^+ . Parallèlement à ce cycle dans la végétation, l'azote arrive dans le sol par les dépôts atmosphériques et la fixation de N_2 par les micro-organismes en symbiose avec la végétation puis percole à travers les différentes couches de sol jusqu'à être finalement drainé. Au cours de cette percolation, se produisent les réactions de nitrification et de dénitrification qui transforment NH_4^+ en NO_3^- puis en N_2 .

2.2.2.4.1 Prélèvement de la végétation

Le prélèvement par la végétation est limité par la quantité d'azote reçue par les racines fines. Cette quantité est liée à la fois à la diffusion au voisinage des racines, à la quantité d'eau prélevée et à la quantité maximale assimilable par les racines.

La diffusion est calculée séparément pour NH_4^+ et NO_3^- en résolvant l'équation de diffusion à l'équilibre selon le modèle de Robinson et Rorison (1983) :

$$\text{NH}_{4\text{diff},i} = \frac{4 \pi D_{\text{NH}_4,i} (\text{NH}_{4\text{fr}} - \text{NH}_{4\text{w},i}) B_{\text{NH}_4,i}}{1 + \frac{\ln(\pi l v_{\text{fr},i} r_{\text{fr}}^2)}{1 - \pi l v_{\text{fr},i} r_{\text{fr}}^2}}$$

$$\text{NO}_{3\text{diff},i} = \frac{4 \pi D_{\text{NO}_3,i} (\text{NO}_{3\text{fr}} - \text{NO}_{3\text{w},i}) B_{\text{NO}_3,i}}{1 + \frac{\ln(\pi l v_{\text{fr},i} r_{\text{fr}}^2)}{1 - \pi l v_{\text{fr},i} r_{\text{fr}}^2}}$$

Avec pour la couche i , $\text{NH}_{4\text{diff},i}$ et $\text{NO}_{3\text{diff},i}$ les flux prélevés par diffusion par unité de longueur racinaire, $D_{\text{NH}_4,i}$ et $D_{\text{NO}_3,i}$ les coefficients de diffusion, $\text{NH}_{4\text{fr}}$ et $\text{NO}_{3\text{fr}}$ les concentrations à la surface des racines, $\text{NH}_{4\text{w},i}$ et $\text{NO}_{3\text{w},i}$ les concentrations dans l'eau, $B_{\text{NH}_4,i}$ et $B_{\text{NO}_3,i}$ les pouvoirs tampon des sols, $l v_{\text{fr},i}$ la longueur volumique des racines fines (en cm cm^{-3}) et r_{fr} le rayon moyen des racines fines.

$\text{NH}_{4\text{fr}} = \text{NO}_{3\text{fr}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ constantes pour toutes les couches

Les coefficients de diffusion sont calculés d'après les équations de Clarke et Barley (1968)

$$D_{\text{NH}_4,i} = (0.98 + 11.06 \theta_i) 10^{-7} \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{\text{NO}_3,i} = (0.36 + 22.0 \theta_i) 10^{-6} \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs de B sont calculées d'après les équations de Baldwin (1975)

$$B_{\text{NH}_4,i} = \frac{(10^{-5} (\theta_i^2))}{D_{\text{NH}_4,i}} \quad \text{et} \quad B_{\text{NO}_3,i} = \theta_i$$

La quantité d'azote en solution dans l'eau du sol est calculée pour chaque couche ($\text{mol}_N \text{ cm}^{-3}$) :

$$\text{NH}_{4w,i} = \frac{\text{NH}_{4,i}}{14 \Delta z_i B_{\text{NH}_4,i} 10^6} \quad \text{NO}_{3w,i} = \frac{\text{NO}_{3,i}}{(14 \Delta z_i B_{\text{NO}_3,i} 10^6)}$$

La longueur volumique (lv_{fr}) des racines fines dépend du contenu en carbone du réservoir correspondant aux racines pour la couche i ($C_{fr,i}$).

$$lv_{fr,i} = \frac{C_{fr,i}}{\rho_{fr} \pi r_{fr}^2} \quad \text{avec } \rho_{fr} = 0.075 \text{ g de C cm}^{-3} \text{ et } r_{fr} = 0.025 \text{ cm}$$

Le flux reçu avec le prélèvement d'eau est fonction du prélèvement U_i pour la couche i, de la quantité présente dans la couche ($\text{NH}_{4,i}$ et $\text{NO}_{3,i}$) et du pouvoir tampon.

$$\text{NH}_{4\text{flow},i} = \frac{U_i * \text{NH}_{4,i}}{1000 \Delta z_i B_{\text{NH}_4,i}} \quad \text{NO}_{3\text{flow},i} = \frac{U_i * \text{NO}_{3,i}}{1000 \Delta z_i B_{\text{NO}_3,i}}$$

La quantité maximale assimilable par les racines est calculée comme le produit de la quantité maximale d'absorption par la longueur des racines (N_{max}) et un facteur de stress dû au manque d'eau.

$$N_{\text{upmax},i} = \frac{N_{\text{max}} C_{fr,i}}{\rho_{fr} \pi r_{fr}^2} \text{strs}_{\text{H}_2\text{O}}$$

La quantité maximale d'azote disponible pour la plante est calculée par :

$$N_{upmax,tot} = \sum_i [\min(N_{upmax,i}; NH_{4flow,i} + NH_{4diff,i}) + \min(N_{upmax,i}; NO_{3flow,i} + NO_{3diff,i})]$$

Cette quantité est comparée au besoin en azote de la végétation. Ce besoin correspond à la quantité d'azote nécessaire pour atteindre la réserve maximale accumulable par la végétation.

Cette réserve maximale est fonction de l'âge de la végétation et de son contenu en azote N_{tot} .

$$resN_{max} = 0.1 (12.5 - \text{âge}) N_{tot} \quad \text{si âge de la végétation} < 10 \text{ ans}$$

$$resN_{max} = 0.25 N_{tot} \quad \text{si âge} > 10 \text{ ans}$$

Le prélèvement est effectué de façon à compléter la réserve. Si la quantité d'azote disponible est supérieure à la quantité nécessaire alors le reste n'est pas prélevé.

Si $N_{upmax,tot} < resN_{max} - resN$ avec $resN$ le contenu du réservoir de réserve en azote.

$$NH_{4up,i} = NH_{4flow,i} + NH_{4diff,i}$$

$$NO_{3up,i} = NO_{3flow,i} + NO_{3diff,i}$$

$$N_{up,tot} = N_{upmax,tot}$$

Si $N_{upmax} > resN_{max} - resN$

$$NH_{4up,i} = \min(N_{upmax,i}; NH_{4flow,i} + NH_{4diff,i}) \frac{1}{2} \frac{resN_{max} - resN}{N_{upmax,tot}}$$

$$NO_{3up,i} = \min(N_{upmax,i}; NO_{3flow,i} + NO_{3diff,i}) \frac{1}{2} \frac{resN_{max} - resN}{N_{upmax,tot}}$$

$$N_{up,tot} = \sum_i (NO_{3up,i} + NH_{4up,i})$$

2.2.2.4.2 Allocation de l'azote par la végétation

Une fois l'azote prélevé et stocké par la végétation (resN), il est alloué aux différents organes en fonction de leurs besoins respectifs.

$$N_{\text{dem,or}} = C_{\text{or}} \left(\frac{1}{(C/N)_{\text{op,or}}} - \frac{1}{(C/N)_{\text{or}}} \right)$$

Avec OR le réservoir considéré (feuilles, branches, tronc, racines épaisses et racines fines), $N_{\text{dem,OR}}$ la demande en azote, C_{or} le contenu du réservoir de carbone correspondant, $(C/N)_{\text{op,OR}}$ le rapport C/N idéal pour l'organe considéré et $(C/N)_{\text{OR}}$ le rapport actuel.

Si la réserve n'est pas suffisante pour répondre à la demande totale, l'azote disponible est réparti équitablement entre les différents organes en fonction de leurs besoins.

2.2.2.4.3 Transfert de l'azote à la litière

Le transfert à la litière se fait de manière similaire au carbone en fonction du contenu en azote du N_{or} , du taux de renouvellement $\tau_{\text{r, or}}$ et des coupes $f_{\text{cut, or}}$.

$$F_{\text{litiN,or}} = \frac{N_{\text{or}}}{\tau_{\text{r, or}}} + N_{\text{or}} f_{\text{cut, or}}$$

Sauf pour les feuilles caduques qui tombent uniquement et totalement en phase 4 (automne).

Contrairement au carbone cependant, une partie de l'azote est récupérée lors du renouvellement des feuilles et des racines fines ($F_{\text{transN,or}}$).

$$F_{\text{transN,or}} = R_{(C/N), \text{or}} \frac{N_{\text{or}}}{\tau_{\text{r, or}}} \qquad F_{\text{litiN,or}} = (1 - R_{(C/N), \text{or}}) \frac{N_{\text{or}}}{\tau_{\text{r, or}}} + N_{\text{or}} f_{\text{cut, or}}$$

pour les racines et les aiguilles avec $R_{(C/N), \text{or}}$ le taux de récupération de l'azote, dépendant de l'organe et de la végétation. Le même principe de taux de récupération est utilisé lors de la phase 4 des arbres décidus.

2.2.2.4.4 Humification et minéralisation pour l'azote

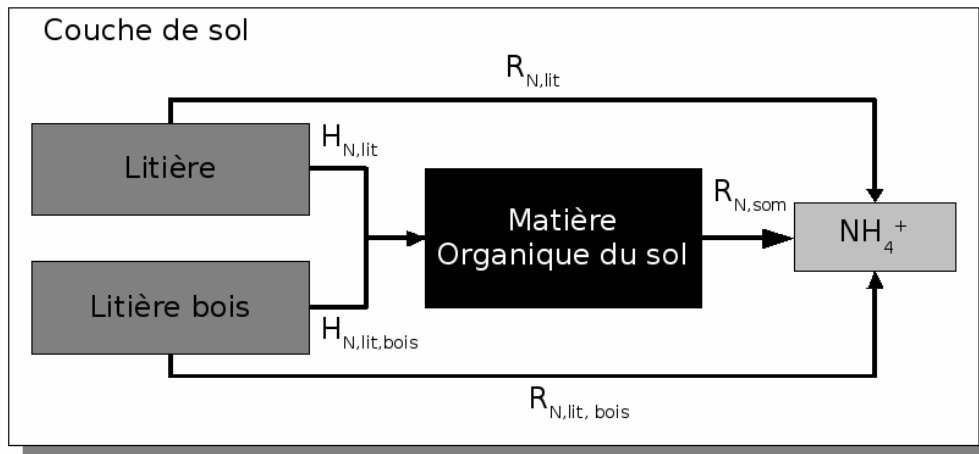


Figure 15: Humification et minéralisation pour l'azote

Les flux d'azote entre la litière, la matière organique du sol et le sol (figure 15) sont liés à ceux du carbone. Les flux de la litière ont déjà été calculés dans le cycle du carbone.

$$R_{N,lit} = R_{lit} \frac{20}{(C/N)_{lit}^2} \quad H_{N,lit} = \frac{R_{N,lit}}{2}$$

pour les deux litières avec R_{lit} le flux de carbone

Le flux depuis la matière organique du sol vers le sol est déduit de celui du carbone et du rapport C/N de la matière organique du sol.

$$R_{N,som} = R_{som} \frac{15}{(C/N)_{som}^2}$$

2.2.2.4.5 Fixation

Une partie de l'azote est directement échangée avec le N_2 atmosphérique par deux processus : la fixation de N_2 par les micro-organismes en symbiose avec la végétation et la réaction de dénitrification qui transforme le NO_3^- de sol en N_2 .

Le fixation symbiotique totale Fix_{tot} dépend du type de végétation (arbres décidus ou à feuillage persistant) et est constante au cours de l'année sauf en phase 5 des décidus (hiver) où elle est nulle. L'azote est fixé sous forme NH_4^+ . La quantité totale d'azote fixée est répartie entre les différentes couches (Fix_i) en fonction de la quantité de litière.

$$Fix_i = Fix_{tot} \frac{C_{lit,i} + C_{lit,bois,i}}{\sum_k (C_{lit,k} + C_{lit,bois,k})}$$

2.2.2.4.6 Dépôts atmosphériques et drainage

Les dépôts atmosphériques sont la principale source d'azote pour le système. Cet azote entre dans le sol dissous dans l'eau de pluie qui percole à travers les couches de sol successives, avant d'être finalement drainé vers la nappe et la rivière.

Les dépôts atmosphériques sont calculés pour l'année et répartis en fonction des précipitations de la journée (Pr) pour NH_4^+ et NO_3^- . Ces dépôts sont le flux rentrant dans la première couche.

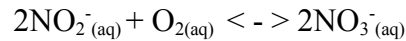
$$Dep_{NH_4^+} = Dep_{NH_4^+, annuel} \times \frac{Pr}{\sum_{annee} Pr} \qquad Dep_{NO_3^-} = Dep_{NO_3^-, annuel} \times \frac{Pr}{\sum_{annee} Pr}$$

Le drainage de NH_4^+ et NO_3^- se fait sous forme dissoute dans l'eau. La percolation de l'eau (F_i) calculée dans le cycle de l'eau et le pouvoir tampon des sols ($B_{NH_4,i}$ et $B_{NO_3,i}$) pour chaque couche i en sont les principaux facteurs. Les flux de la couche i à la couche $i+1$ et le drainage de la dernière couche sont calculés selon :

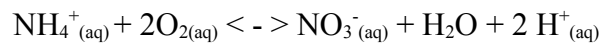
$$Drain_{NH_4,i} = F_i \frac{NH_{4,i}}{1000 \Delta z_i B_{NH_4,i}} \qquad Drain_{NO_3,i} = F_i \frac{NO_{3,i}}{1000 \Delta z_i B_{NO_3,i}}$$

2.2.2.4.7 Nitrification

La nitrification est une double réaction d'oxydation de NH_3 en NO_2^- puis en NO_3^- qui se produit dans le sol au cours du drainage. Cette réaction est influencée par le pH, la température, la quantité d'air et la quantité d'eau.



Le modèle transforme NH_4^+ en NO_3^- par la réaction globale



Pour la température, on fait l'hypothèse suivante : la température optimale pour la nitrification est la même que celle de croissance des racines fines

$$f_{\text{nitr},T} = f_{\text{stress},T}$$

Pour la quantité d'air et d'eau, l'hypothèse est la suivante : le rapport optimal pour la réaction est obtenu à la capacité au champ θ_{fc} .

$$f_{\text{nitr},H_2O} = 1 - \frac{\theta - \theta_{fc}}{\theta_{\text{sat}} - \theta_{fc}} \quad \text{si } \theta > \theta_{fc} \qquad f_{\text{nitr},H_2O} = 1 - \frac{\theta_{fc} - \theta}{\theta_{fc} - \theta_{wp}} \quad \text{si } \theta < \theta_{fc}$$

Le pH a un effet limitant sur la réaction. Un sol acide limite la réaction en dessous d'une valeur de pH de 6.2 et la stoppe totalement en dessous de 3.4.

$$f_{\text{nitr},pH} = 0 \quad \text{si } pH < 3.4$$

$$f_{\text{nitr},pH} = 1 \quad \text{si } pH > 6.2$$

$$f_{\text{nitr},pH} = 1 - \frac{pH - 3.4}{6.2 - 3.4} \quad \text{entre les deux}$$

Seul le plus limitant de ces facteurs est pris en compte.

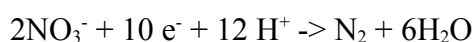
La quantité de NH_4^+ transformée en NO_3^- est fonction de la quantité de NH_4 présente dans la couche.

$$\text{NH}_{4\text{nitr},i} = 0.1 \text{ NH}_{4,i} f_{\text{nitr},i} \quad \text{avec } f_{\text{nitr},i} = \min(f_{\text{nitr},T,i}; f_{\text{nitr},\text{H}_2\text{O},i}; f_{\text{nitr},\text{pH},i})$$

Pour la couche i avec $\text{NH}_{4,i}$ la quantité totale de NH_4 dans la couche, et $\text{NH}_{4\text{nitr},i}$ la quantité transformée dans la couche.

2.2.2.4.8 Dénitrification

La dénitrification est un ensemble de réactions par lesquelles NO_3^- est réduit en N_2 en passant par NO_2^- , NO et N_2O . La demi-réaction globale s'écrit



Cette réaction est calculée pour chaque couche de sol. Quatre facteurs vont la limiter : la température, la quantité d'eau, la disponibilité de NO_3^- et la respiration du sol. Dans le calcul, la température et la teneur en eau du sol interviennent comme facteurs limitants. La réaction est calculée deux fois, la première pour un contrôle par la respiration du sol, la deuxième pour un contrôle par l'azote disponible. C'est le résultat le plus bas des deux qui est utilisé.

Une température trop basse stoppe la dénitrification. On considère que pour une température inférieure à 2°C la réaction est stoppée, tandis qu'au-delà de 25°C la température ne joue plus un rôle limitant. Le facteur de température est calculé linéairement entre les deux :

$$\begin{aligned} f_{\text{denit},T,i} &= 0 & \text{si } T_i < 2^\circ\text{C} \\ f_{\text{denit},T,i} &= 1 & \text{si } T_i > 25^\circ\text{C} \\ f_{\text{denit},T,i} &= \frac{T_i - 2}{25 - 2} & \text{entre les deux } T \text{ en } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Le facteur dû à l'eau est calculé à partir de la teneur en eau moyenne de la couche :

$$f_{\text{denit}, \text{H}_2\text{O}, i} = \frac{4.82}{14.0 \frac{16.0}{14.0^{1.39 \text{WFPS}}}} \quad \text{avec } \text{WFPS} = \frac{\theta_{\text{moy,day}, i}}{(\rho_{s,i} - \rho_i) / \rho_{s,i}}$$

où $\theta_{\text{moy,day}, i}$ est la moyenne journalière de θ pour la couche, $\rho_{s,i}$ la densité de la partie solide de la couche et ρ_i la densité de la couche.

La réaction peut-être limitée soit par la quantité de NO_3 disponible, soit par la respiration du sol. Le calcul est différent selon ce qui contrôle la réaction :

- Réaction limitée par la disponibilité de NO_3^- :

$$\text{Denit}_{\text{NO}_3, i} = \frac{50 \cdot \text{NO}_{3,i} \times 1000}{\Delta z_i \times \rho_i} \text{ en (kg N ha}^{-1} \text{ j}^{-1} \text{)}$$

avec $\text{NO}_{3,i}$ le contenu en NO_3 de la couche i , Δz_i son épaisseur et ρ_i sa densité.

- Réaction limitée par la respiration du sol en $\text{kg N ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$:

$$\text{Denit}_{\text{CO}_2, i} = \frac{24000}{1 + \left(\frac{200}{e^{0.35 \text{HET}}} \right)} - 100$$

avec $\text{HET} = 10 (R_{\text{lit}, i} + R_{\text{lit,bois}, i} + R_{\text{som}, i})$

La quantité finale de NO_3 transformée pour la couche i est finalement égale à :

$$\text{NO}_{3, \text{denit}, i} = f_{\text{denit}, T, i} f_{\text{denit}, \text{H}_2\text{O}, i} 10^{-4} \min(\text{Denit}_{\text{NO}_3, i} ; \text{Denit}_{\text{CO}_2, i}) \text{ en (gN m}^{-2} \text{ j}^{-1} \text{)}$$

2.2.3 Le Modèle WiTCh

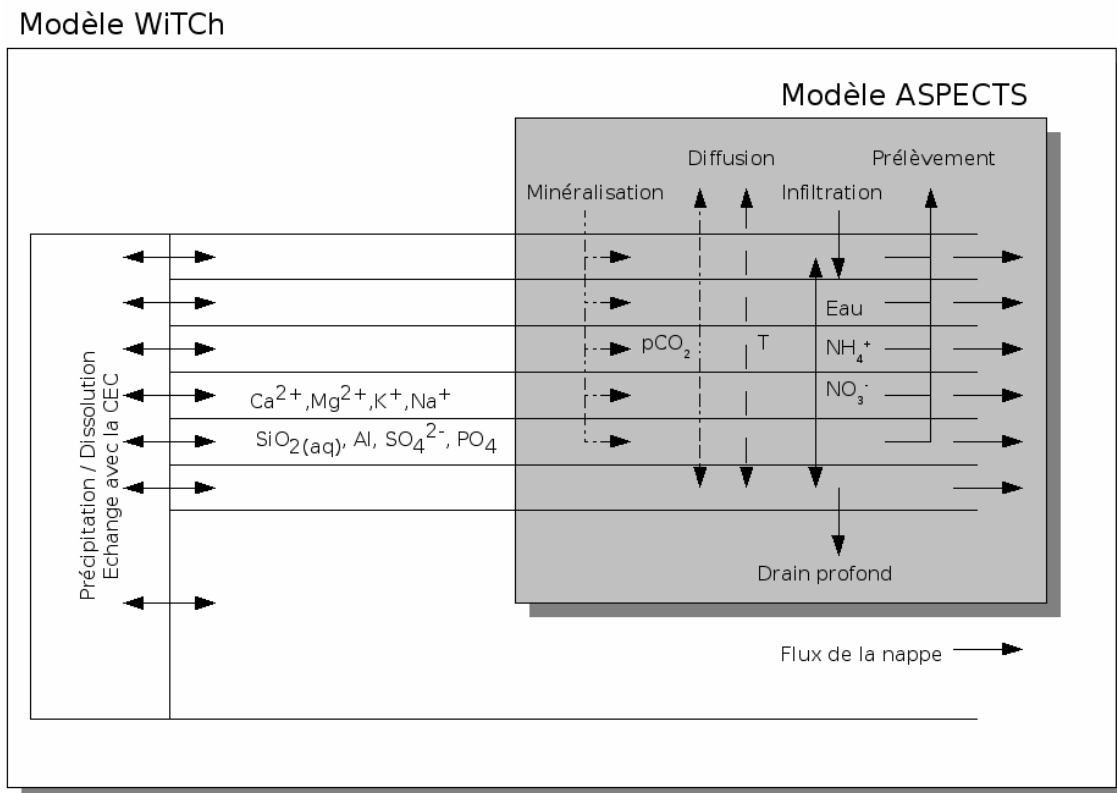


Figure 16: Agencement des modèles ASPECTS et WiTCh

Le modèle WiTCh (Weathering at The Catchment scale) (Goddéris et al 2006) est un modèle géochimique numérique constitué d'un empilement de couches homogènes dont les bilans de masse et les équilibres chimiques sont calculés simultanément pour différentes espèces. Les valeurs de température et de pression partielle en CO_2 sont égales pour chaque couche à leur valeur au milieu de celle-ci. Le principe de ce découpage et de résolution des transferts verticaux est similaire à ce qui a été utilisé pour le sol du modèle ASPECTS. Les étages supérieurs du modèle WiTCh correspondent au sol décrit dans ASPECTS dont les résultats pour la pCO_2 , la température, la teneur en eau, les flux d'eau verticaux et latéraux, le prélèvement racinaire et la minéralisation sont repris (figure 16).

Le modèle effectue un bilan en concentration en solution pour Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{SiO}_{2(\text{aq})\text{total}}$, Al_{total} , SO_4^{2-} et PO_4total . On notera ces variables (X) par la suite. Les bilans de NH_4^+ et NO_3^- ne sont pas effectués par WiTCh car le cycle de l'azote est déjà inclus dans ASPECTS. Les phénomènes représentés sont le transport des éléments par l'eau, la dissolution, la précipitation des minéraux et les échanges avec le complexe d'échange cationique (CEC) du sol par diffusion. Le modèle recalcule à chaque pas de temps l'état du CEC. En revanche la composition minéralogique du sol est fixe; le bilan pour chaque minéral n'est pas effectué. En conséquence la proportion de chaque minéral dans le sol reste constante au cours de la simulation. Le CEC représente le pouvoir tampon du sol pour les cations, tandis que la précipitation et la dissolution de minéraux secondaires font tendre l'équilibre chimique du sol vers un état observé.

Pour chaque couche et pour chaque élément le bilan en solution (figure 17) s'écrit :

$$\frac{d[X]}{dt} = [F_{\text{top}} - F_{\text{bottom}} - F_{\text{lat}}] + [F_{\text{min}} - F_{\text{up}}] + [F_{\text{weath}} - F_{\text{prec}}] + F_{\text{exchange}}$$

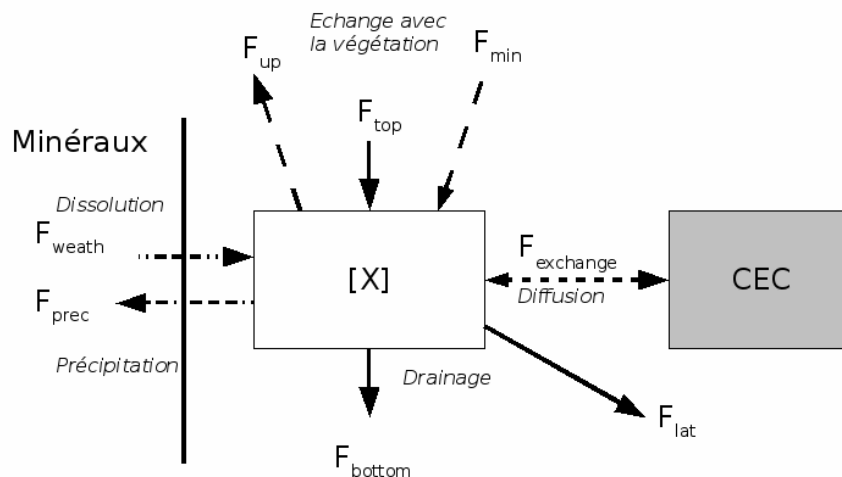


Figure 17: Bilan effectué par WiTCh pour chaque élément et chaque couche de sol.

Avec [X], la concentration de l'espèce considérée (X), F_{top} et F_{bottom} les flux verticaux arrivant de la couche supérieure et partant vers la couche inférieure, F_{lat} le flux perdu latéralement,

$F_{\min}$ l'apport par minéralisation de matière organique, F_{up} le prélèvement par la végétation, F_{weath} l'apport dû à la dissolution des minéraux primaires et secondaires, F_{prec} la perte par précipitation en minéraux secondaires et F_{exchange} le flux d'échange de l'espèce avec le complexe d'échange du sol pour cette couche.

En plus du bilan effectué pour les différents éléments, le modèle recalcule à chaque pas de temps le pH et la spéciation pour 17 espèces (Y) à partir des valeurs (X), de la variable ANC (Acid Neutralizing Capacity) et de la $p\text{CO}_2$. Les espèces (Y) sont : H^+ , HO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3 , Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et H_3PO_4 et R^- (les acides organiques).

2.2.3.1 Transferts liés à l'infiltration de l'eau

Le modèle WiTCh original ne prévoit que des échanges verticaux du haut vers le bas, ce qui correspond aux conditions de sol habituelles. Cependant, certaines concentrations dans le sol en période sèche ne peuvent s'expliquer que par des remontées capillaires d'une eau plus profonde. De plus, comme cela a été dit dans la partie concernant le drainage du modèle ASPECTS, il est possible que dans certaines situations l'eau soit drainée dès les premiers horizons du sol en fonction de la pente et de la saturation des couches supérieures.

Aux transferts verticaux F_{top} et F_{bottom} a été ajouté un terme F_{lat} qui correspond au drainage latéral ajouté dans ASPECTS dont les flux d'eau (Q et Q_{lat}) sont repris dans WiTCh. Une condition sur le signe de Q permet à celui-ci d'être négatif.

L'équation différentielle en concentration liée à l'écoulement s'écrit :

$$\frac{d(C)}{dt} = \frac{d\left(\frac{n}{V_{\text{eau}}}\right)}{dt} = \frac{1}{V_{\text{eau}}} \left(\frac{dn}{dt} - \frac{dV_{\text{eau}}}{dt} C \right)$$

avec C la concentration moyenne pour la couche, n la quantité de matière par mètre carré, V_{eau} le volume d'eau par mètre carré.

La variation en concentration due aux flux entrant et sortants est discrétisée selon le schéma présenté à la figure 18 :

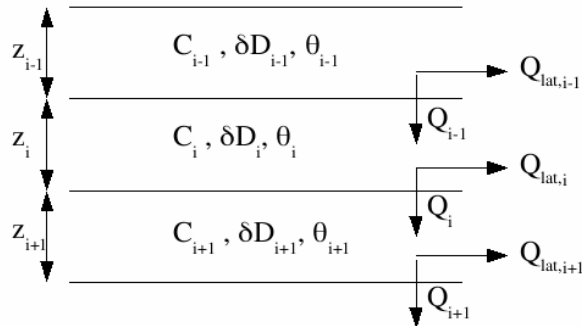


Figure 18: Discretisation des flux d'eau

L'équation discrétisée devient :

$$\frac{d(C_i)}{dt} = \frac{1}{z_i \theta_i} \left(F_{i-1} - F_i - Q_{lat,i} C_i - z_i \frac{d\theta_i}{dt} C_i \right) \quad F_i = \begin{cases} Q_i C_i & \text{si } Q_i \geq 0 \\ Q_i C_{i+1} & \text{si } Q_i < 0 \end{cases}$$

avec θ_i la teneur en eau, z_i l'épaisseur de la couche

Q_i ne peut pas être négatif pour la dernière couche car celle-ci est en drainage libre.

2.2.3.2 Échanges avec l'écosystème

Un problème s'est posé lors de la mise en œuvre du modèle sur le site de Senone. Celui-ci est en effet situé sur des grès et est très pauvre en minéraux facilement altérables. La concentration en nutriments dans l'eau du sol est donc très sensible aux concentrations dans la pluie, à l'apport par dégradation de la matière organique et au drainage. De fait, les concentrations dans les eaux de sol sont fortement contrastées entre les horizons de surface et les horizons profonds. Le modèle original qui répartit le prélèvement de nutriments de la même façon que le prélèvement en eau aboutit, dans ce cas particulier, à une demande trop importante dans certaines couches par rapport à ce qui est disponible. Pour palier à ce problème, le prélèvement a été réparti ici en fonction du flux passif, c'est à dire de la quantité de nutriments absorbés par la végétation dans chaque couche du simple fait du prélèvement

en eau. Cette distribution aboutit à un prélèvement bien plus important dans les couches plus riches et sépare de fait des horizons où la végétation prélève essentiellement de l'eau, et des horizons où la végétation se fournit réellement en nutriments. Un autre changement par rapport au modèle original est la prise en compte séparée du bois et des feuilles pour la végétation. Les besoins en nutriment pour le bois sont en effet moins importants, ce qui fait une différence importante sur la répartition annuelle des prélèvements surtout pour les feuillus.

Le prélèvement de nutriments par la végétation (U) est fonction du besoin lié à sa croissance. La quantité totale prélevée pour chaque élément (X) est calculée à partir de la production primaire nette de carbone (NPP en mol de C s⁻¹m⁻²) de la végétation et au rapport X/C moyen de la végétation. Cette quantité totale prélevée est répartie entre les différentes couches de sol en fonction du flux passif, c'est à dire la quantité d'eau prélevée dans la couche pour la transpiration (Q_{up}) multipliée par la concentration de l'élément dans la couche. Le prélèvement se fait donc dans les horizons du sol où se trouvent à la fois une quantité importante de racines, car c'est là que l'eau est prélevée, et l'élément en forte concentration.

$$U_{x,i} = NPP \frac{X}{C} \frac{Q_{up,i}[X]_i}{\sum_k Q_{up,k}[X]_k} \text{ pour l'élément X dans la couche } i$$

Cela ne tient pas compte du recyclage des nutriments par la végétation car il est difficile de l'estimer sans connaître précisément la composition des tissus métaboliques qui sont renouvelés. Dans le cas où l'on dispose de données séparées pour la composition des tissus métaboliques (feuilles ou aiguilles et racines fines) et du bois pour le type de végétation considéré, il est possible de remplacer la NPP par la croissance (ΔC) de la masse végétale calculée pour chaque réservoir de végétation :

$$U_{x,i} = \left(\Delta C_{\text{feuilles}} \left(\frac{X}{C} \right)_{\text{feuilles}} + \Delta C_{\text{bois}} \left(\frac{X}{C} \right)_{\text{bois}} \right) \frac{Q_{up,i}[X]_i}{\sum_k Q_{up,k}[X]_k}$$

Ce prélèvement est compensé, sur le long terme, par la décomposition de matière organique qui libère à nouveau les éléments prélevés dans le sol. La minéralisation (M) est calculée à partir de la respiration de la litière, de la litière de bois et de la matière organique du sol. Elle est donc surtout importante dans les couches supérieures du sol. Comme pour le prélèvement, l'apport en élément X est fonction du carbone libéré sous forme de CO₂ (en mol de C s⁻¹m⁻²) et du rapport (X/C) moyen de la végétation.

$$M_{x,i} = \sum_k (CO_2)_{i,k} \frac{X}{C} \text{ pour le composé X, la couche i et k les sources de CO}_2 \text{ du sol.}$$

Dans le cas où l'on dispose de données séparées pour le bois et les feuilles :

$$M_{x,i} = \sum_k \left((CO_2)_{i,\text{litière bois}} \left(\frac{X}{C} \right)_{\text{bois}} + (CO_2)_{i,\text{litière feuilles}} \left(\frac{X}{C} \right)_{\text{feuilles}} \right)$$

La seule exception à la répartition du prélèvement concerne l'azote dont le bilan n'est pas calculé dans le Modèle WiTCh puisqu'il n'entre en compte que dans le calcul de l'ANC. Ce sont donc les résultats du modèle ASPECTS qui sont utilisés tels quels lors du calcul saisonnier.

2.2.3.3 Dissolution et précipitation

Chaque couche du modèle comporte une description texturale et minéralogique. La texture est décrite de façon similaire à celle des couches du modèle ASPECTS. Le sol et la roche sont décrits par la proportion d'argile (< 2 µm), de limons (< 50 µm), de sable (< 2 mm), et de pierres (> 2 mm). Cette texture permet d'estimer la surface réactive totale du sol. La minéralogie décrit la proportion de cette surface réactive occupée par chaque minéral. Le modèle WiTCh comporte les formules et les constantes de réaction de 31 espèces minérales dont 18 minéraux primaires et 13 minéraux secondaires (cf annexe).

Le système est ouvert et la dissolution des minéraux est lente par rapport au drainage de l'eau. Ces derniers ne sont donc pas considérés à l'équilibre thermodynamique avec la solution de sol. La dissolution des minéraux primaires et secondaires est calculée par l'intermédiaire d'une loi cinétique. Pour chaque minéral et pour chaque couche de sol, le taux de dissolution (R_s) est calculé comme la somme de quatre différentes réactions ayant pour catalyseurs respectifs : H^+ , H_2O , HO^- et des ligands organiques. Selon le pH de la solution de sol, c'est une des réactions catalysée par H^+ , H_2O ou HO^- qui aura un rôle prépondérant sur les deux autres. La réaction avec les ligands organiques, quant à elle, dépend beaucoup de la quantité d'oxalate dissous, évaluée à partir du carbone organique dissous (DOC), disponible dans la couche. Cette quantité est fixe pour chaque couche de sol et diminue rapidement avec la profondeur.

$$R_s = A \left[\sum_c k_c e^{\frac{-E_{a,c}}{RT}} a_c^{n_c} f_{inh,c} \right] (1 - \Omega^s)$$

Avec A la surface réactive du minéral (m^2/m^3 de sol), a_c l'activité du catalyseur c , k_c , $E_{a,c}$ et n_c respectivement la constante de dissolution, l'énergie d'activation et l'ordre de réaction pour le minéral donné et le catalyseur c . $f_{inh,c}$ est un facteur d'inhibition dû à certaines espèces en solution pour le minéral et le catalyseur donné. Al^{3+} est le principal inhibiteur pour les réactions en milieu acide, mais l'alcalinité de la solution joue également un rôle important pour les ligands organiques. Ω est la saturation de la solution pour le minéral donné et s un coefficient stœchiométrique. Le terme $(1 - \Omega^s)$ représente l'éloignement à l'équilibre thermodynamique. Quand la solution est sous-saturée, ce facteur est positif et le minéral est dissous, quand la solution est sursaturée il est négatif, le minéral précipite.

Néanmoins, le modèle WiTCh ne comporte pas de modèle de nucléation. Le taux de précipitation de chaque minéral est supposé proportionnel à la surface réactive du minéral définie avec la texture. Ceci signifie qu'un minéral qui n'est pas présent dans la description de la couche ne peut pas précipiter. De plus, seuls les minéraux secondaires sont autorisés à

précipiter. Si la solution est sursaturée par rapport à un minéral primaire, le terme $(1-\Omega^s)$ change de signe mais le taux de précipitation est bloqué à 0.

2.2.3.4 Complexe d'échange cationique

Chaque couche du modèle présente une certaine capacité d'échange cationique (CEC en Keq/kg) qui correspond à des sites d'adsorption qui doivent être occupés par des cations. Elle est définie en même temps que la texture et est constante au cours du temps. L'état de la CEC est représenté par les variables EAl, EK, ECa et EMg qui correspondent à la fraction des sites du CEC occupés respectivement par Al^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , et Ca^{2+} . Le sodium n'est pas pris en compte pour le complexe d'échange. EH, la fraction des sites occupés par H^+ n'est pas une variable, mais est calculée à chaque pas de temps en fonction des autres de façon à ce que

$$EAl + EK + ECa + EMg + EH = 1$$

Le CEC n'est pas à l'équilibre avec la solution. Le transfert d'éléments de l'un à l'autre est limité par la diffusion à travers une couche limite entre la surface du CEC et la solution selon une loi de Fick.

$$\frac{d(EX)}{dt} = -k_x ([X^{n+}]_{surf} - [X^{n+}]_{sol})$$

Avec EX la fraction des sites occupés par le cation X^{n+} , $[X^{n+}]_{surf}$ sa concentration à la surface du CEC, $[X^{n+}]_{sol}$ sa concentration en solution et k_x le coefficient de transfert associé.

Chaque concentration des cations échangés $[X^{n+}]_{surf}$ est reliée à $[H^+]_{surf}$, EH et EX par une équation empirique d'échange d'ions de type Gapon :

$$[X^{n+}]_{surf} = \left(\frac{[H^+]_{surf} EX}{aK_x EH} \right)^n \text{ avec } aK_x \text{ la constante d'échange pour le cation X.}$$

La spéciation à la surface du CEC est calculée en fonction de $[H^+]_{surf}$. L'ANC à la surface du complexe d'échange (ANC_{surf}) est reliée à $[H^+]_{surf}$ par l'équation d'équilibre des charges. La concentration $[H^+]_{surf}$ est enfin calculée de façon à compenser la variation d'ANC due à l'échange d'ions entre le CEC et la solution :

$$ANC_{surf} - ANC_{sol} = (2 [Ca^{2+}]_{surf} + 2 [Mg^{2+}]_{surf} + [K^+]_{surf}) - (2 [Ca^{2+}]_{sol} + 2 [Mg^{2+}]_{sol} + [K^+]_{sol})$$

Al^{3+} est associé à H^+ comme acide et n'est pas pris en compte dans le calcul de l' ANC_{surf} et de $[H^+]_{surf}$.

2.2.3.5 Calcul de pH et spéciation des éléments.

L'acidité est calculée à partir de la variable ANC définie ici comme la somme des charges (n^+) des cations de base (BC) Ca, Mg, K et Na, à laquelle viennent se retrancher les ions Cl^- de la pluie qui sont considérés inertes et l'acidité apportée par NH_4^+ et NO_3^- .

Pour le calcul de l'ANC, NO_3^- apporte un ion H^+ en tant qu'acide HNO_3 tandis que NH_4^+ en apporte 2 par la réaction de nitrification.



L'ANC de l'eau de pluie est calculée par la formule :

$$ANC(0) = \left(\sum_{BC} n^+ [X^{n+}]_{BC} \right) - [Cl^-] - 2 [NH_4^+] - [NO_3^-]$$

Puis son bilan est effectué couche par couche en ne tenant compte que des variations des cations :

$$\frac{d(ANC)}{dt} = [F_{top} - F_{bottom} - F_{lat}] + \left(\sum_{BC} n^+ ([F_{min} - F_{up}] + [F_{weath} - F_{prec}] + F_{exchange}) \right)$$

Le modèle original ne tient pas compte des valeurs calculées par ASPECTS pour l'azote. Les ions NH_4^+ et NO_3^- n'interviennent que dans le calcul de l'ANC des eaux de pluies. Par la suite, cette variable n'est plus influencée que par le drainage vertical et les échanges de cations avec les minéraux et la CEC. Un des problèmes de ce modèle est la difficulté de reproduire les concentrations saisonnières mesurées dans la rivière bien que les concentrations des couches supérieures du sol soient correctes. La solution qui a finalement été trouvée consiste à modifier le calcul de l'ANC en régime transitoire de façon à prendre en compte les variations saisonnières de l'azote du sol. Le défaut de cette méthode est que l'on doit sacrifier la justesse des calculs d'acidité dans les couches supérieures du sol.

Le principe de cette modification est le suivant : l'écosystème est annuellement à l'équilibre en azote. Ce qui fait que l'on peut effectuer les simulations en moyenne annuelle sans tenir compte des échanges d'azote. Cependant, les concentrations en azote du sol connaissent d'importantes variations saisonnières liées à l'activité de la végétation et du sol. Les quantités d'azote mises en jeu étant supérieures à celles des cations de base, c'est le cycle de l'azote qui contrôle les variations saisonnières d'acidité de la rivière.

La simulation des variations saisonnières se fait en deux étapes : tout d'abord une simulation saisonnière sans azote permettant d'atteindre un régime stationnaire pour les autres éléments, puis une simulation en régime transitoire durant laquelle les prélèvements et minéralisation de la végétation calculés par la modèle ASPECTS pour l'azote sont ajoutés ou retirés à l'ANC :

$$\frac{d(\text{ANC})}{dt} = [F_{\text{top}} - F_{\text{bottom}} - F_{\text{lat}}] + \left(\sum_{\text{BC}} n^+ ([F_{\text{min}} - F_{\text{up}}] + [F_{\text{weath}} - F_{\text{prec}}] + F_{\text{exchange}}) \right) - 2 \times [F_{\text{min}} - F_{\text{up}}]_{\text{NH}_4^+} - [F_{\text{min}} - F_{\text{up}}]_{\text{NO}_3^-}$$

Ces deux étapes sont rendues nécessaires par l'absence de rétro-contrôle du pH sur la nitrification calculée dans le modèle ASPECTS.

En effet, comme on l'a vu plus haut dans le cycle de l'azote calculé par le modèle ASPECTS, la nitrification est très limitée par l'acidité du sol. Elle stoppe totalement pour des valeurs de pH inférieures à 3.4 qui sont atteintes dans les couches supérieures lors des simulations saisonnières de WiTCh. Cependant, le modèle ASPECTS utilisant des valeurs moyennes annuelles pour le pH du sol, il calcule quand même la réaction au lieu de la stopper. Cette répartition entre les deux modèles empêche de calculer un état d'équilibre avec l'azote qui ne peut donc être introduit que comme forçage.

De plus, si l'azote est bien à l'équilibre pluriannuel, le bilan des années 2003 et 2004 n'est pas tout à fait nul; ce qui signifie que si l'on répète une de ces deux années pour atteindre un état stationnaire, on va artificiellement enrichir ou appauvrir le système en azote ce qui a un effet dramatique sur l'acidité des sols. C'est pourquoi on passe par un régime stationnaire sans prendre en compte l'azote de la végétation que l'on considère à l'équilibre, avant de faire une simulation avec les résultats du cycle de l'azote en régime transitoire.

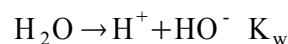
Le défaut de cette approche est que l'on considère que la réaction de nitrification est instantanée alors qu'elle se produit normalement au cours du drainage à travers les différentes couches de sol et n'est complète qu'au niveau des dernières. De plus les ions NH_4^+ ne sont pas tous en solution pendant ce transport, mais sont souvent liés à une phase organique. Aussi, considérer que tout apport de NH_4^+ correspond à 2H^+ conduit à surestimer l'acidité des couches supérieures du sol, bien que cela reste correct en ce qui concerne l'acidité des couches profondes et de la rivière. Pour éviter ce problème il faudrait pouvoir simuler cette réaction. Le modèle ASPECTS fait ce calcul, mais considère que le pH des différentes couches de sol est fixe. Utiliser ces valeurs dans le modèle WiTCh sans possibilité de rétro-contrôle par l'acidité conduit à des résultats aberrants. Il faudrait donc refaire ce calcul dans le modèle WiTCh, mais cela implique une modification importante du modèle qui n'est pas

prévu pour calculer des réactions d'oxydoréduction.

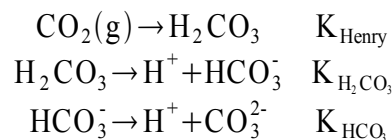
En l'état, le modèle calcule des valeurs de pH très basses pour les couches supérieures, ce qui influence la cinétique des réactions de dissolution des minéraux. Les couches supérieures sont cependant les plus pauvres en minéraux altérables et les concentrations mesurées à la rivière sont surtout dépendantes des couches profondes du modèle. L'objectif étant ici de reproduire les concentrations à la rivière, cette approche reste valable.

La spéciation en 17 espèces (Y) est exprimée en fonction de H^+ . Les réactions considérées sont :

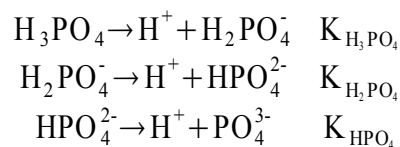
Équilibre de l'eau



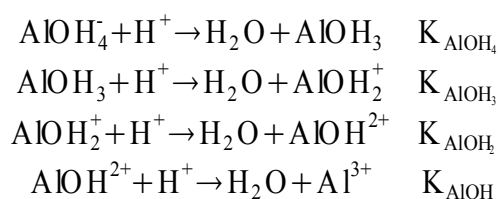
Équilibre de CO_3



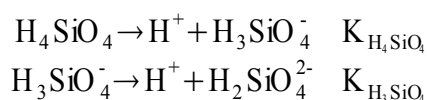
Équilibre des phosphates



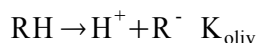
Équilibre de Al



Équilibre de SiO_4



Acides organiques



Le pH et les espèces (Y) sont déduits de l'ANC par la relation d'équilibre des charges :

$$\sum (n[Y^{n-}]) - \sum (n[Y^{n+}]) - [H^+] - ANC = 0$$

2.2.3.6 Composition de la rivière

La composition de la rivière est calculée en regroupant les différents flux sortants du modèle pour les différents éléments (X) et l'ANC.

$$[X]_{\text{rivière}} = \frac{\sum_i^{nlay-1} (Q_{\text{lat},i} [X]_i) + Q_{\text{nlay}} [X]_{\text{nlay}}}{\sum_i^{nlay-1} Q_{\text{lat},i} + Q_{\text{nlay}}}$$

nlay le nombre de couches (en général 7)

Le modèle WiTCh comporte une couche supplémentaire par rapport au modèle ASPECTS, correspondant à la nappe. Le flux d'eau entrant dans cette couche est égal au drainage libre calculé dans le modèle ASPECTS. Il n'y a qu'un seul flux sortant étant donné qu'il n'y a plus besoin de différencier drainage latéral et infiltration. Le flux sortant est égal par défaut au flux entrant. On considère alors que la nappe répond entièrement par effet piston et que sa variation de quantité d'eau est négligeable; son rôle est purement chimique, et non hydrologique. Cependant, un modèle hydrologique simple permet de faire varier les débits d'eau entrant et sortant de la nappe.

L'eau se remet à l'équilibre avec la pression de CO₂ atmosphérique. Néanmoins, le dégazage n'est pas forcément immédiat ce qui est représenté par un facteur f_{deg} fixe.

$$p\text{CO}_{2,\text{rivière}} = f_{\text{deg}} p\text{CO}_{2,\text{atm}} + (1 - f_{\text{deg}}) \frac{\sum_i^{nlay} Q_{\text{lat},i} p\text{CO}_{2,i} + Q_{\text{nlay}} p\text{CO}_{2,\text{nlay}}}{\sum_i^{nlay} Q_{\text{lat},i} + Q_{\text{nlay}}}$$

Le modèle recalcule la spéciation en espèce (Y) et le pH de la rivière. à partir des concentrations calculées, de la nouvelle pCO₂ et de l'ANC.

2.3 Mise en œuvre du modèle

Durement touchés par les pluies acides au cours des 50 dernières années, les écosystèmes forestiers des Vosges ont récemment fait l'objet d'un essai de restauration forcée (Angeli, 2006). Ce projet avait pour but de tester la neutralisation de l'acidité des sols, par l'apport d'un mélange dolomie/calcaire dolomitique, gypse et KCl. Deux petits bassins ont été ainsi amendés, un sur substrat granitique, l'autre sur grès. Les réponses de ces deux bassins et de trois bassins témoins ont été suivies pendant trois ans. Cette expérience nous a permis de tester le comportement du modèle sur des zones restreintes et très bien suivies. De plus, les bassins sur grès et granites présentent un contraste important de lithologie et de comportement hydrologique.

2.3.1 Présentation des sites

2.3.1.1 Site du Val de Senone

Trois bassins versant forestiers parallèles tous situés sous une même ligne de crête ont été sélectionnés, équipés et étudiés dans le cadre de l'opération d'amendement (Angeli, 2006)). Deux ont été utilisés pour le modèle : la Basse des Escaliers (BE), et la basse du Gentil Sapin (GS). Le troisième a été équipé plus tard et la période de mesures est plus courte, il n'a pas été modélisé.

La Basse des Escaliers (BE). Ce bassin versant s'étend sur 123ha à une altitude moyenne de 829m. C'est le bassin amendé. Il est couvert à 57% de chaumes et à 43% de forêt. La forêt est un mélange de conifères (sapins et épicéas, 0-180 ans) et de hêtres (0-30 ans). 30% du couvert forestier résineux a subi des dégâts majeurs pendant la tempête de 1999. Une zone humide est située sur un replat à l'aval du bassin.

La basse du Gentil Sapin (GS). Ce bassin versant recouvre 222.2ha à une altitude moyenne de 786m. C'est un bassin témoin. Il est couvert à 48% de chaumes et à 52% de forêt. La forêt est un mélange de conifères (sapins et épicéas, 0-180 ans) et de hêtres (0-30 ans). 16% du couvert résineux a subi des dégâts importants durant la tempête de 1999. Une zone humide importante est située à mi-pente.

Le substrat géologique des trois bassins versants est le grès Vosgien, très pauvre en minéraux. Néanmoins, la limite inférieure du bassin versant GS est très proche de la limite avec le grès de Senones, plus riche.

Les sols sont très acides à dominante podzolique sur l'ensemble de la zone. Des tourbières à sphaignes ou des sols à gleys humiques sont également présents dans les zones humides. Les sols sont en général très sableux, acides et riches en Al, très désaturés en bases. Les rapports C/N y sont proches de 20.

Les landes sont très importantes sur les crêtes et la forêt a subi un fort taux de dégâts suite à la tempête de 1999. On distingue 4 types de sites sur les bassins versants :

- Les enclos, caractérisés par une végétation arbustive très importante (35 à 70%)
- Les pelouses hors enclos où la plupart des espèces sont dominées par le pâturage du Cerf.
- Les forêts d'épicéas. Il s'agit de peuplements très clairs, très ouverts.
- Les forêts de sapin. Peuplement assez clair à base de sapins où le hêtre est aussi présent en strate arborescente.

L'essai d'amendement a diminué l'acidité des sols sur le bassin test. Cependant la composition du ruisseau à l'été reste peu changée et le traceur chimique KCl, ajouté au produit d'amendement, n'a pas encore atteint le ruisseau 5 ans après l'expérience. La raison avancée est que le temps de transfert de l'eau à la rivière est supérieur à une dizaine d'années. Selon l'analyse hydrologique, le débit du ruisseau est la somme d'un système majoritaire à écoulement lent, pluridécennal, dû à la percolation de l'eau à travers les grès jusqu'à la nappe, et d'un système minoritaire à écoulement rapide, plurimensuel, dû aux zones saturées notamment lors de la fonte des neiges (Angeli 2006).

2.3.1.2 Site de Cornimont

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

La goutte du Longfoigneux (LF). Ce bassin versant s'étend sur 124 ha à une altitude moyenne de 861m. C'est le bassin amendé. Il est recouvert à 95% de forêt. La forêt est un mélange de conifères (épicéas et sapins), et de hêtres. Une zone humide restreinte est située en amont du bassin.

Le Rau de Wassongoutte (WS). Ce bassin versant s'étend sur 124ha à une altitude moyenne de 895m. C'est le bassin témoin. Il est couvert à 96% de forêts. La forêt est un mélange de conifères (épicéas et sapins) et de hêtres. Une zone humide restreinte est située en aval du bassin.

Les pentes des versants sont identiques pour les deux sites. Le substrat géologique des deux bassins est le granite du Ventron (Type 2). Celui-ci est riche en plagioclases, biotite et parfois cordiérite.

Les sols sont très acides à dominante podzolique sur l'ensemble des versants. Ces sols sont très sableux, acides, riches en Al et très désaturés en bases. On note tout de même un enrichissement des horizons de surface en argile et limon fins par rapport aux horizons profonds. Les rapports C/N sont proches de 20. Les sols des deux bassins sont comparables.

On distingue trois groupes de peuplements :

- Des sapinières plus ou moins mêlées de hêtre, à basse altitude;
- Des sapinières à hêtres plutôt jeunes et denses à altitude moyenne
- Une vieille sapinière et un mélange sapin/hêtre/épicéa à haute altitude.

La particularité hydrologique de ces bassins réside dans la présence d'une formation glaciaire résiduelle d'âge Würm (le « crassin ») créant un horizon imperméable à faible profondeur dans les sols sur lequel l'eau ruisselle sans pouvoir s'infiltrer. Contrairement à ce qui a été observé sur les grès, l'essai d'amendement a ici eu un effet durable sur les concentrations du ruisseau. 80% du chlore servant de traceur ont été récupérés au bout de 26 mois ce qui suggère une réserve d'eau bien moins importante. L'analyse hydrologique suggère trois sources pour l'eau du ruisseau : un écoulement très rapide, mensuel, venu des zones humides, un écoulement intermédiaire, annuel, dû au drainage latéral des sols et d'un écoulement lent (pluriannuel) minoritaire.

2.3.2 Modèle de sol et de végétation avec ASPECTS

2.3.2.1 Les paramètres du modèle.

L'utilisation d'ASPECTS pour représenter la végétation et les couches supérieures du sol sur ces sites passe par la création d'un modèle conceptuel du sol et du site. Ce modèle se traduit par la création d'un ensemble de variables données au code de calcul que l'on peut faire varier pour représenter les différentes configurations. Les variables du modèle sont (tableau 2) :

Tableau 2: Paramètres nécessaires pour le modèle ASPECTS

Météorologie		Sol	Végétation	Évaporation
Précipitations	Humidité relative	Texture	Espèce	$\Delta z(0)$
Températures	Vent	pH	LAI max	
Rayonnement	Pression	pente	Age	

On peut les regrouper en trois catégories : les données météorologiques, le sol et la végétation. Le paramètre d'évaporation joue un rôle particulier puisqu'il est ajusté de manière à obtenir une évaporation de sol cohérente avec celle calculée pour le feuillage ainsi qu'à optimiser la réponse hydrologique. Les données climatiques, la texture et la pente ainsi que les caractéristiques de l'espèce ne peuvent être optimisées et doivent être connues. Le LAImax et le pH du sol, eux, peuvent être ajustés le premier pour obtenir les résultats hydrologiques observés, le second pour être cohérent avec le modèle chimique. L'âge est surtout critique quand il limite le LAI durant les premières années de développement. Après cela, il n'affecte que la respiration de maintenance.

2.3.2.2 *Météorologie*

Les données météorologiques ont été mesurées en haut de tours d'observation au sommet des sites. Ces données sont mesurées au pas de temps horaire ou quart horaire de fin 2002 à fin 2005.

Du fait de défaillances techniques, certaines plages horaires sont manquantes. Lorsque les plages manquantes ne concernaient qu'un ou deux paramètres, ceux-ci ont été calculés de manière à correspondre aux autres et aux mesures journalières d'une station voisine. Seule la vitesse du vent n'a pas pu être calculée de cette manière car ses variations sont trop rapides. Ses valeurs ont été générées aléatoirement à partir de la distribution annuelle des vitesses du vent. Il existe cependant deux périodes pour le site de Senone où trop de données étaient manquantes et ce pendant plusieurs jours. Pour ces deux périodes, les valeurs horaires ont été générées de la façon suivante :

- Les valeurs journalières ont été calculées à partir des valeurs enregistrées sur les sites proches.
- La répartition des précipitations en nombre d'événements et nombre d'heures durant chaque journée a été générée aléatoirement à partir du total des précipitations et des statistiques du site.
- Les variations de rayonnement solaire reçu ont été générées à partir de différentes hypothèses sur la couverture nuageuse en fonction des pluies. Les températures et l'humidité relative en ont été déduites. Les moyennes journalières des trois paramètres correspondent aux mesures des stations proches.
- La pression a été prise constante sur la journée et le vent généré aléatoirement à partir de la moyenne observée sur les autres sites.

- Plusieurs ensembles de climats ont été générés et utilisés avec le modèle ASPECTS dont les résultats ont été très proches. Les valeurs correspondant à la réponse moyenne ont été gardées.

Ces valeurs ont été complétées par des données de MétéoFrance pour les années 2001 et 2002 à Cornimont pour les sites sur granite.

Pour les deux sites, une première année climatique a été répétée en boucle pendant un nombre d'années correspondant à l'âge de la végétation de façon à s'approcher d'un état d'équilibre, puis les années suivantes ont été enchaînées normalement.

Tableau 3: Correspondance entre les années climatiques et les années de la simulation

Senone		Cornimont	
Année de simulation	Année climatique	Année de simulation	Année climatique
1 à n-1	2003	1 à n-3	2001
		n-2	2002
		n-1	2003
n*	2004	n*	2004

*n est l'âge de la végétation considérée

Le fait que l'année 2003 ait été une année exceptionnellement chaude et ensoleillée pourrait fausser les résultats obtenus sur le site de Senone en générant un développement trop important de la végétation sous un climat plus favorable. En effet, le stress dû au manque d'eau durant les mois d'août et septembre 2003 ne compense pas le fait que le rayonnement solaire reçu durant l'année 2003 est pratiquement le double de celui reçu en 2004. Cependant, le modèle tient compte des dégâts causés par la tempête de 1998 aux épicéas du site de Senone et limite leur croissance ce qui corrige ce biais. De plus, l'année 2004 se révèle au contraire défavorable à la croissance de ces arbres et l'utiliser en continu pour atteindre un état d'équilibre aboutit à une végétation mal développée.

2.3.2.3 Les sols

L'INRA a échantillonné les sols jusqu'à 75cm de profondeur sur les différents sites. Les valeurs utilisées pour les premières couches du modèle de sol correspondent à ces mesures. En dessous, de 75cm à 1m30, les valeurs ont été adaptées de sols décrits par Bernard Souchier (Souchier 1971) sur le type de roche correspondant.

Le sol choisi pour être représentatif des bassins versants sur grès (tableau 4) est un sol intermédiaire entre les sols ocres podzoliques que l'on trouve en bas des pentes et les rankosols et podzols humiques à blocs des crêtes. Il s'agit d'un sol ocre, podzolique, humifère, meuble, que l'on rencontre à mi-pente sur les versants exposés Sud Sud-Ouest.

Tableau 4: Texture utilisée pour le site de Senone

Profondeur (m)	Fraction fine			Fraction grossière (% volume total)	Masse Volumique (kg/m ³)
	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)		
0 - 0.15	7.50	14.5	78	35	982
0.15 - 0.30	5.00	8.80	86.2	50	1261
0.30 - 0.45	7.10	8.00	84.9	70	1685
0.45 - 0.70	10.4	10.5	79.1	25	1446
0.70 - 1.00	4.48	8.07	87.44	25	1749
1.00 - 1.30	4.65	5.06	90.29	35	1788

Les sols rencontrés sur les grès Vosgiens du massif du site de Senone sont extrêmement sableux. Les textures rencontrées sur ces sites se trouvent toutes au delà des limites de validité des formules de Saxton utilisées pour déterminer la conductivité hydrique dans le modèle. L'alternative serait une relation calibrée spécifiquement pour un sol de cette catégorie. A défaut d'une meilleure relation, les formules de Saxton ont dû quand même être utilisées comme approximation.

Le sol choisi pour être représentatif des bassins versants sur granite (tableau 5) est également un sol intermédiaire. Il s'agit d'un podzol ocrique meuble à blocs, que l'on trouve sur les fortes pentes. C'est principalement ce type de sol que l'on trouve sur les deux versants du bassin amendé.

Tableau 5: Texture utilisée pour le site de Cornimont

Profondeur (m)	Fraction fine			Fraction grossière (% volume total)	Masse Volumique (kg/m ³)
	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)		
0 - 0.15	13.4	21.5	65.1	10	820
0.15 - 0.30	14	26.4	59.6	20	850
0.30 - 0.45	10.1	22.6	67.3	25	960
0.45 - 0.60	8.3	23.7	68	30	1160
0.60 - 0.90	5.8	19	75.2	35	1220
0.90 - 1.50	3.1	23.9	72.3	50	1760

La formation glaciaire imperméable ne peut pas être représentée par les formules de Saxton sur la conductivité. Cette couche n'est cependant pas présente sur tout le bassin comme le montre la contribution pluriannuelle au débit du ruisseau. Plusieurs solutions ont été envisagées pour simuler son effet. La première consiste à faire deux simulations : l'une en imposant un flux nul entre deux couches pour constituer une barrière imperméable dans le sol. L'autre avec un modèle de sol normal. Cette méthode permet de complètement séparer deux simulations : une où le drainage du sol est purement latéral, l'autre où le drainage du sol est principalement vertical. Cela a cependant l'inconvénient d'imposer deux simulations hydrologiques et chimiques. De plus cela suppose que la couche est toujours à la même profondeur, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Enfin, il faut ajouter une zone de mélange entre les deux contributions dans la zone saturée près du ruisseau. La seconde approche consiste à diviser la conductivité moyenne entre les couches 2 et 3 par 50. Cela permet de générer un important flux horizontal au niveau de l'interface entre les couches 2 et 3 tout en laissant une certaine quantité d'eau s'infiltrer dans les couches plus profondes. Cette méthode permet de ne faire qu'une seule simulation pour les deux types d'écoulement et intègre le

fonctionnement général du bassin en mélangeant les différentes contributions mais rend de fait les deux phénomènes plus difficiles à différencier.

L'ensemble des couches de sol présente une inclinaison définie par un angle de pente. Cet angle a été calculé comme la pente moyenne pour les sols de ce type à partir des cartes topographiques des sites. Cette donnée a une grande influence pour le calcul de l'écoulement de l'eau puisque celui ci est lié au sinus de l'inclinaison des couches. La pente utilisée pour le sol du site de Senone est de 15° , celle utilisée pour le site de Cornimont est de 22° .

L'inclinaison des couches sur les deux site est suffisante pour générer un drain latéral de l'eau du sol. Ce drainage est minoritaire mais non négligeable sur les deux sites. Il est surtout important pour le site de Cornimont où l'écoulement de subsurface le long de la pente est considéré comme le principal contributeur à la rivière.

2.3.2.4 La végétation

Les trois espèces répertoriées sur les sites sont, l'épicéa (*Picea abies*), le sapin (*Abies alba*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*). Chaque espèce nécessite normalement une simulation indépendante. Cependant, les épicéas et sapins ont été simulés ensemble, car la différence de comportement entre les deux espèces est minime comparée aux variations entre ces deux espèces et les hêtres. Ce sont les caractéristiques des épicéas qui servent à calculer la réponse de tous les conifères. Sur chaque site sont donc effectuées une simulation pour les hêtres et une pour les épicéas.

Deux paramètres jouent un rôle important pour le développement de la végétation : l'âge de la végétation et la valeur maximale de LAI qu'elle peut atteindre. Chaque simulation débute d'un état initial « arbuste » et calcule la croissance de la masse végétale, heure par heure au cours d'un nombre d'années égal à l'âge de la végétation. Dans un premier temps, la végétation consomme les réserves dont elle dispose à l'état initial puis atteint le stade de l'autosuffisance. Les arbres continuent à se développer jusqu'à ce que leur LAI atteigne sa valeur maximale au bout de quelques années. A partir de ce point, la surface foliaire ne grandit plus et la croissance est due à la fabrication de bois et au renouvellement des feuilles ou des aiguilles. Pour la simulation, il est important de partir d'un état stationnaire de l'écosystème, donc d'être arrivé à la dernière phase de croissance.

L'âge des épicéas pour le calcul initial a été pris égal à 85 ans sur les grès, 105 ans sur les granites. Cela permet d'avoir des arbres ayant atteint leur maturité, proches de la moyenne d'âge des peuplements. Pour les grès cela correspond à des arbres plantés après la fin de la première guerre mondiale. L'âge du peuplement de hêtres a également été pris égal à 85 ans en 2004 sur les grès et 105 sur les granites. Cela est bien supérieur à l'âge du peuplement sur le bassin amendé sur grès où l'âge maximal des hêtres est de 30 ans, mais est inférieur aux

âges rencontrés pour les bassins témoins qui peuvent atteindre 180 ans . Cela affecte la production nette de carbone de la végétation mais ne modifie pas beaucoup les résultats hydrologiques. Les simulations avec des hêtres de 30 ans montrent en effet que le LAImax est déjà atteint.

Pour les simulations, on a considéré que l'azote n'était pas un facteur limitant et que la forêt n'avait pas subi de coupe.

2.3.2.5 Ajustement du pH du sol

Le pH initial est celui mesuré par l'INRA dans l'eau des sols. Le modèle calcule le développement correspondant de la végétation, puis la chimie du sol dont les valeurs de pH par couche. Ces valeurs sont alors réinjectées dans le modèle ASPECTS qui refait une simulation complète suivie d'une nouvelle simulation chimique du modèle WiTCh.

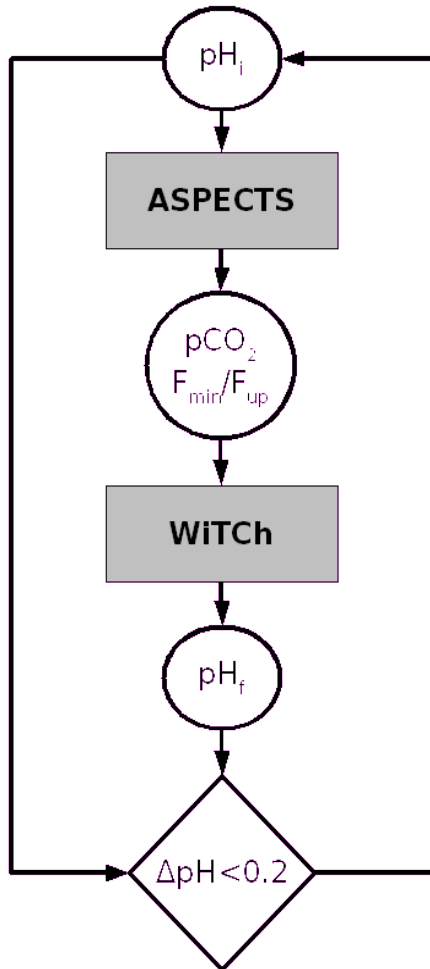


Figure 19: Procédure d'ajustement du pH du modèle de végétation

Le processus (figure 19) se répète jusqu'à obtenir une valeur stable pour toutes les couches. Le but de cette procédure est d'avoir un pH cohérent entre les deux modèles pour le développement des racines, la minéralisation de la litière et la nitrification. Cela sert de rétroaction du modèle chimique sur le modèle de végétation. Les valeurs de pH obtenues par

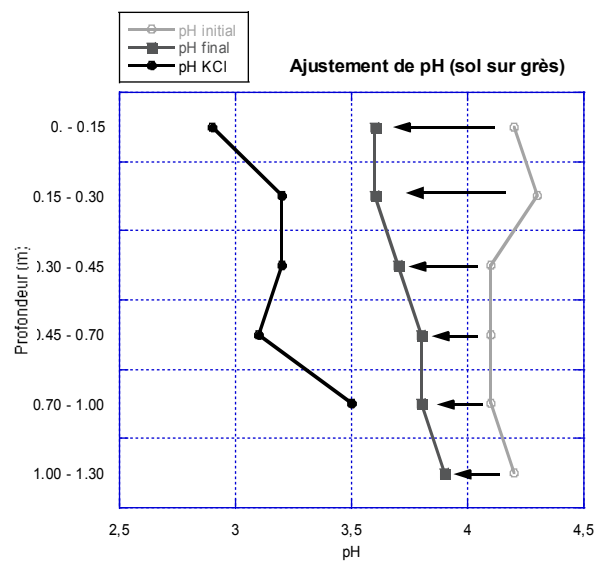


Figure 20: pH des couches de sol avant et après la procédure d'ajustement pour le site de Senone

le modèle chimique pour les sols sur grès sont nettement plus acides que ceux mesurés dans l'eau des sols. Ils sont néanmoins supérieurs à ceux mesurés en utilisant KCl pour obtenir l'acidité de la fraction liée au sol. Le modèle s'équilibre à une position intermédiaire entre les deux (figure 20).

Cette procédure est plus complexe à mettre en œuvre sur Cornimont suite au problème de la couche imperméable. Il est possible d'atteindre l'état stationnaire en séparant les deux cas de figure : un cas de sol sans couche imperméable et un cas avec une couche imperméable. Dans un cas comme dans l'autre les valeurs de pH sont stables à des valeurs très légèrement inférieures à celles mesurées dans l'eau des sols.

Le comportement du modèle est donc différent d'un site à l'autre du point de vue de l'acidité. Cela peut s'expliquer par le fait que la chimie des couches superficielles de sol est très liée aux dépôts atmosphériques, notamment les dépôts d'azote qui sont directement pris en compte comme apports acides dans le calcul de l'eau de pluie du modèle WiTCh. Comme on l'a vu dans la description du modèle, cela revient à considérer que la réaction de nitrification est rapide et totale. Dans la réalité la réaction, et donc l'apport d'acidité, se fait progressivement le long du profil. Les sols sur grès sont extrêmement pauvres en minéraux altérables et ont donc un très faible pouvoir de neutralisation de l'acidité par dissolution des silicates. Il faut que l'eau traverse un grand nombre de couches pour compenser l'excédent d'acidité. Cela expliquerait que la différence entre les valeurs de stabilité du modèle et les mesures diminue avec la profondeur. Les sols sur granite au contraire sont beaucoup plus riches en feldspaths et micas dont la dissolution tamponne l'acidité et permet d'éviter le problème.

2.3.2.6 Ajustement du LAImax

Le LAI maximal est atteint par la végétation pour les simulations sur tous les sites. C'est le facteur limitant la photosynthèse et la transpiration de la végétation. Un autre paramètre entre en jeu dans l'évaporation : l'épaisseur de la couche limite au sommet du sol. Les deux sont ajustés ensemble. Comme on l'a vu dans la description du modèle, cette couche virtuelle permet de calculer l'évaporation à la surface du sol, l'infiltration et le ruissellement éventuel. Cette couche est en tous points identique à la première couche du sol à un paramètre près : sa taille. Cette couche étant purement virtuelle, il n'existe pas de paramètre physique auquel rattacher simplement cette épaisseur qui dépend en fait du bilan radiatif à la surface du sol et de sa capacité d'infiltration. L'ajustement se fait en étapes successives :

- Le LAImax est déterminé pour avoir des valeurs annuelles de débit à la rivière proches de celles mesurées et une évapotranspiration inférieure à celle calculée pour le site par la méthode de Penman. Ce paramètre peut également être diminué pour représenter une forêt endommagée comme sur le site de Senone.
- L'épaisseur de la couche limite influençant le débit et l'évaporation de manière très légèrement différente est ensuite ajustée pour se rapprocher un peu plus des valeurs mesurées et calculées pour les sites.

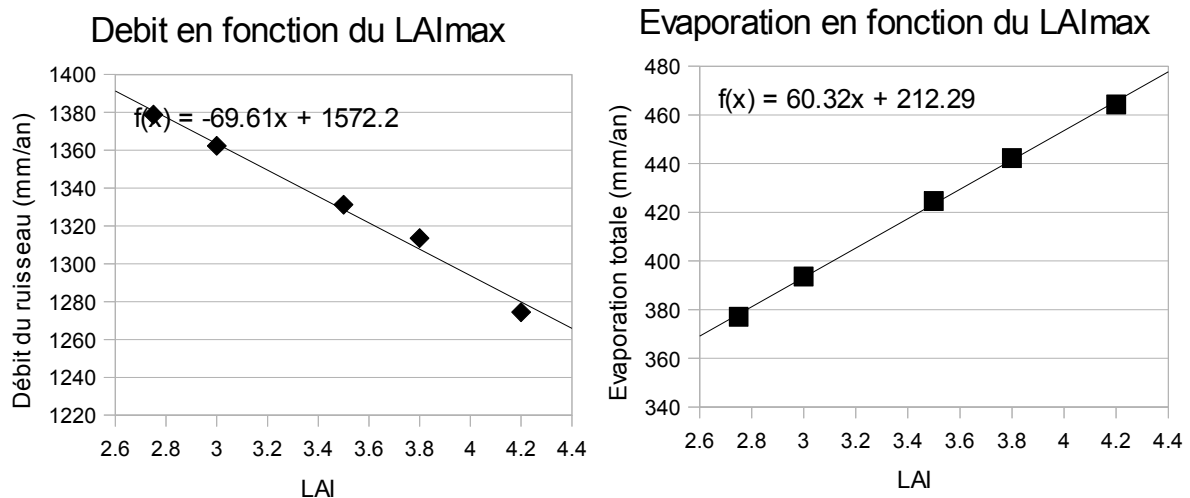


Figure 21: Débit et évaporation totale calculée par le modèle en fonction du LAImax pour Cornimont en 2004 avec des épicéas

Le débit calculé pour le ruisseau diminue significativement et quasiment linéairement avec l'augmentation du LAImax (figure 21). Cela est dû à l'augmentation correspondante de l'évaporation. Parmi les différents termes de l'évaporation ce sont l'évaporation de l'eau interceptée par le feuillage (E_i) et la transpiration de la végétation (ETR) qui sont affectées (figure 22). En effet, en augmentant la surface foliaire par unité de surface, la quantité d'eau interceptée ainsi que l'activité photosynthétique augmentent.

Composantes de l'évaporation en fonction du LAImax

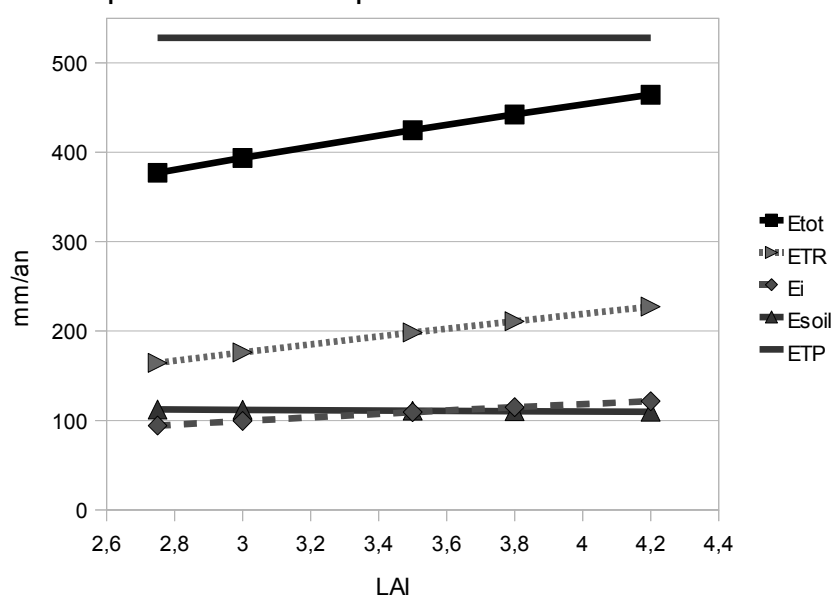


Figure 22: Les différentes composantes de l'évaporation calculées par le modèle à Cornimont en 2004 avec des épicéas

C'est la transpiration qui connaît de loin la plus forte augmentation et explique presque à elle seule la variation d'évaporation et de débit. Ce phénomène est le même sur les deux sites et la pente de la droite de régression dépend essentiellement du type de végétation. La sublimation de la neige, très faible par rapport aux autres contributions n'est pas indiquée sur la figure.

Le LAImax est ajusté de façon à obtenir des valeurs de débit de la rivière proches de celles mesurées, et des valeurs de transpiration inférieures à l'évapotranspiration potentielle (ETP). L'ETP est calculée indépendamment par la méthode de Penman à partir des données météorologiques.

Pour le Site du Donon les valeurs de LAI optimales calculées d'après les différentes simulations (tableau 6) sont de l'ordre de 3,5 pour les épicéas et de plus de 4,5 pour les hêtres.

Tableau 6: Débit et évapotranspiration annuels pour le site de Senone en fonction du LAImax dans le modèle

	LAI _{max}	Evaporation (mm)	Débit rivière (mm/y)
hêtres	3.6	391.9	896.66
	4.2	415.97	888.82
	4.4	423.09	886.44
épicéas	3	419.72	768.7
	3.5	540.95	862.63
Données sur site		ETP (mm/y)	Débit rivière (mm/y)
		632.89	851.21

Ces résultats supposent bien sur que les deux espèces contribuent de façon égales au débit de la rivière. De plus les valeurs de LAI calculées sont une moyenne pour tout le bassin versant.

Pour le site de Cornimont les valeurs de LAI optimales calculées d'après les différentes simulations (tableau 7) sont de 4,2 pour les épicéas et de plus de 4,5 pour les hêtres.

Tableau 7: Débit et évapotranspiration annuels pour le site de Cornimont en fonction du LAImax dans le modèle

	LAI _{max}	Evaporation (mm/a)	Débit rivière (mm/a)
épicéas	2.75	377.06	1378.8
	3	393.58	1362.27
	3.5	424.67	1331.18
	3.8	442.28	1313.58
	4.2	464.35	1274.41
hêtres	4.2	411.28	1330.15
	4.5	421.59	1320.08
Données sur site		ETP (mm/an)	Débit rivière (mm/a)
		528	1292

On peut noter que cette fois les LAI optimaux des deux espèces sont beaucoup plus proches bien que toujours supérieurs pour les hêtres. Autre point remarquable, la présence ou non d'une couche imperméable dans le sol n'influe pas sur le bilan en eau annuel du modèle à l'état stationnaire. Même en état transitoire, c'est à dire lorsque l'on enchaîne des années

climatiques différentes, la différence de bilan en eau annuel est très faible. Le bilan en eau annuel est contrôlé par l'évapotranspiration et non par la circulation de l'eau dans le sol.

Une partie importante de la forêt a été détruite par la tempête de 1998 sur le site de Senone. Ce sont les épicéas et les sapins qui ont été fortement touchés. On s'attend donc à ce que le LAI qui représente la surface de feuillage par unité de sol soit une valeur inférieure à ce que l'on rencontrera sur le site de Cornimont. Cette valeur plus faible correspond à la fois, à des individus au feuillage peu fourni, et à une forêt moins étendue. Les hêtres, moins touchés que les résineux par la tempête de 1998 ont une valeur limite de LAI plus élevée représentant à la fois leur plus grande surface foliaire et leur meilleur état.

L'ajustement de l'épaisseur de couche limite du sol a une très forte influence sur l'évaporation et donc sur le débit moyen annuel. Comme le montrent les graphiques (figure 23), l'influence de ce paramètre n'est pas linéaire : de très fines variations à faibles valeurs changent fortement les résultats hydrologiques du modèle.

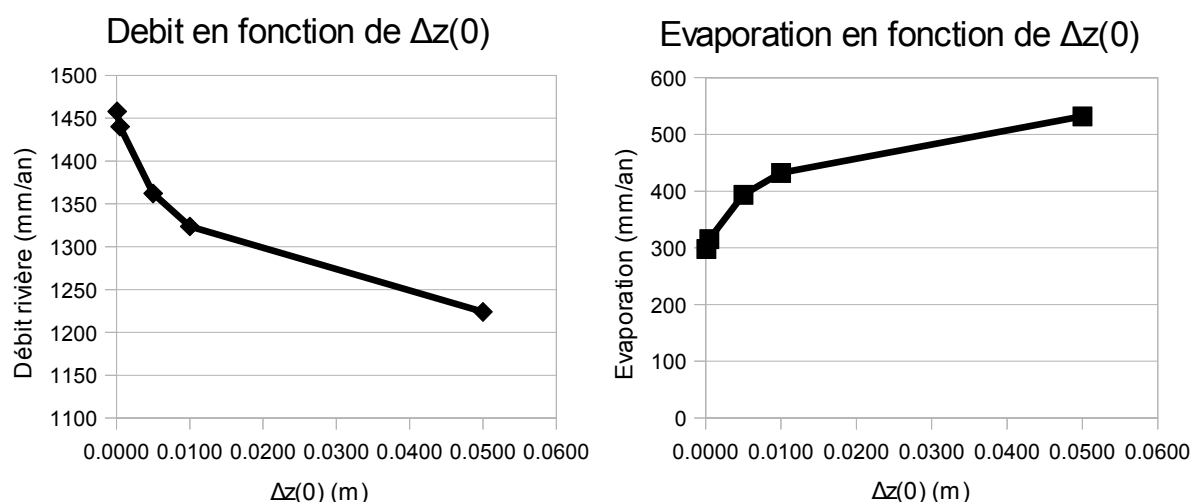


Figure 23: Influence de l'épaisseur de la couche limite du sol ($\Delta z(0)$) sur le débit et l'évaporation calculés par le modèle à Cornimont pour 2004 avec des épicéas

Comme le montre la figure 24, la seule composante de l'évaporation affectée est

naturellement l'évaporation au niveau du sol contrairement à ce qui se produit lors d'une modification du LAImax où la transpiration augmente. C'est pourquoi, bien que les deux paramètres aient un effet presque identique sur le bilan d'eau annuel; leur effet sur les variations rapides de débit et sur la chimie n'est pas la même : l'eau évaporée à la surface du sol n'augmente pas la conductivité des premières couches et n'interagit pas avec les minéraux qu'elles contiennent. Divers essais ont montré qu'il vaut en général mieux faire peu varier cette épaisseur pour permettre à la végétation de se développer correctement et éviter des sur-concentrations dans les première couches du modèle chimique

L'épaisseur qui permet la meilleure correspondance entre les valeurs calculée par le modèle, les mesures de débit et les calculs d'ETP en tenant compte du LAImax déjà ajusté est 0.5 cm pour le site de Cornimont. Pour le site de Senone il est nécessaire de dépasser cette valeur. En effet, la tempête a laissé d'importantes zones déboisées sur lesquelles l'évaporation au niveau du sol est prédominante. La valeur optimale est de 1 cm.

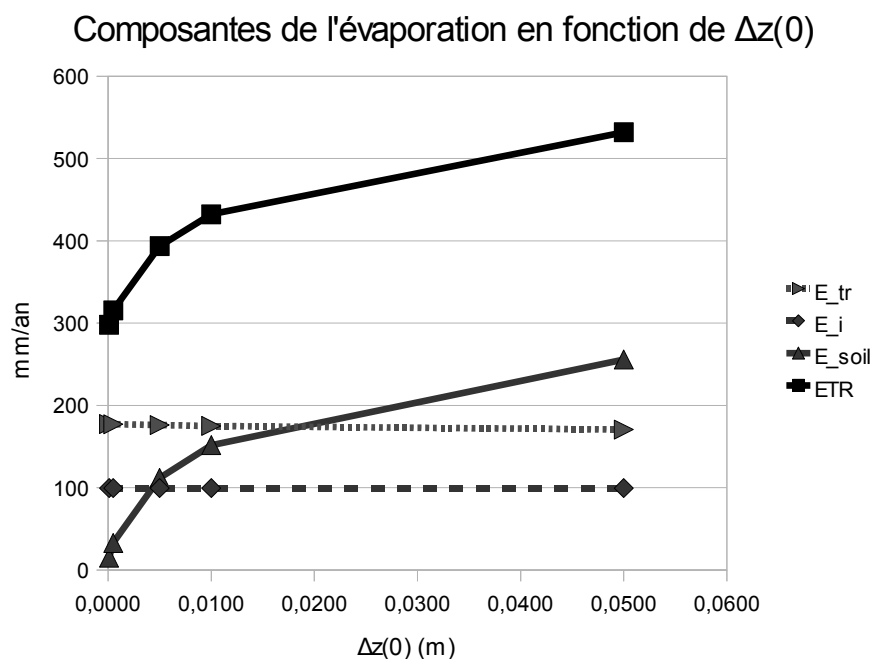


Figure 24: Variations des différentes composantes de l'évaporation calculées par le modèle en fonction de l'épaisseur de la couche limite à Cornimont en 2004 pour des épicéas

2.3.3 Résultats de la simulation de végétation.

Les deux espèces d'arbres simulées ont eu une croissance normale et ont toutes deux atteint le LAI maximal optimal qui avait été défini lors de l'ajustement des paramètres. Les cycles de l'eau et de l'azote ont tout deux atteint un régime stationnaire ou pseudo stationnaire, c'est-à-dire que l'évolution se fait trop lentement et est perdue dans le bruit numérique. Une fois l'état stationnaire atteint, les années suivantes ont été enchaînées normalement sans remise à l'équilibre (2004 pour Senone, 2002, 2003, 2004 pour Cornimont). Le bilan annuel de l'eau par végétation et par site se trouve en annexe 1. Il n'est pas tout à fait nul pour l'année 2004 car cette année n'a pas été répétée et que l'on se trouve donc hors équilibre. La différence entre les précipitations et les débits est en bonne partie stockée sous forme de neige, le reste correspond à une augmentation de la teneur en eau des sols.

2.3.3.1 Réponses hydrologiques du modèle.

2.3.3.1.1 Débits des ruisseaux à Senone

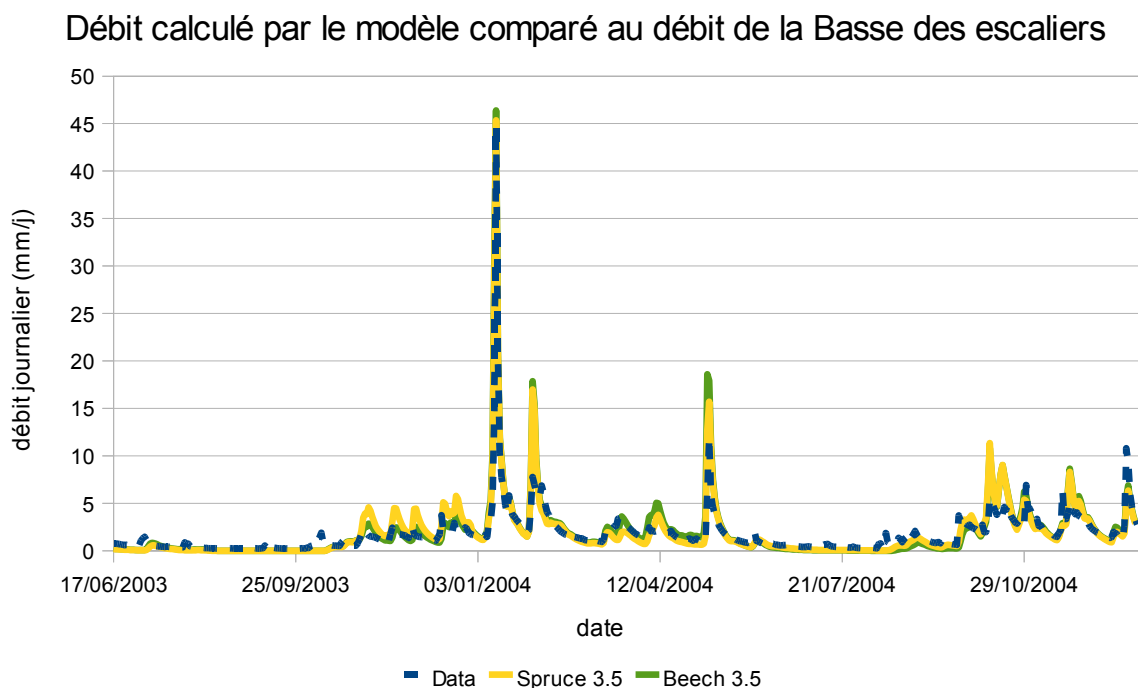


Figure 25: Débits journaliers mesurés pour la Basse des Escaliers et calculés par le modèle

Les paramètres du modèle de végétation ont été ajustés pour donner une réponse hydrologique aussi proche que possible de la réalité. Le modèle calcule un débit moyen annuel proche de celui mesuré sur les sites et arrive à reproduire très correctement la réponse hydrologique annuelle pour le site de Senone comme le montre la figure 25. Le pic de crue de janvier 2004 est parfaitement reproduit. Les deux suivants en revanche sont correctement positionnés mais le modèle prévoit une amplitude supérieure. Une explication possible est que le modèle sous-estime la capacité d'infiltration au sommet du sol car il ne tient pas compte des voies d'écoulement préférentielles que l'on peut trouver dans les premières couches. Cela n'affecte cependant pas le bilan en eau lors de ces deux événements car le volume total exporté reste similaire à celui observé. Les valeurs obtenues pour les hêtres (beech) et les épicéas (spruce) ne diffèrent sensiblement que lors des événements de crue.

2.3.3.1.2 Débits des ruisseaux à Cornimont

Les résultats du modèle obtenus pour le site de Cornimont sont plus surprenants quand on les compare aux deux ruisseaux : le Wassongoutte (WS) et le Longfoigneux (LF). En effet, Les trois modèles présentent des bilans de carbone et d'eau annuels comparables et ne diffèrent significativement que par l'infiltration de l'eau dans le sol et le développement des racines. Cependant le modèle donnant la réponse hydrologique la plus pertinente est celui sans aucune couche imperméable (figure 26).

Ce modèle produit un débit journalier comparable à ce qui observé pour les deux ruisseaux pour la plupart des événements. Les principales différences sont : le pic crue de janvier 2004 qui est particulièrement marqué pour le Wassongoute, mais durant lequel le modèle donne des résultats intermédiaires entre ceux du Wassongoute et du Longfoigneux et le pic de crue de mars 2004 marqué par les deux ruisseaux et pas par le modèle. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que ces pics sont en partie dus au système hydrologique très rapide mettant en jeu les zones saturées du bassin qui ne sont pas modélisées.

Cornimont avec un sol normal

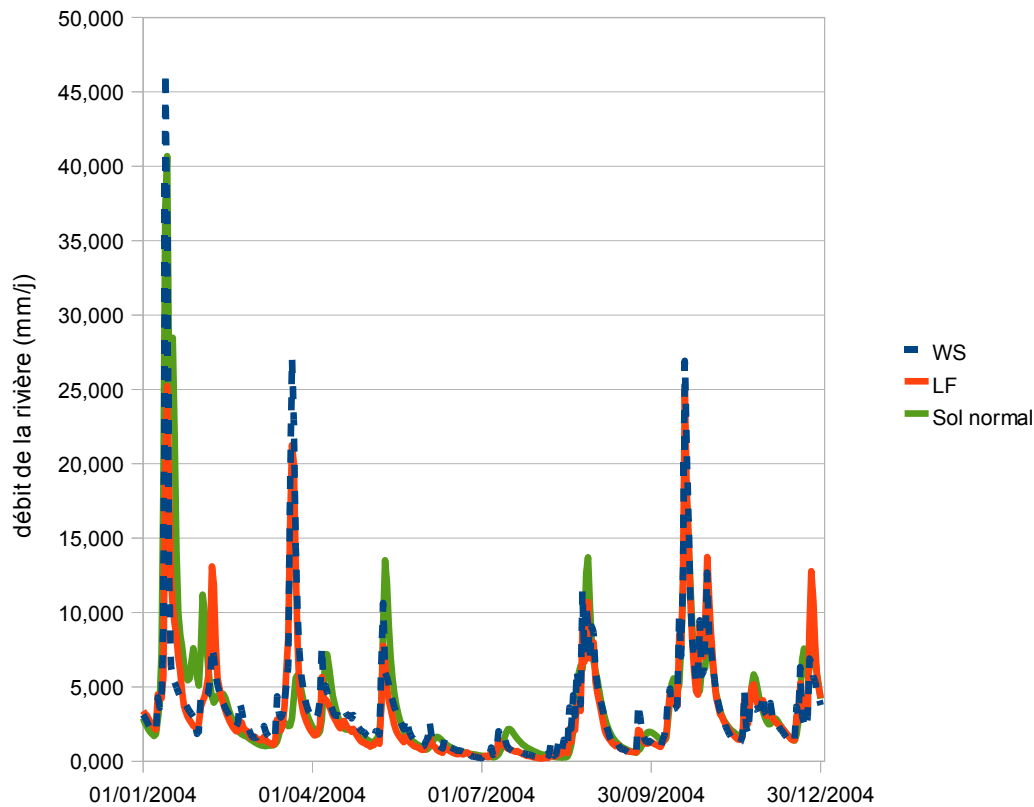


Figure 26: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec un sol normal

Cornimont avec couche imperméable

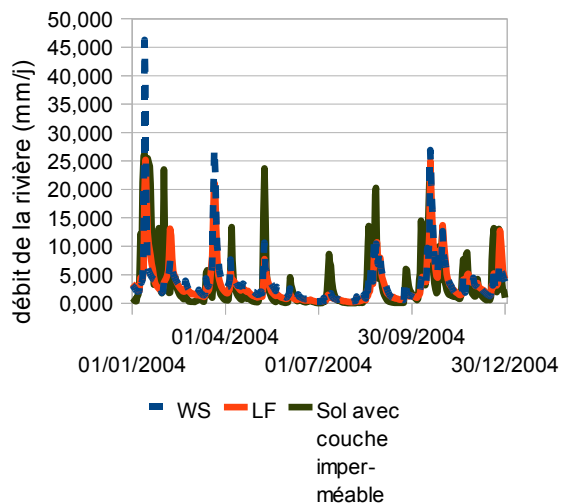


Figure 27: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec une couche de sol imperméable

Cornimont avec résistance hydrique

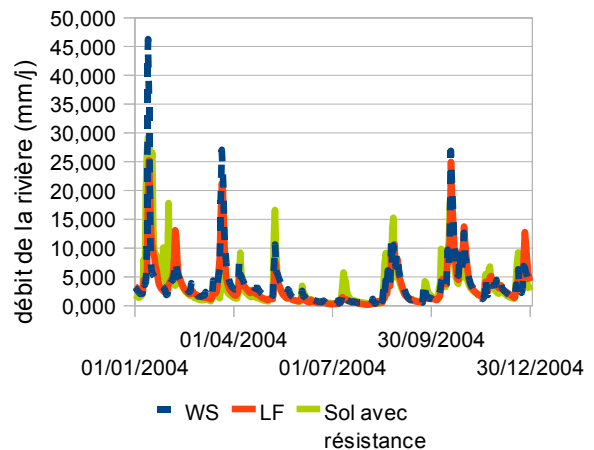


Figure 28: Réponse hydrologique du modèle ASPECTS pour le site de Cornimont en 2004 avec une couche de sol moins perméable

Au contraire c'est le modèle comprenant une couche totalement imperméable (figure 27) qui correspond le moins aux observations. Le modèle intermédiaire comprenant une plus grande résistivité hydrique entre les couches 2 et 3 du sol produit une réponse de même forme que celle du modèle avec une couche imperméable mais plus proche des débits mesurés sur les ruisseaux. (figure 28).

Il semblerait donc que, malgré la présence d'une couche moins perméable sur une partie du bassin versant et le fait que l'étude chimique et isotopique du bassin montre que la circulation de l'eau se fait le long de la pente, la meilleure représentation du site soit un modèle de sol normal.

Le principal problème du modèle est qu'il est unidimensionnel. Toute l'eau qui est drainée le long de la pente est envoyée directement à la rivière ce qui donne un modèle avec une réserve d'eau assez faible et engendre des pics de crues ayant toujours la même hauteur : celle de cette réserve. Dans la réalité les choses se passent différemment : malgré la présence de la couche indurée, les sols stockent une certaine quantité d'eau sur les hauteurs et un peu moins le long des pentes. Quand une masse critique d'eau est atteinte, elle dévale les pentes. Il faut donc tenir compte de ce réservoir d'eau de sol. C'est pourquoi le modèle de sol normal à 6 couches dont le stock d'eau est plus important et où le débit est contrôlé par l'humidité générale du sol et la mise en charge des couches supérieures est plus performant. Cela ne signifie pas que l'eau qui s'infiltre est drainée vers des couches plus profondes, mais simplement que le bassin se comporte globalement comme si l'eau était drainée à la base du sol. Une autre raison pouvant expliquer les meilleurs résultats de ce modèle est que la couche imperméable est située à des profondeurs variables et seulement à certains endroits du bassin. Il est possible qu'elle n'ait pas une influence déterminante sur le fonctionnement global des deux bassins qui serait plus lié aux fortes pentes et à un substrat peu perméable (granite).

Cela va poser des problèmes au niveau du modèle chimique. En effet, Les résultats des modèles à écoulement horizontal important sont peu utilisables car, même si leur chimie était proche de ce qui se produit dans les sol, les contributions à la rivière calculées ne correspondent pas à la réalité. Les débits obtenus par le modèle de sol normal sont plus justes, mais dans ce modèle le flux principal est vertical ce qui ne correspond pas non plus aux observations. On peut considérer que la plupart de l'eau drainée à la base du modèle de sol normal va à la rivière et que seule une petite quantité s'infiltre, cependant la répartition exacte de l'eau drainée entre les deux n'est pas connue.

2.3.3.2 État des sols dans le modèle de végétation.

2.3.3.2.1 Sol sur grès à Senone

Les teneurs en eau des sols sont calculées couche par couche. Les valeurs obtenues seront utilisées dans le modèle de chimie pour les transferts d'éléments liés à l'eau. Dans l'ensemble, les moyennes annuelles sont très similaires pour les deux types de végétation. Les différences entre les hêtres et les épicéas sont saisonnières. Encore une fois ce sont la texture, le LAI maximal et l'épaisseur de la couche limite qui sont déterminants pour les moyennes.

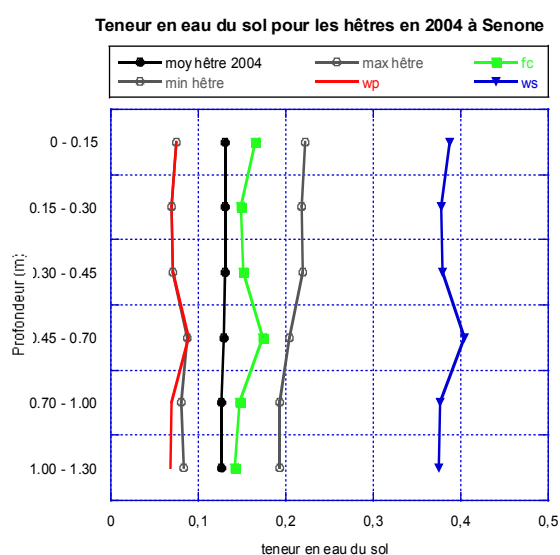


Figure 29: teneur en eau des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Senone

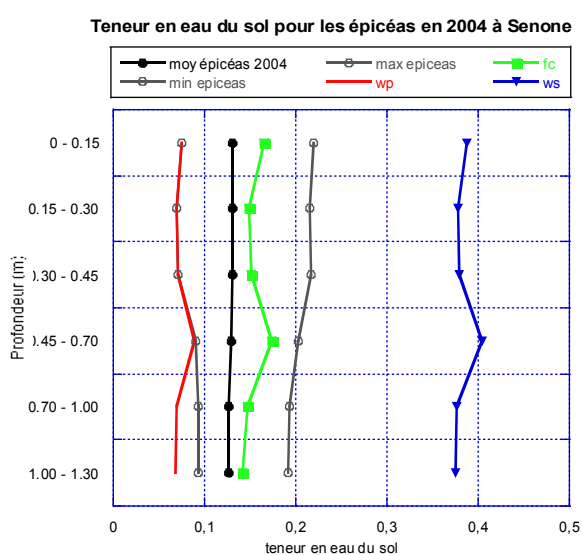


Figure 30: teneur en eau des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Senone

Sur le site de Senone les teneurs en eau des sols (figures 29 et 30) restent les mêmes le long de profil et varient assez peu autour de la valeur moyenne qui est inférieure à la capacité au champ (fc), très basse, des sols sur grès. Lors de période sèche, il est possible d'atteindre le point de flétrissement (wp) dans les 4 horizons supérieurs. Cela signifie que la végétation connaît des périodes de stress hydrique important. Lors d'événements importants de pluie, la capacité au champ est nettement dépassée sur tout le profil mais la teneur en eau du sol reste très faible par rapport à sa valeur à saturation (ws).

Dans l'ensemble la réponse du modèle est un sol très bien drainé, avec une réserve en eau très faible.

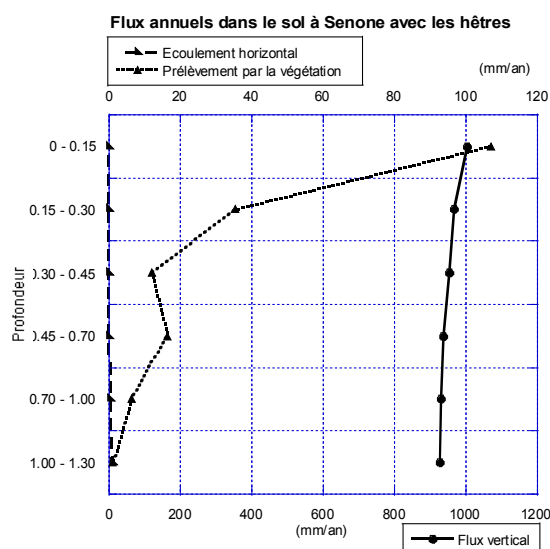


Figure 31: Infiltration, ruissellement et prélèvement par les racines de l'eau dans le sol calculé par le Modèle pour Senone avec des hêtres

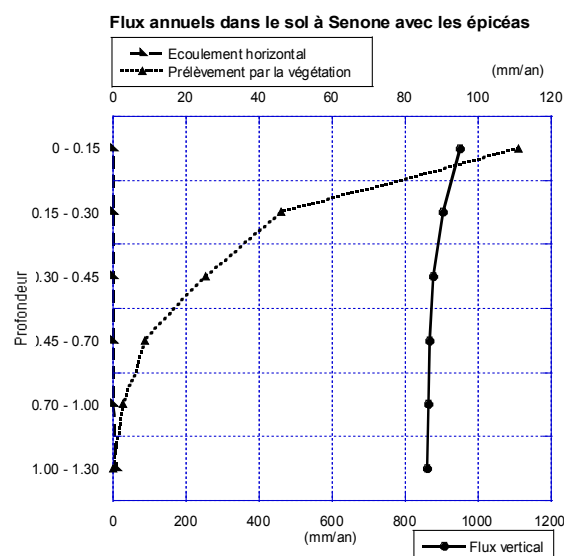


Figure 32: Infiltration, ruissellement et prélèvement par les racines de l'eau dans le sol calculé par le Modèle pour Senone avec des épicéas

Comme on peut le constater sur les figures 31 et 32, quel que soit le type de végétation, l'écoulement horizontal, c'est à dire l'écoulement le long de la pente est négligeable malgré l'inclinaison du sol de 15°. Cela correspond à ce qui est observé sur les sites : l'eau s'infiltre profondément dans les grès avant de rejoindre le ruisseau. La seule cause de diminution du flux vertical le long du profil est donc le prélèvement d'eau par les racines de la végétation. Celui ci est très important près de la surface et diminue avec la profondeur. La seule exception concerne la couche 4 (0,45-0,70) où le développement des racines est favorisé par une réserve en eau un peu plus importante (capacité au champ supérieure figure 29) dont les hêtres profitent durant les périodes sèches. Malgré cela l'essentiel du prélèvement annuel se fait dans les deux premiers horizons de sol.

2.3.3.2.2 Sols sur granites à Cornimont

Pour le site de Cornimont, on va illustrer le modèle de sol normal qui donne les meilleurs résultats de débit pour la rivière. Les moyennes annuelles des teneur en eau du sol sont sensiblement les mêmes pour les deux types de végétation. Comme le montre la figure 33, le sol est moins bien drainé et sa réserve en eau est bien plus importante sur les granites du site de Cornimont que sur les grès du site de Senone.

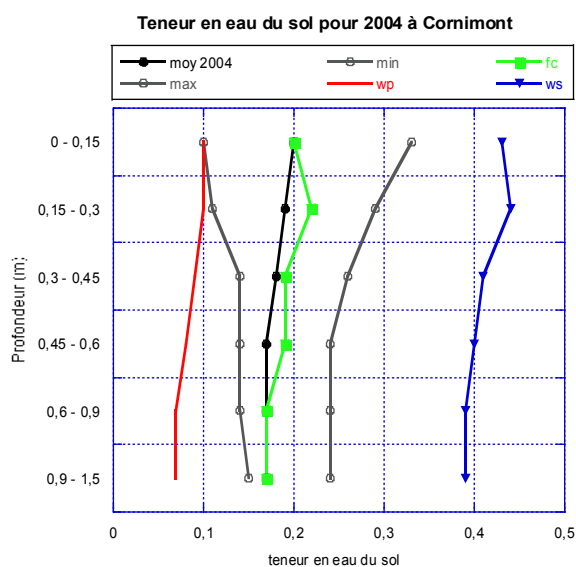


Figure 33: Teneur en eau du sol moyenne, minimale et maximale pour Cornimont

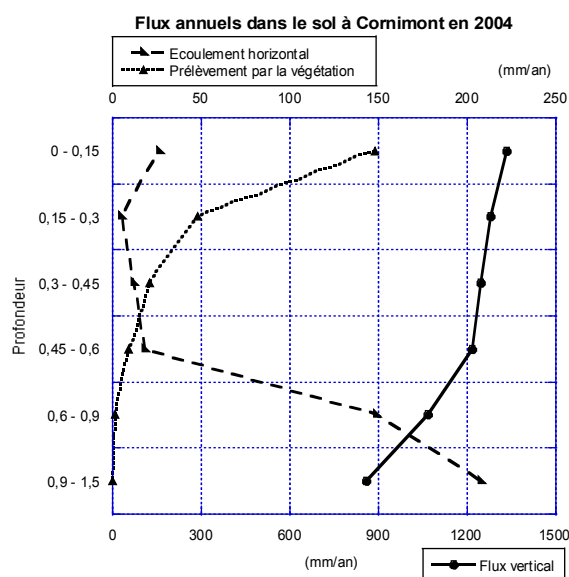


Figure 34: Flux annuels en eau dans le sol calculé par le Modèle pour Cornimont

La teneur en eau moyenne des sols est très proche de la capacité au champ (fc) et diminue légèrement avec elle le long du profil. Le point de flétrissement (wp) n'est jamais atteint que dans la première couche. Contrairement à ce qui est simulé pour Senone, la teneur en eau du sol de Cornimont varie plus dans les deux horizons de la surface qu'en profondeur. Le fait que la teneur en eau moyenne des deux dernières couches de sol soient à la capacité au champ s'explique par le fait que la végétation prélève l'eau dont elle a besoin plus haut dans les quatre premiers horizons (figure 34). Cela a un effet important dans le modèle sur l'apparition d'un écoulement horizontal. En effet, celui ci est très important dès que le sol atteint la capacité au champ comme dans la première et les deux dernières couches. Dans le modèle ce

sont les racines qui, en prélevant de l'eau des premières couches, empêchent l'apparition d'un écoulement horizontal important dans les couches 2, 3 et 4. Les flux obtenus avec les hêtres et les épicéas sont légèrement différents mais la forme générale de la courbe reste la même. Même si les écoulements horizontaux générés par le modèle de sol normal sont non négligeables, c'est la drainage vertical qui reste néanmoins prédominant, ce qui est contraire aux observations à moins de considérer que la majeure partie de l'eau drainée à la base du sol rejoint la rivière directement.

2.3.3.3 Résultats des calculs de pCO_2 dans les sols

La pCO_2 des sols calculée par le modèle est contrôlée par deux phénomènes :

- la production de CO_2 par la respiration des racines de la végétation à laquelle vient s'ajouter la respiration hétérotrophe du sol
- la diffusion du CO_2 à travers les couches de sol pour être en équilibre avec l'atmosphère

Les principaux facteurs influant sur la respiration sont la température du sol et l'activité photosynthétique de la végétation, tandis que le facteur limitant la diffusion est la teneur en eau des sols. Plus celle-ci est élevée, plus la diffusion est limitée.

2.3.3.3.1 Variations de CO_2 dans les sols du site de Senone

Pour le site de Senone, les variations saisonnières de la pression partielle de CO_2 dans le sol sont pratiquement complètement contrôlées par la respiration du sol (figure 36 et 35).

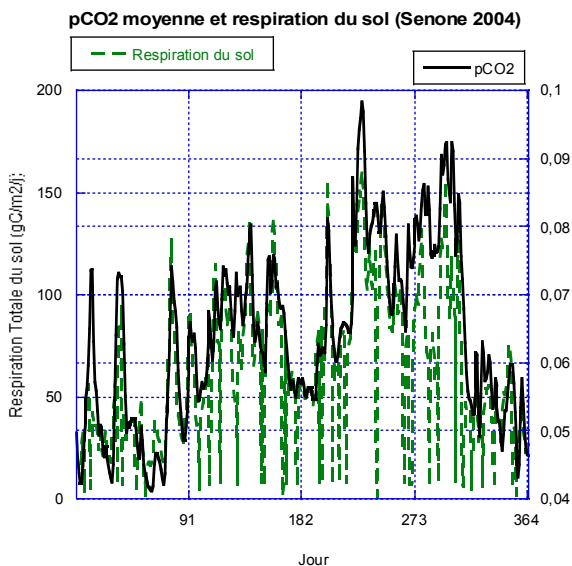


Figure 36: Variations annuelles de la pCO_2 moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Senone avec des hêtres

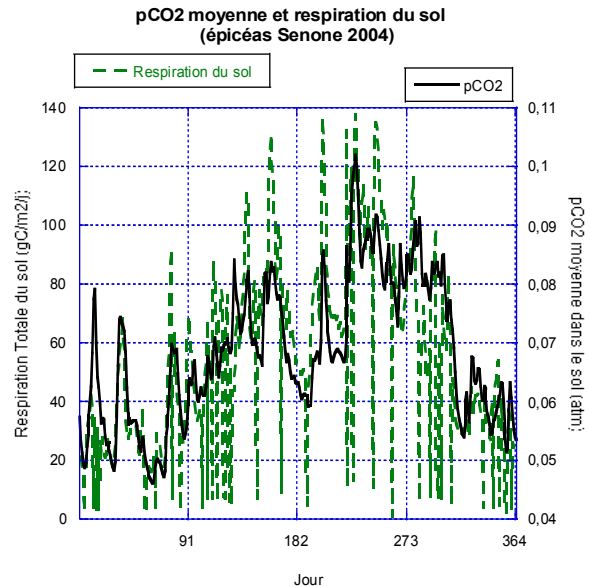


Figure 35: Variations annuelles de la pCO_2 moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Senone avec des épicéas

En effet, comme on l'a vu plus haut, le sol est très bien drainé et sa teneur en eau varie relativement peu ce qui fait que la diffusion du CO₂ est pratiquement constante au cours de l'année. Les variations rapides de la respiration sont dues aux conditions météorologiques, notamment la température et les précipitations et à la vitesse d'infiltration de l'eau..

La variation verticale de la pression de CO₂ est elle surtout liée au rapport entre la quantité de racines dans la couche et la vitesse de diffusion.

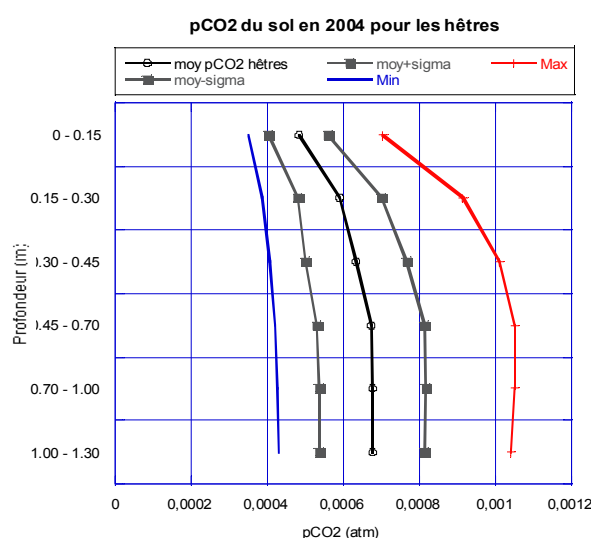


Figure 37: pCO₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Senone

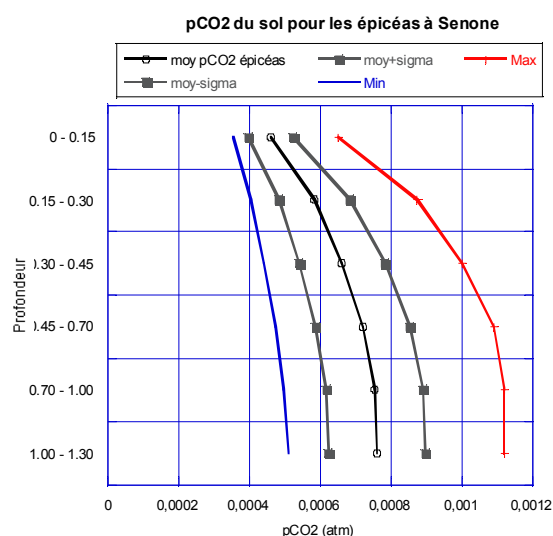


Figure 38: pCO₂ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Senone

La forme de la courbe de pCO₂ en fonction de la profondeur reflète bien le phénomène de diffusion entre le sol et l'atmosphère (figures 38 et 37). Les valeurs obtenues pour les deux types de végétation diffèrent significativement, cependant les quantités de CO₂ restent faibles compte tenu des valeurs pH très acides du sol. Elle atteignent le maximum à la quatrième couche pour les hêtres et la cinquième couche pour les épicéas. La différence entre les deux types de végétation est due au fait que les hêtres font plus de racines que les épicéas dans les couches supérieures. Si l'on compare ce résultat avec les flux d'eau calculés, on peut noter que la transition plus longue entre la pCO₂ de l'atmosphère et celle du sol correspond bien à un prélèvement d'eau par la végétation plus important dans les couches 2 et 3 pour les épicéas

que pour les hêtres. Le prélèvement plus important des hêtres dans la couche 4 ne compense pas la différence de densité de racines dans les couches supérieures du sol entre les deux espèces.

2.3.3.3.2 Variations de CO_2 dans les sols du site de Cornimont

On utilise encore une fois les résultats de la simulation effectuée avec un sol sans couche imperméable. Là encore c'est la respiration du sol qui permet d'expliquer la majeure partie des variations saisonnières du CO_2 des sols. Cependant, on peut remarquer des pics dans la $p\text{CO}_2$ du sol comme les doubles pics entre les jours 220 et 240 qui ne correspondent pas à ce qui se passe au niveau de la respiration (figures 39 et 40).

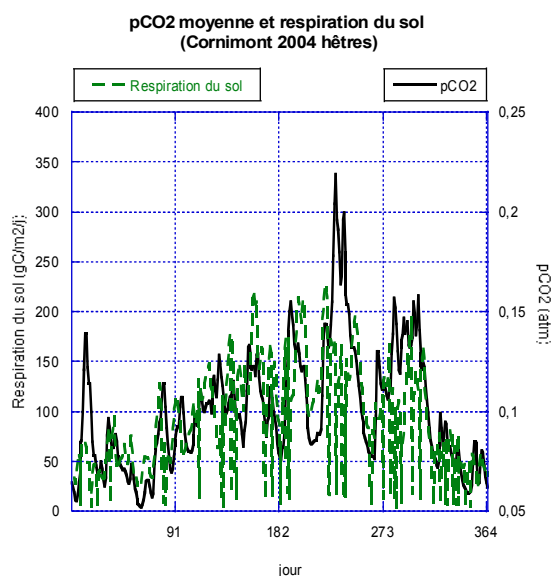


Figure 39: Variations annuelles de la $p\text{CO}_2$ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Cornimont avec des hêtres

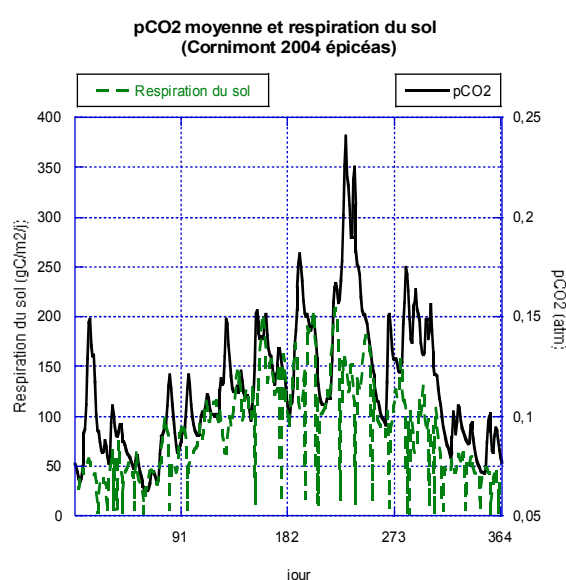


Figure 40: Variations annuelles de la $p\text{CO}_2$ moyenne dans le sol et de la respiration du sol calculées par le modèle pour le site de Cornimont avec des épicéas

De plus, alors que sur le site de Senone, les deux types de végétation avaient un comportement bien différent quant aux variations du CO_2 du sol, on peut noter qu'ici au contraire les hêtres et les épicéas produisent des variations très similaires. Cette différence de comportement par rapport aux simulations sur le site de Senone s'explique par le fait que le sol est ici moins bien drainé. La teneur en eau dans le sol est en moyenne plus élevée et

dépasse très largement la capacité au champ dans la première couche pendant les périodes de pluie ce qui ralentit considérablement la diffusion du CO₂ à travers les couches superficielles.

Comme pour le site de Senone, les valeurs annuelles de CO₂ dans le sol présentent un profil de diffusion entre les couches profondes et l'atmosphère (figures 41 et 42). Néanmoins les valeurs de pression partielle sont beaucoup plus élevées et connaissent des variations de plus grande amplitude. On peut remarquer que pour les deux types de végétation les valeurs maximales de pression sont plus du double des valeurs moyennes et très éloignées de l'écart type. Cela correspond à des périodes de très faible diffusion.

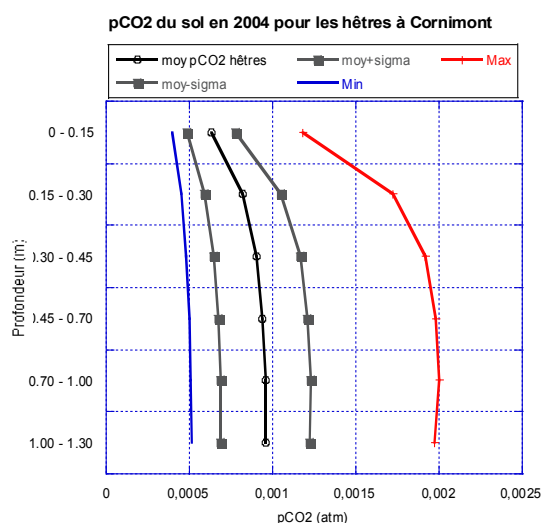


Figure 41: $p\text{CO}_2$ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation de hêtres à Cornimont

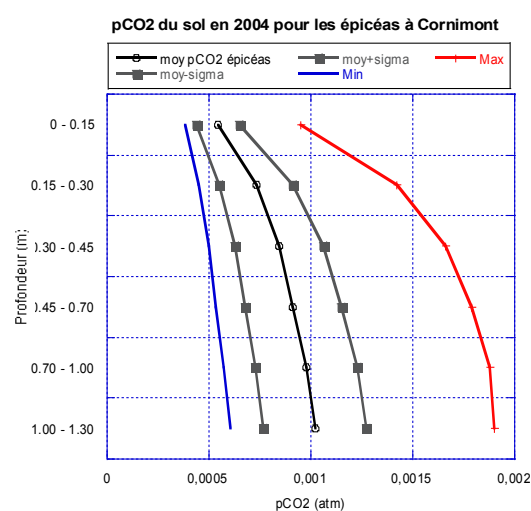


Figure 42: $p\text{CO}_2$ des sols calculée par le modèle ASPECTS pour une végétation d'épicéas à Cornimont

Là encore on peut constater que la quantité de CO₂ dans le sol est plus importante pour les épicéas que pour les hêtres et que la diffusion se fait plus en profondeur. C'est à nouveau dû à une répartition différente des racines dans le profil de sol.

2.3.4 Résultats du modèle chimique.

2.3.4.1 Ajustement des paramètres physiques

Sur les deux sites la texture des sols utilisée pour le modèle est la même qu'avec le modèle ASPECTS pour les 6 premières couches de sol. Dans les deux cas une 7ème couche bien plus épaisse que les premières a été ajoutée pour représenter les transferts d'eau souterrains. Cette couche a plusieurs effets. Elle permet d'amortir les variations rapides de la composition des sols et elle permet à l'eau qui s'infiltre de dissoudre une quantité importante de minéraux de la roche mère. Pour le site de Senone, cette couche représente les 50m de grès que l'eau doit en moyenne traverser verticalement pour atteindre le ruisseau. Dans le cas du site de Cornimont, l'épaisseur de cette couche ne peut pas être reliée à une hauteur réelle sur le site, mais plutôt à la distance moyenne parcourue par l'eau à travers les fractures de la roche.

Cette couche a la même texture que la couche 6 du modèle ASPECTS pour la fraction fine du sol mais de 50 à 60% d'éléments grossiers au lieu des 30 à 40% des couches de sol. La texture exacte à cette profondeur ne peut pas être comparée à des mesures réelles. De plus la dernière couche représente une roche poreuse (grès) ou fracturée (granite) et la décrire en terme de texture de sol n'a pas de sens du point de vue hydrologique. La texture, combinée à l'épaisseur de la couche sert en fait au calcul de surface minérale altérable. Comme pour le modèle ASPECTS, il y a là encore deux paramètres physiques inconnus à ajuster : la fraction grossière de la roche et la profondeur de la couche 7.

Étant donné que l'altération se fait sous contrôle cinétique dans le modèle WiTCh, la surface minérale altérable a un effet direct sur les quantités de minéraux dissoutes. Les deux variables sont ajustées simultanément de façon à obtenir une composition moyenne annuelle aussi proche que possible des mesures.

Cmoy en fonction de Δz_7 à Senone

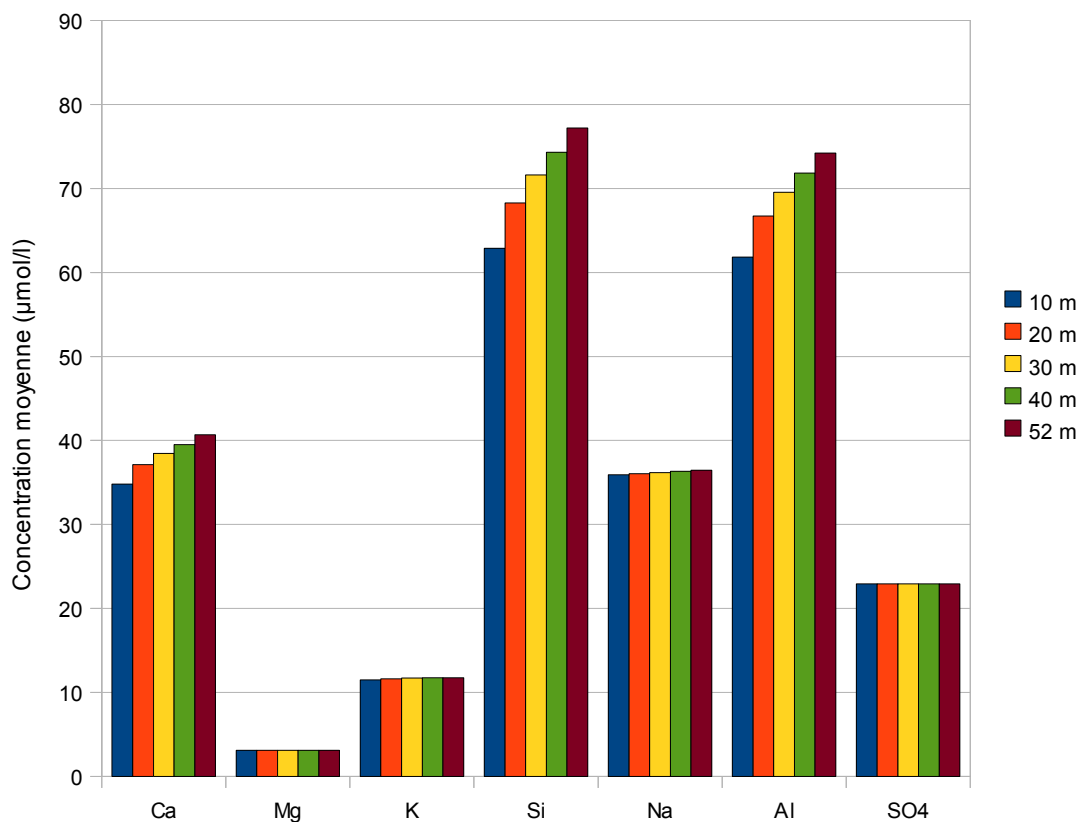


Figure 43: Composition moyenne annuelle calculée pour les différents éléments à Senone pour différentes profondeurs de la base de la couche 7.

Comme on peut le constater sur la figure 43, les éléments les plus affectés sont Si et Al, car ils sont produits par la dissolution de tous les silicates. Le calcium est le troisième élément affecté et le sodium le quatrième à cause de l'altération des feldspaths. En revanche, K est peu affecté car la dissolution de l'orthose est assez lente. Enfin Mg et SO4 ne sont pas affectés du tout.

2.3.4.2 Modèles chimiques de sol utilisés

Les compositions en minéraux primaires utilisées sont tirées des mesures de T. Nedeltcheva (Nedeltcheva 2006). Les roches correspondantes sont le grès Vosgien pour Senone, et les granites de type 2 pour le site de Cornimont. La part de minéraux secondaire en revanche est inconnue. Les compositions en minéraux secondaires ont été calculées à partir de la proportion de particules argileuses de la texture.

Tableau 8: Composition minérale du modèle de sol A4 pour Senone (grès)

Couche	épaisseur (m)	minéraux primaires (% surface altérable)					secondaires
		anorthite	orthose	Quartz	Muscovite	Bytownite	Illite 1
1	0.15	0.74	8.42	81.4	0.45	1.48	7.5
2	0.15	0.76	9.65	83.6	0.47	1.52	5
3	0.15	0.74	8.45	81.75	0.45	1.49	7.1
4	0.25	0.72	8.15	78.85	0.44	1.43	10.4
5	0.3	0.76	8.69	84.06	0.47	1.53	4.48
6	0.3	0.76	8.68	83.91	0.47	1.53	4.65
7	8.7	0.8	9.1	88	0.49	1.6	0

Comme le montre le tableau 8, le sol du modèle pour Senone, est essentiellement constitué de quartz, ce qui correspond au caractère très sableux de ces sols. Le minéral utilisé pour les feldspaths calco-sodiques est la Bytownite (Anorthite 75%). Le minéral secondaire utilisé est une illite très appauvrie en magnésium pour correspondre à un sol lui même très appauvri. L'utilisation d'une illite plus riche en Mg également été testée mais ne change que peu les résultats à la rivière.

**Tableau 9: Composition minérale du modèle de sol A4161 pour Cornimont
(granites)**

Couche	épaisseur (m)	minéraux primaires (% surface altérable)						secondaires
		anorthite	albite	orthose	Quartz	Muscovite	Biotite	Vermiculite
1	0.15	0.1	25.5	21.5	26.8	3.4	8.8	14
2	0.15	0.1	25.5	21.5	26.8	3.4	8.8	14
3	0.15	0.1	28.5	21.5	26.8	3.4	8.8	10.8
4	0.15	0.1	30.5	21.5	26.8	3.4	8.8	8.8
5	0.3	1	32.5	21.5	26.8	3.4	8.8	6
6	0.6	5.5	33.5	21.5	26.8	3.4	8.8	0.4
7	8.5	5.5	33.5	21.5	26.8	3.4	8.8	0.4

Comme le montre le tableau 9, le modèle de composition des sols pour Cornimont est beaucoup plus riche en feldspaths et micas. Les minéraux secondaires sont des vermiculites plus ou moins riches en ions HO^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Dans certaines simulations une partie de la fraction fine du sol a été constituée de kaolinite.

2.3.4.3 Résultats moyens annuels.

2.3.4.3.1 Site de Senone

Le modèle chimique s'est révélé assez instable sur ce le site de Senone. Les sols y sont en effet particulièrement acides et très pauvres en minéraux altérables ce qui limite beaucoup l'effet régulateur que peut avoir la dissolution ou la précipitations de minéraux secondaires et rend les résultats très sensibles à la composition des eaux de pluies. Il 'na pas été possible d'obtenir des résultats satisfaisant pour tous les éléments (figure 44).

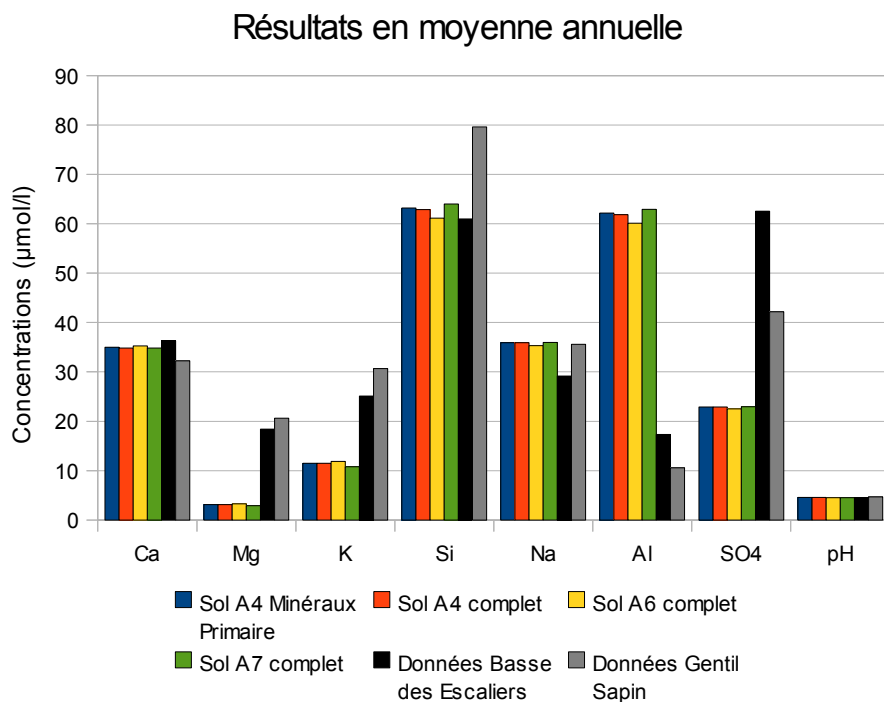


Figure 44: Résultats annuels du modèle pour différents sols comparés aux valeurs mesurées sur les deux bassins sur grès près de Senone

Ainsi, quelque soit le type de sol choisi (mi-pente, forte pente, hauteurs) le modèle sous-estime gravement les concentrations en Mg et K à la rivière et surestime les concentrations en Aluminium. En revanche il est capable de reproduire les concentrations moyennes annuelles en Ca, Si et Na, ainsi que le pH moyen du ruisseau. La prise en compte ou non des minéraux secondaires dans le sol semble n'avoir aucun effet. Le sol de mi-pente (A4) donne

pratiquement les mêmes résultats que l'on utilise uniquement les minéraux primaires ou non.

Les valeurs présentées ont été obtenues pour un modèle optimisé sur le calcium, celui qui correspond également le mieux à Si, Na et au pH. Il est possible d'optimiser le modèle pour le potassium, mais cela donne des résultats nettement moins corrects pour les autres éléments. Il n'est pas possible d'améliorer le calcul du magnésium.

Le silicium est un élément très peu présent dans les dépôts atmosphériques et est caractéristique de l'altération des silicates. Les résultats obtenus pour cet élément par le modèle sont très liés aux minéraux du sol et de la roche et correspondent réellement à l'altération calculée par le modèle. Le fait que l'on arrive à faire coïncider les calculs aux mesures est donc un point très positif.

Les concentrations calculées pour l'aluminium correspondent à celles calculées pour Si lors de l'altération des silicates mais semblent systématiquement très supérieures à ce qui est mesuré dans la rivière. Une explication pour ce phénomène est que la solubilité et la mobilité de l'aluminium dépendent fortement du pH et que pour les pH légèrement acides des ruisseaux vosgiens, la forme dominante de l'aluminium est le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'erreur du modèle vient de ce qu'il considère que tout l'aluminium est dissous. Si l'on se penche sur la spéciation qu'il calcule pour Al, les concentrations calculées pour les espèces solubles Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, on peut vérifier que leur somme est en effet bien inférieure à la valeur donnée pour l'aluminium total et se rapproche des concentrations mesurées.

Les quantités de calcium calculées dans la rivière sont contrôlées à la fois par les dépôts atmosphériques et par l'altération des feldspaths calciques. C'est ce qui fait que Ca et Si réagissent de manière aussi similaire à l'évolution de différents paramètres, comme la surface minérale altérable ou l'acidité des sols. Dans le sol en revanche, la présence de certaines phases minérales secondaires comme la kaolinite a un énorme impact et a tendance à tamponner les concentrations calculées. L'altération des feldspaths est le premier facteur

contrôlant les valeurs annuelles de pH dans la rivière et l'ajustement du Ca donne systématiquement les meilleurs résultats pour l'acidité moyenne.

Les concentrations en sodium sont remarquablement stable et proche de celles mesurées à la rivière. Bien qu'une partie du sodium provienne de l'altération de feldspaths, les dépôts atmosphériques restent dominant dans l'explication des concentrations calculées pour la rivière. Peu sensible à l'effet des minéraux secondaires et du complexe d'échange cationique, Na fait office de véritable traceur de l'eau de pluie dans les calculs du modèle.

Les concentrations en potassium, comme celles en calcium sont à la fois liées aux dépôts atmosphériques et à l'altération des feldspaths sodiques cette fois ci. Cet élément est en équilibre avec Ca qu'il vient remplacer sur le CEC et dans l'alcalinité de la solution. C'est pour cela qu'il est difficile d'avoir les deux éléments justes simultanément. K se comporte également de manière un peu particulière dans le modèle car il est recyclé par la végétation qui le prélève dans les couches 2 et 3 et le rejette dans la litière de la couche 1. Les concentrations trop faibles calculées par la modèle pourraient être le résultat d'une mauvaise estimation des besoins de la végétation par le modèle, mais pourrait tout aussi bien provenir d'une mauvaise estimation des dépôts atmosphériques.

C'est le magnésium qui pose un réel problème. En effet, les minéraux qui en contiennent ne représentent qu'une petite fraction de la roche totale et ne s'altèrent pas toujours facilement. De plus tout changement à la lithologie pour favoriser sa production par altération à un effet négatif sur les valeurs calculées pour K avec qui il est en compétition à la fois pour le complexe d'échange cationique et pour la précipitations de différents minéraux secondaires. Il est de plus extrêmement vulnérable à une mauvaise estimation des dépôts atmosphériques. Une explication possible au fait que les concentrations en magnésium et en sulfates soient plus faibles dans le modèle pourrait être que les sulfates du sol ne sont pas encore revenus à une situation d'équilibre depuis les vingt dernières années et le recul des pluies acides. Les

sulfates ainsi excédentaires entraîneraient les ions Mg su sol.

2.3.4.3.2 Site de Cornimont

Les résultats de chimie annuels sur le site de Cornimont sont un peu moins satisfaisants que pour Senone. En effet, comme on peut le voir sur la figure 45, si le modèle arrive bien à reproduire des concentrations proches de celles observées pour SO₄, Mg, Na et K, la concentration en Si est très sous-estimée dans l'eau de la rivière tandis que celle en Ca est au contraire très sur-estimée.

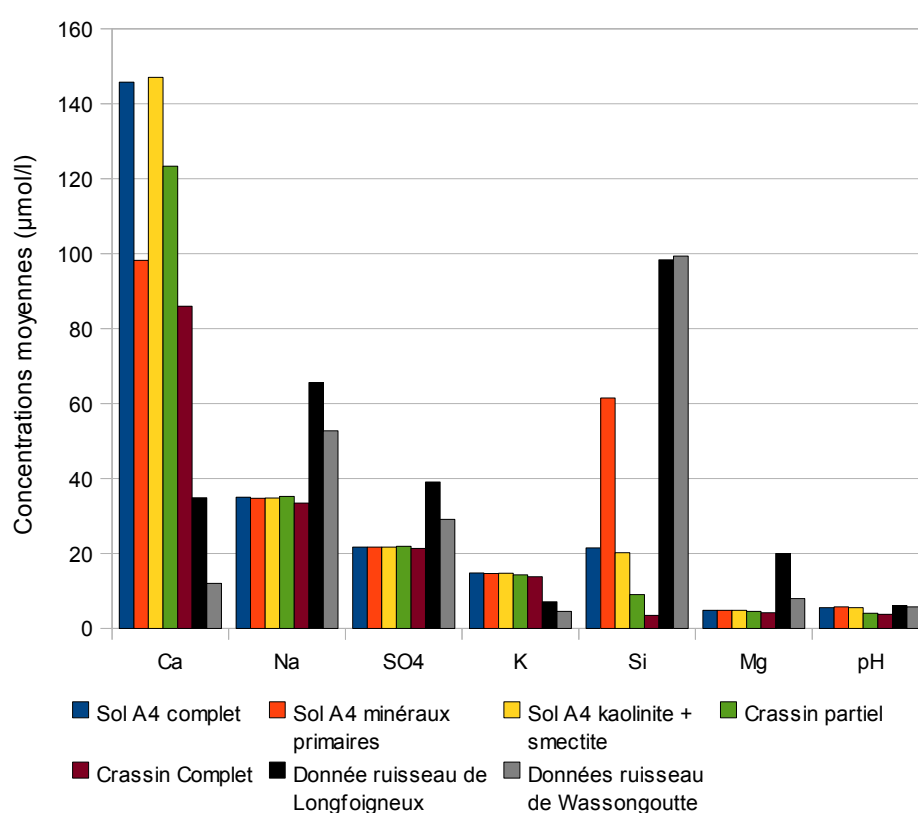


Figure 45: Résultats annuels du modèle pour différents sols comparés aux valeurs mesurées sur les deux bassins sur granites près de Cornimont

Ces deux éléments étant les principaux témoins de l'altération des minéraux, cela indiquerait que le problème est lié à la dissolution ou la précipitations de minéraux secondaires. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine des difficultés du modèle à reproduire les concentrations mesurées.

Tout d'abord le problème de fonctionnement hydrologique du bassin. On a déjà vu dans la partie végétation du modèle qu'il était difficile de reproduire le comportement hydrologique du bassin avec un modèle unidimensionnel. On avait conclu que pour obtenir la meilleure réponse hydrologique du bassin il ne fallait pas de couche imperméable. On peut constater ici l'effet de la présence ou l'absence de cette couche imperméable sur la chimie. Les deux principaux éléments affectés sont Ca et Si qui sont également les deux qui posent problème. Les autres éléments ne réagissent que peu ou pas à la présence de cette couche. Hélas, l'effet de la présence de cette couche est le même à la fois sur Ca et Si : l'altération, et donc les concentrations de ces deux éléments diminuent drastiquement si l'on empêche l'eau de s'infiltrer. C'est effet est très bénéfique du point de vue du Ca mais ne fait qu'empirer le problème posé par Si.

Ensuite l'effet des minéraux secondaires dans le sol contrairement à ce qui se passait à Senone n'est plus négligeable. Le fait de les retirer du modèle de sol améliore considérablement les résultats obtenus pour les concentrations de Ca et Si. Le problème ne semble pas être dans le choix de la phase secondaire car même avec un minéral secondaire différent les résultats sont identiques. L'origine du problème semble être en fait la précipitation de minéraux secondaires qui fixent Si et permettent de dissoudre une quantité plus importante de feldspaths. La seule manière d'obtenir des valeurs correctes avec le modèle semble être d'interdire la précipitation des minéraux secondaires, mais même ainsi le modèle ne parvient pas à reproduire les valeurs de calcium.

2.3.4.4 Effet de l'acidité des pluies sur les concentrations calculées

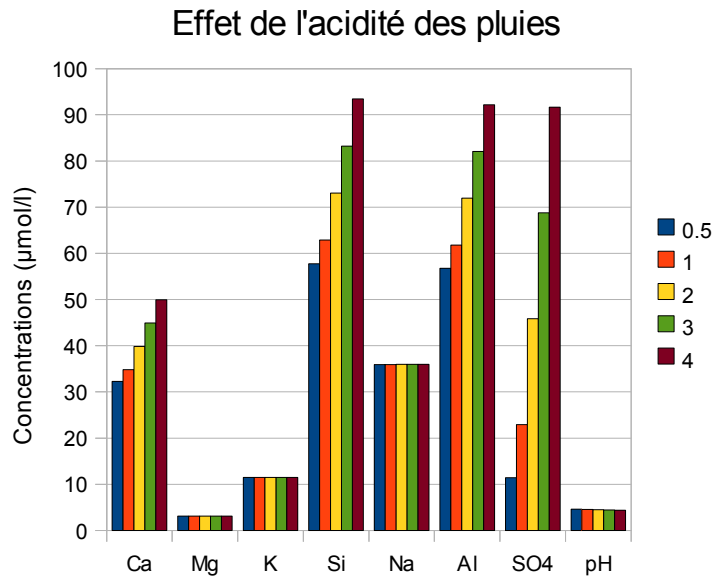


Figure 46: Concentrations moyennes calculées pour différent facteurs de concentrations de SO_4 dans les pluies

Une hypothèse pour expliquer les problèmes liés au calcul des concentrations en magnésium et en soufre pour le site sur grès était que le système gardait encore la trace des années de pluies acides ayant touché la région dans les années 80. Hélas, augmenter les concentrations en ions SO_4 dans les pluies n'a pratiquement aucun effet notable sur le magnésium dans le modèle. Le seul effet visible est l'augmentation de vitesse d'altération des feldspaths calciques pour compenser et même annuler l'augmentation d'acidité. On peut cependant supposer que l'état actuel des sol est différent de ce qu'il était à l'origine et introduire dans le sol des minéraux secondaires plus riches en magnésium qui auraient aujourd'hui disparus. Cependant, même en régime transitoire depuis une concentration très élevée il y a 20 ans le modèle n'arrive pas à reproduire les concentrations actuelles à la rivière. Une piste intéressante à explorer est la formation de composés organo-soufrés qui piègeraient les sulfates et ne les libèrerait que progressivement ce qui ralentirait considérablement la descente de concentrations en Mg et SO_4 au cours du temps et permettrait d'expliquer les concentrations

actuelles en partant d'un sol plus riche il y a 20 ans.

2.3.5 Importance des dépôts atmosphériques.

Comme on l'a vu les sols du site de Senone sont très pauvres en minéraux altérables. De fait, les apports atmosphériques représentent une part très importante des éléments présents dans l'eau du sol. Comme le montre le tableau 10, Si et Al proviennent presque exclusivement de l'altération mais ce n'est pas le cas des autres éléments majeurs. Le calcium et les sulfates proviennent pour moitié des apports atmosphériques de même que le magnésium. Quand au potassium il semble être presque entièrement expliqué par les dépôts atmosphériques. Ceci est possible car la végétation prélève et recycle une grande quantité de cet élément et pourrait mettre le sol à l'équilibre du point de vue de cet élément. Le sodium pose un problème cependant : il est presque à la même concentration dans les précipitation que dans la rivière alors que le débit ne représente que la moitié des précipitations. Il aurait du être concentré par l'évaporation.

Tableau 10: Comparaison des flux dans la pluie et la rivière pour les sites du Donon

	S	Si	Mg	Al	Ca	Na	K
Flux rivière (mol m ⁻²)	4.56E-02	4.78E-02	1.35E-02	1.44E-02	2.58E-02	2.22E-02	1.86E-02
Flux pluie (mol m ⁻²)	2.53E-02	8.61E-04	5.09E-03	5.71E-04	1.27E-02	3.95E-02	1.76E-02
Part de la pluie (%)	55.49	1.8	37.75	3.97	49.01	178.44	94.54

Une conséquence de ceci est que les valeurs calculées sont très dépendantes des données de précipitation, notamment pour les variations saisonnières. Or les mesures de dépôt atmosphériques varient très rapidement et sont sujette à de nombreuses pollutions superficielles. Cela pourrait expliquer les difficultés du modèle à reproduire des concentrations moyennes, cependant vu le temps de transfert de l'eau des sols vers la rivière il est peu probable que ceci soit à l'origine des difficultés du modèle à reproduire les variations

saisonniers de concentrations plus vraisemblablement dues à des contributions des petites zones saturées du bassin durant les pics de débit.

2.3.6 Résultat des variations saisonnières.

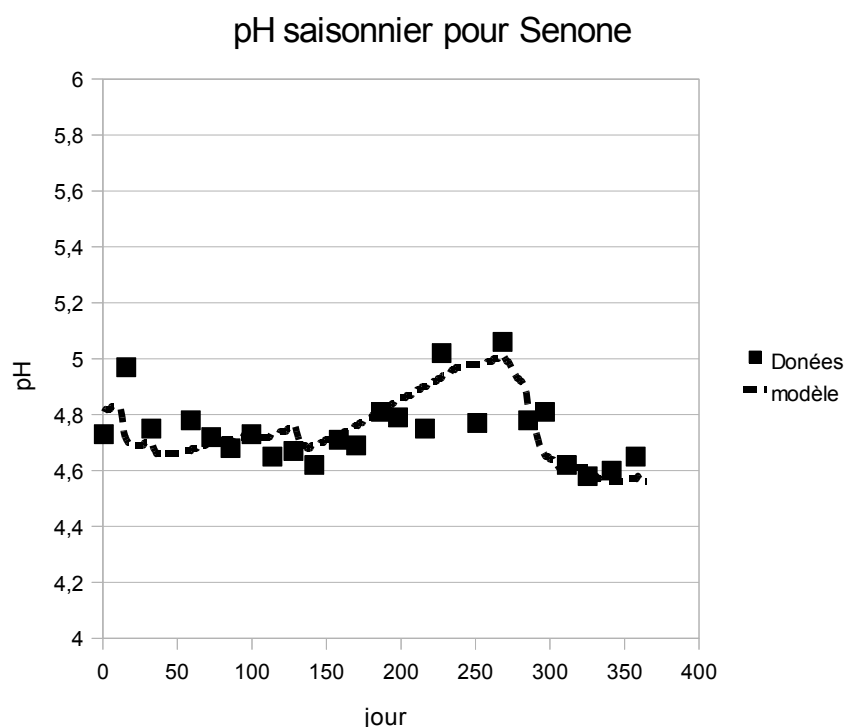


Figure 47: Comparaison entre les valeurs de pH calculées par le modèle et les mesures effectuées dans la rivière.

Si le modèle arrive à reproduire de façon satisfaisante les concentrations annuelles, il s'est pour le moment montré incapable de calculer les variations saisonnières enregistrées à la rivière pour la plupart des éléments. Une meilleure prise en compte du cycle de l'azote a cependant permis de reproduire les variations de pH saisonnières comme le montre la figure 47. Le calcul des variations saisonnières hors équilibre comme on l'a décrit plus haut a un effet considérable sur la composition chimique des sols, qui se fait sentir jusque dans les couches profondes du modèle. Cela se traduit par l'apparition d'oscillations saisonnières similaires à celles observées sur le site à mesure que l'acidité générée par l'apport en ions NH_4^+ se propage le long du profil en étant peu amortie par l'altération, les grès étant en effet

très pauvres. Il faut attendre la dernière couche pour que le pH atteigne une valeur comparable à celle de la rivière (figure 48). De fait, pour calculer un pH correct dans la rivière le modèle sur-estime l'acidité des couches de sol.

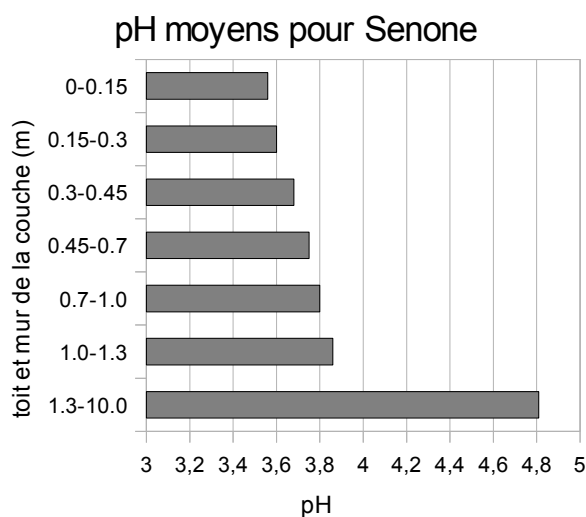


Figure 48: pH moyen le long du profil du modèle pour Senone

C'est pourquoi ce procédé n'a pas pu être appliqué que le site sur granite de Cornimont : il compromet le calcul de pH des premiers horizons de sol pour obtenir une valeur correcte en profondeur. Les deux premiers horizons de sols étant ceux qui contribuent le plus à la chimie de la rivière sur ce site dans le cas du crassin, cette approximation n'est plus possible. Même dans le cas d'un sol sans crassin, la première et la sixième couche de sol contribuent toujours de manière significative.

2.4 Conclusion modèle

Dans l'ensemble le couple de modèle WiTCh/ASPECTS a pu être utilisé avec un certain succès sur deux sites géologiquement et hydrologiquement très différents. La réponse hydrologique du modèle ASPECTS est en effet plus que satisfaisante sur les deux sites, et le modèle WiTCh a réussi à reproduire les concentrations moyennes de la majorité des cations, malgré des sols très particuliers : les sols de Senone étaient extrêmement sableux et pauvres en minéraux altérables tandis que les sols de Cornimont présentaient une couche imperméable pouvant affecter la circulation de l'eau. Ces conditions ont nécessité des ajustements du modèle à la fois sur le plan hydrologique et sur le plan chimique. Ces modifications pourront lui permettre à l'avenir de fonctionner dans d'autres situations similaires.

Les résultats sont plus mitigés cependant en ce qui concerne la prédiction des variations saisonnières qui formaient le cœur du projet. En effet, le besoin de prendre en compte l'azote du sol pour obtenir une chimie correcte à la rivière ont montré les limites de l'interface entre les deux modèles, qui prive en partie le modèle chimique d'un moyen de réguler les calculs du modèle de végétation. Cette limite a fait que pour pouvoir obtenir des valeurs correctes dans les horizons profonds du sol, il a fallu sacrifier les calculs dans les couches superficielles ce qui a compromis l'utilisation de ce modèle sur le site de Cornimont où ces horizons sont ceux qui contribuent majoritairement à l'eau de la rivière. Néanmoins, il a été possible de reproduire les variations de pH mesurées à la rivière sur les sites de Senone ce qui n'avait encore jamais pu être fait avec ce modèle et constitue donc une avancée significative.

Pour aller plus loin dans l'utilisation de ces deux modèles, il serait intéressant d'introduire un couplage complet entre les deux, en introduisant une rétroaction des calculs chimiques sur les calculs de croissance de la végétation et en résolvant les deux systèmes d'équations,

chimiques et biologiques simultanément. Cela pose cependant de nombreux problèmes techniques. Le temps de calcul, entre autre, va s'en trouver considérablement alourdi. De plus, cela va nécessiter la prise en compte de processus ayant des temps caractéristiques très différents qui passera sans doute par un calcul à plusieurs pas de temps emboîtés. Enfin pour une meilleure prise en compte de l'influence de la végétation sur le transfert des éléments dans l'écosystème, il serait intéressant de faire le bilan pour les éléments nutritifs tels que le potassium et le magnésium dans la végétation en même temps que ceux du carbone de l'azote et de l'eau.

Au final, la complexité du modèle et sa sensibilité à des paramètres mal connus (dépôts atmosphériques, circulation locale de l'eau, texture précise des sols) en font un modèle intéressant pour les études locales. Cependant les réponses du modèle étant non linéaires, cette sensibilité le rend bien plus difficile à utiliser sur un bassin à l'échelle de la Moselle amont, même en essayant d'utiliser des sols, climats et végétation moyens pour une zone. Ajouté au temps de calcul et à la quantité de données nécessaires si l'on veut compenser cette sensibilité par un découpage plus précis, cela rend l'approche de l'upscaling plus problématique et au final peut-être moins précise que le passage d'un modèle à plus grande échelle vers l'échelle intermédiaire, par exemple par le remplacement du modèle ASPECTS par un modèle spatial tel que CARAIB ou LPJ.

Analyses chimiques et isotopiques

3 Analyses chimiques et isotopiques

3.1 Introduction aux analyses

Le but ultime de cette étude était l'obtention d'un modèle complet regroupant le fonctionnement biologique, hydrologie et géochimique du bassin de la Moselle en amont de la prise d'eau de Nancy.

Le passage à cette échelle à partir d'un modèle développé pour de plus petits bassins monolithologiques lève des questions quant au fonctionnement hydrologique et chimique de l'ensemble. En effet, sur les petits bassins, les temps de réponse à la crue étaient de quelques heures, et les précipitations uniformément réparties sur toute la surface. De plus, la roche étant la même pour tout le petit bassin, les seules différences chimiques dans les contributions étaient entre l'eau de surface et l'eau infiltrée. Cela n'est plus le cas à l'échelle du bassin amont de la Moselle. Les précipitations sont très contrastées, et leur répartition correspond à un contraste géologique entre le plateau et les Vosges. Les réponses chimiques et hydrologiques à la crue ne sont plus les mêmes selon les zones qui contribuent. De plus en augmentant la surface du bassin, on augmente la profondeur des nappes mobilisées. Il est donc nécessaire de proposer un fonctionnement hydrologique et chimique global du bassin avant de pouvoir y adapter les modèles locaux. En plus de ces questions, il est nécessaire de disposer d'un jeu de données complet et régulier contre lequel comparer les résultats obtenus pour contraindre le modèle chimique.

Plusieurs études ont déjà été réalisées sur le bassin amont de la Moselle à la fois sur la qualité de l'eau et les facteurs y contribuant (Dadi 1991), sur la composition des sédiments, de l'eau et l'altération des carbonates du plateau lorrain (Tardif 1999) et les variations saisonnières de la composition chimique et isotopique de la rivière et de l'eau des sols (Brenot 2004). Ces précédentes études avaient montré que le premier facteur explicatif de la composition de la rivière était la lithologie, avec une différence très marquée entre les Vosges et le plateau

lorrain. Le flux d'éléments dissous est bien plus important que celui des matières en suspension mais l'écoulement demeure secondaire comparé à l'effet de la lithologie (Dadi 1991). Les analyses isotopiques ont confirmé ces deux pôles, l'un correspondant à des granites et gneiss et l'autre à des évaporites et carbonates pour le magnésium et le soufre. Certains éléments cependant semblent être influencés par les activités humaines, notamment Na et Cl par salage des routes et le soufre par l'utilisation d'engrais (Brenot 2004). De plus si l'on compare la composition des carbonates à celle de la rivière, celle-ci semble être trop enrichie en Mg par rapport au Ca à l'exutoire (Tardif 1999). Du point de vue des variations temporelles de la composition de la rivière le premier facteur explicatif est le débit. Cependant les rapports entre les différents éléments restent pratiquement constants ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de source lors de l'augmentation du débit (Dadi 1991). L'étude des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau révèle que les variations saisonnières que l'on observe dans l'eau de pluie se retrouvent très amorties dans l'eau de la rivière et dans l'eau de drainage des sols. En revanche les sources et l'eau de porosité des sols présentent une composition isotopique constante. Cela signifierait que l'eau de sols a un temps de résidence très variable et échange des éléments avec l'eau en train de percoler. On peut aussi en déduire que le temps de résidence des eaux souterraines est supérieur à 1 an et que l'eau de la rivière est le résultat d'un mélange entre ces différentes contributions de surface et d'eau souterraine (Brenot 2006).

Néanmoins aucune étude n'avait encore suivi la composition chimique et isotopique de l'eau de la rivière d'amont en aval pendant une année complète à une fréquence d'échantillonnage assez élevée pour pouvoir valider un modèle. C'est pourquoi, en complément de l'adaptation et de l'amélioration du modèle chimique, un jeu de données chimiques et isotopiques régulier a été constitué. Ces mesures se voulaient régulières et représentatives des événements hydrologiques et chimiques. Elles concernent essentiellement la Moselle mais aussi le Madon.

En effet, bien que la confluence du Madon et de la Moselle se fasse après la prise d'eau de la communauté urbaine, le Madon permet de représenter le comportement hydro-géochimique du plateau Lorrain. De plus cela permettait de compléter l'étude d'Agnès Brenot sur la chimie du Madon et d'obtenir un jeu modèle plus précis du comportement du plateau lorrain.

Dans ce chapitre, on présentera d'abord les sites choisis et les méthodes d'analyses utilisées. Viendront ensuite les résultats des mesures chimiques classiques : pH, anions et cations. A partir de ces mesures nous discuterons des variations spatiales de la chimie de l'eau et notamment de la contribution des différents sous-bassins, du bilan de matière et de l'érosion correspondante pour le plateau lorrain. On étudiera ensuite les variations saisonnières de la composition de la rivière et son comportement chimique en crue. Enfin, on présentera les résultats des analyses isotopiques en Deuterium que l'on comparera aux résultats chimiques.

3.2 Échantillonnage

3.2.1 Choix des sites

Trois sites ont été retenus le long de la Moselle : Epinal, Messein et Maron. Le Madon a quant à lui été échantillonné à Pont-Saint-Vincent, juste avant de rejoindre la Moselle. En complément, quelques prélèvements ponctuels ont été effectués sur le Madon et ses affluents la dernière année (figure 49) pour essayer de déterminer dans quelles proportions les différents sous-bassins contribuent à la composition finale de la rivière. Il s'agit du Madon à Mirecourt et à Pulligny, du Gîte à Velotte, du Colon à Xaronval et du Brenon à Autrey.

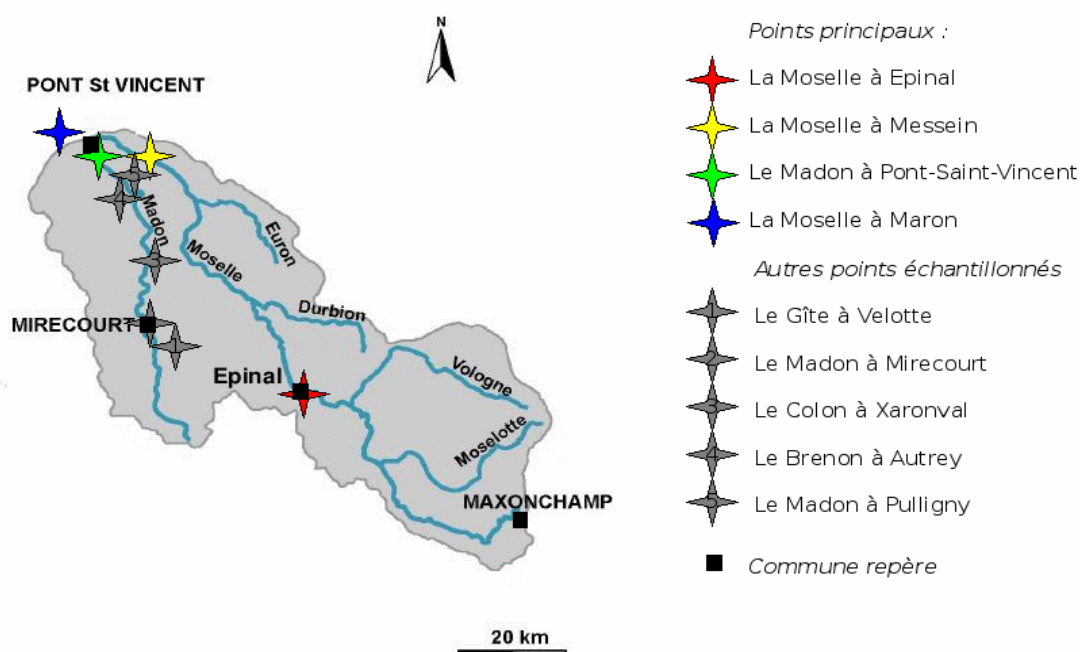


Figure 49: Positions des points d'échantillonnage

Les quatre points de prélèvements réguliers sont répartis de façon à obtenir un prélèvement représentatif de la contribution des Vosges (Epinal), un point correspondant au total du plateau lorrain sans le Madon (Messein), un point pour le total du Madon (Pont-Saint-Vincent), et un point pour le bassin dans son ensemble (Maron). Les cinq points secondaires sur le Madon sont placés à proximité des stations de mesures de débit pour la rivière et correspondent aux exutoires des différents sous-bassins du Madon.

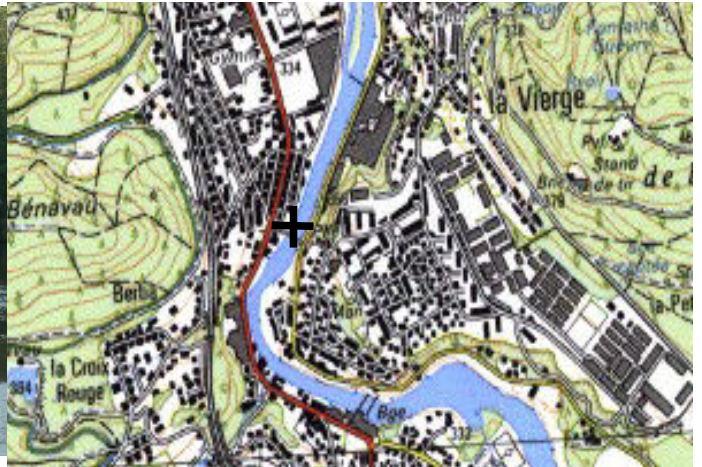
3.2.1.1 Prélèvement sur la Moselle à Epinal

Le premier point est situé à l'entrée d'Epinal. Quelques ruisseaux, notamment le Madon, prennent leur source à la limite des grès et des marnes du Muschelkalk et vont se jeter dans la Moselle plus en aval. Cependant, leur débit à la source est faible comparé à celui de la Moselle plus en aval. Cependant, leur débit à la source est faible comparé à celui de la Moselle à Epinal et leur apport en eau viendra essentiellement du plateau lorrain. C'est pourquoi on peut considérer que le point de prélèvement à Epinal représente l'intégralité de la contribution des Vosges cristallines et gréseuses à l'eau de la Moselle en amont de la confluence avec la Meurthe.

La ville d'Epinal est bâtie sur la Moselle, à la limite entre les grès du Buntsandstein et les marnes et calcaires de Muschelkalk. Les grès Vosgiens et le conglomérat principal sont très pauvres en carbonates, ce qui contraste fortement avec la zone plus en aval. Ce point marque donc une transition minérale des silicates vers les carbonates.



Photo 1: La passerelle des sables vue de l'amont



Carte 1: Situation du point de de prélèvement sur la Moselle à Epinal

Les prélèvements ont été effectués au milieu

de la rivière sur une passerelle située juste à l'amont de la ville (photo 1 et carte 1). Les sites pouvant affecter l'eau de la rivière répertoriés par le Registre Français des Émissions Polluantes (iREP) à proximité d'Epinal sont situés en aval de ce point, de même que les stations d'épuration de l'agglomération. Il est cependant impossible de totalement s'affranchir

des risques de pollution anthropique. L'industrie polluante la plus proche en amont est localisée à Arche, à environ 10 km et d'autres sont réparties plus en amont le long de la rivière et de ses principaux affluents. Il s'agit pour la plupart de papeteries. Ces industries consomment principalement l'oxygène et les composés oxydants présents dans l'eau. De même, d'autres communes rejettent leurs eaux usées dans la rivière en amont. La station d'épuration la plus proche est celle de Dinoze, à moins de 5 km.

3.2.1.2 Prélèvement sur la Moselle à Messein

Le deuxième point de prélèvement est situé à proximité de la prise d'eau et des bassins de réserve de Richardménil qui permettent d'alimenter la communauté urbaine du Grand Nancy en eau potable. L'avantage de ce point de prélèvement est de disposer des valeurs mesurées par la DDASS avant le traitement de l'eau potable, ainsi que de nombreuses études antérieures concernant l'eau prélevée. Au débit venu du point précédent (Epinal), viennent s'ajouter les contributions de l'Euron et du Durbion en rive droite et de l'Avière en rive gauche. La composition chimique de l'eau de la Moselle à Richardménil représente donc la somme des contributions des Vosges et d'une partie du plateau lorrain.



Photo 2: Le déversoir de la retenue d'eau à Messein

Les prélèvements ont été effectués au niveau du déversoir de la retenue d'eau qui régule le

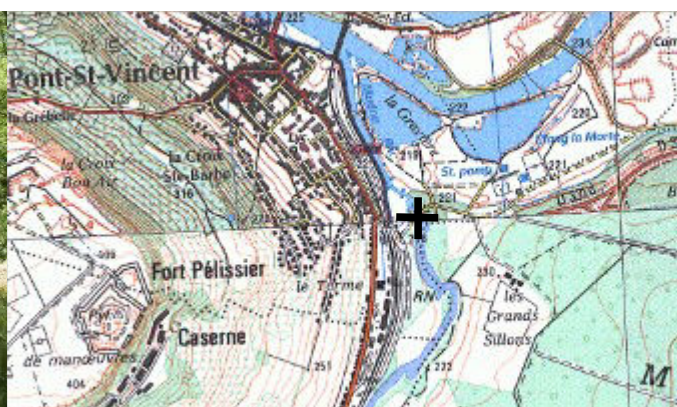
débit de la rivière pour la prise d'eau située en amont (photo 2). Les prélèvements ont été faits au milieu du déversoir depuis le pont, coté amont. Lors des travaux d'adaptation de l'ouvrage pour les poissons, le déversoir a été fermé et les prélèvements ont été effectués au niveau des seuils dont la hauteur régule le débit, coté amont comme pour le déversoir. D'après l'iREP, les seuls sites polluants sont situés à Golbey, juste à la sortie d'Epinal. Le contraste de composition chimique entre les Vosges et le plateau lorrain est tel que seul une pollution considérable pourrait fausser les observations entre les deux points. Le risque de pollution est essentiellement lié aux activités agricoles sur le reste du tronçon et concerne surtout NO_3 et SO_4 .

3.2.1.3 Prélèvement sur le Madon à Pont-Saint-Vincent

Le troisième point de prélèvement est sur le Madon, à Pont-Saint-Vincent, juste avant sa confluence avec la Moselle. Cette rivière présente le double intérêt d'avoir déjà été étudiée à la fois pour le débit, la composition chimique et isotopiques (δMg , δSr , δD) (Brenot 2007), et de traverser toute la série de carbonates depuis le toit des grès du Buntsandstein jusqu'à celui des marnes et calcaires du Lias. De plus le Madon est le principal affluent de la Moselle avant la Meurthe. Son débit est supérieur à la somme de tous ceux des autres affluents entre Epinal et Pont-Saint-Vincent (données de l'agence de l'eau).



Photo 3: La passerelle à Pont-Saint-Vincent, vue de l'aval



Carte 2: Situation du point de prélèvement sur le Madon à Pont-Saint-Vincent

L'eau a été prélevée au milieu de la rivière à partir du pont de l'ancienne route (photo 3, carte 2). Lors de la crue du 4 Octobre 2006 (4 m d'eau) la passerelle était immergée et l'eau a été prélevée au milieu de la rivière depuis le nouveau pont routier en amont. Durant l'été 2006 (27/07, 8/08 et 25/08) le niveau de l'eau est descendu trop bas pour échantillonner depuis la passerelle et l'eau a été prélevée directement au milieu du gué en aval. Les rejets industriels les plus proches sont à Mirecourt loin en amont, et les eaux usées de la commune de Pont Saint-Vincent vont rejoindre la Moselle en aval.

3.2.1.4 Prélèvement sur la Moselle à Maron

Le quatrième point de prélèvement est situé quelques kilomètres en aval de la confluence du Madon et de la Moselle. Les eaux des deux rivières sont souvent de charges et donc de densités différentes, et ne sont pas complètement mélangées avant ce point (Brenot 2007). L'intérêt de ce dernier point est d'intégrer toutes les contributions étudiées et de représenter le comportement global de la zone d'étude.



Carte 3: Situation du point de prélèvement sur la Moselle à Maron

Photo 4: Le pont de Maron vu de l'aval

L'eau a été prélevée au milieu de la rivière depuis le pont routier de Maron (photo 4 et carte 3), juste avant le rejet d'eaux usées du village. Cependant les eaux usées de Pont-Saint-Vincent et Neuves-Maisons rejoignent la rivière en amont. De plus, un site polluant est répertorié par l'iREP à Neuves-Maisons à environ 5km et la rivière est navigable.

3.2.1.5 Autres points d'échantillonnage

Cinq points supplémentaires ont été échantillonnés au printemps 2007. Ces points sont situés sur le Madon et ses affluents, pour préciser la contribution de chaque sous-bassin du Madon à la composition mesurée juste avant la confluence. Ces points ont tous été placés à proximité d'une station de mesure de débit automatique. Comme les prélèvements précédents, ces prélèvements ont été effectués au milieu des ruisseaux à partir d'un pont. Le Madon a été échantillonné deux fois à chaque fois : une fois à Mirecourt, et une fois à Pulligny. Le risque de pollution est surtout important à Mirecourt. Les trois affluents sur lesquels des prélèvements ont été effectués sont la Gite (ou Gitte) à Velotte, le Colon à Xaronval et le Brenon à Autrey.

3.2.2 Prélèvements

Les prélèvements d'eau ont été répartis sur une durée d'un an et dix mois, du 20/09/05 au 11/06/07, à raison d'un prélèvement tous les onze jours environ pour les prélèvements réguliers. L'intervalle entre deux prélèvements a varié entre 4 jours et 18 jours selon les conditions météorologiques et les crues de façon à avoir des échantillons représentatifs des différents événements hydrologiques de l'année. Les cinq points secondaires n'ont été échantillonnés que trois fois au début de l'année 2007 à quelques mois d'intervalle. Afin de compléter les mesures de concentrations dans l'eau, les particules en suspension ont été également recueillies durant la crue du 04/10/06.

Les prélèvements ont été effectués au milieu de la rivière à partir d'un pont, loin des piles de celui-ci afin d'éviter de prélever de l'eau stagnante. L'eau a été recueillie dans un seau de 5 L en plastique. L'eau a été filtrée sur place à l'aide d'une seringue et de filtres à membranes de nylon Whatman de 0.2 μm et stockée dans des flacons Nalgènes à col étroit en polyéthylène haute-densité. Un échantillon filtré supplémentaire est gardé dans un tube de 1.5 ml pour les

analyses isotopiques. Le seau, la seringue et les flacons ont tous été rincés deux fois à l'eau de la rivière avant utilisation. Pour chaque site, deux échantillons ont été conservés. L'un des deux a été acidifié à l'aide d'1ml d'acide nitrique concentré à 14N, l'autre conservé tel quel. Les flacons ont été stockés à 4°C en chambre froide en attendant de pouvoir être analysés. Le délai d'attente maximal a été de 10 mois pour les cations et 1 an pour les anions. Le délai ne pose pas de problème pour les cations car les analyses ont été effectuées sur les échantillons stabilisés à l'acide. En revanche, cela a pu poser problème pour les analyses en anions, effectuées sur les échantillons non acidifiés. Les pH n'ont pas été mesurés sur place mais au laboratoire dans l'échantillon non acidifié.

Pour les particules en suspension, l'intégralité du volume d'eau prélevé par le seau a été stocké dans une outre à vin neuve de 5L. Son contenu a été filtré sous vide au laboratoire sur un filtre à 0.2 µm. La masse solide récupérée sur le filtre a été séchée à l'étuve, puis broyée avant les analyses.

3.3 Techniques analytiques

3.3.1 Mesures de pH

3.3.1.1 Protocole

Les valeurs de pH ont été mesurées en laboratoire dans un sous-échantillon de 4 ml prélevé au milieu du flacon d'échantillon de 30 ml. L'eau de l'échantillon mère avait été prélevée au centre de la rivière et filtré à 0,2µm. Toutes les mesures ont été effectuées en laboratoire à une température ambiante de 21°C indépendamment de la température de la rivière. Le sous échantillon a été placé dans un tube avec un barreau aimanté pour agitation magnétique. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre étalonné par des tampons à pH 4 et 7 sauf les valeurs supérieures à 8,5 qui ont nécessité un ré-étalonnage à l'aide des solution de pH 9 et 7. L'agitation a été maintenue moyennement rapide et constante pendant toute la durée de la mesure.

3.3.1.2 Précision des mesures

Les mesures de pH sont très dépendantes des conditions d'analyse. Les mesures effectuées directement dans la rivière sont notamment différentes des mesures effectuées en laboratoire. Dadi (Dadi 1991) observe que les valeurs obtenues pour la Moselle sur le terrain et en laboratoire sont très faiblement corrélées. Angeli (Angeli 2006) rencontre un problème similaire dans les ruisseaux des Vosges et compare les deux méthodes et les facteurs qui les influencent. Selon lui, le paramètre prépondérant dans les variations de mesures de pH est la présence et la vitesse de l'agitation. Il recommande les mesures en laboratoire pour réaliser des suivis à moyen ou à long terme afin de s'affranchir des effets liés à l'agitation et à la température. Cependant, le délai entre le prélèvement et la mesure peut également induire des dérives importantes dans le pH surtout pour des solutions alcalines peu tamponnées. Compte tenu des délais d'analyse, il estime le domaine de stabilité des mesures à 0.2 unités de pH.

Afin d'estimer l'erreur due à l'agitation et au rééquilibrage des échantillons avec l'atmosphère, une série de test ont été effectués. Ces tests concernent 4 séries d'échantillons : celles du 29/09/05, du 02/12/05, du 10/02/06 et du 04/09/06.

Pour chaque échantillon concerné, le pH d'un sous échantillon de 4 ml a été mesuré plusieurs fois de suite à différentes agitations, puis à nouveau après quelques heures. Pour tous les échantillons, on observe une dérive des valeurs obtenues qui deviennent de plus en plus basiques. Après quelques mesures les valeurs se stabilisent. Cette dérive est plus importante pour les échantillons prélevés dans la Moselle à Epinal et très faible pour ceux prélevés sur le Madon. L'écart maximal observé est de 0.2 unité de pH pour la Moselle et 0.1 pour le Madon. Une des principales différences entre les échantillons est la quantité de carbonates dissous dans l'eau, ce qui tendrait à confirmer que le problème est lié au rééquilibrage du CO₂ dissous avec l'atmosphère.

Les valeurs de pH ont été mesurées une deuxième fois pour ces échantillons à partir d'un nouveau sous échantillon de 4 ml. L'écart maximal obtenu entre ces nouvelles mesures et les toutes premières est sous la limite de précision de l'appareil de mesure (0,01 unité de pH), malgré le fait que le flacon ait été ouvert. On peut donc estimer qu'en l'absence d'agitation, la dérive due au temps de stockage est faible.

Compte tenu de ces observations et de celles de Nicolas Angeli, on peut conclure que seules les variations supérieures à 0.2 unité de pH sont significatives.

3.3.2 Mesures des concentrations

Les concentrations en cations majeurs et traces dans l'eau ont été mesurées sur des échantillons filtrés et acidifiés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM – CRPG) (Yeghicheyan et al., 2001). Les concentrations en éléments majeurs ont été mesurées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission) Iris Thermo Elemental. Les éléments traces ont été analysés par spectromètre de masse ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) Elan 6000. La justesse est contrôlée par l'analyse répétée de l'échantillon de référence d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada).

Les échantillons de matière en suspension sont digérés par fusion alcaline avec du métaborate de Lithium (LiBO_2) et mis en solution dans de l' HNO_3 dilué. L'analyse des éléments majeurs est réalisée par ICP-AES, celle des éléments traces par ICP-MS au SARM-CRPG selon les méthodes reportées respectivement par Govindaraju et Mevelle (1987) et par Carignan et al. (2001). La justesse est contrôlée par l'analyse de matériaux géologiques de référence.

Les concentrations en anions (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) ont été mesurées au LIMOS (université Henry Poincaré, Nancy) à partir des échantillons filtrés mais non acidifiés. Les mesures ont été effectuées par chromatographie ionique sur un appareil Dionex ICS-3000 équipé d'une colonne AG11-HC/AS11-HC pour les échantillons du 20/09/05 au 04/10/06 puis AG9-HC/AS9-HC pour les échantillons suivants. Le détecteur conductimétrique comporte une autosuppression interne ASRS Ultra-II. L'éluant utilisé est l'hydroxyde de sodium à 25mM à un débit de 1.3 ml/min. L'incertitude relative rapportée par le LIMOS est de 0.5%.

3.3.3 Analyses isotopiques

Les analyses en Deutérium ont été effectuées sur un spectromètre de masse Isoprime (GV Instruments, Manchester, Royaume-Uni) couplé à un analyseur élémentaire EA3028 (EuroVector, Milan, Italie) selon le principe présenté sur la figure 50. La méthode utilisée est celle de Morrison et al. (2001) qui utilise du chrome métal comme réducteur de l'eau.

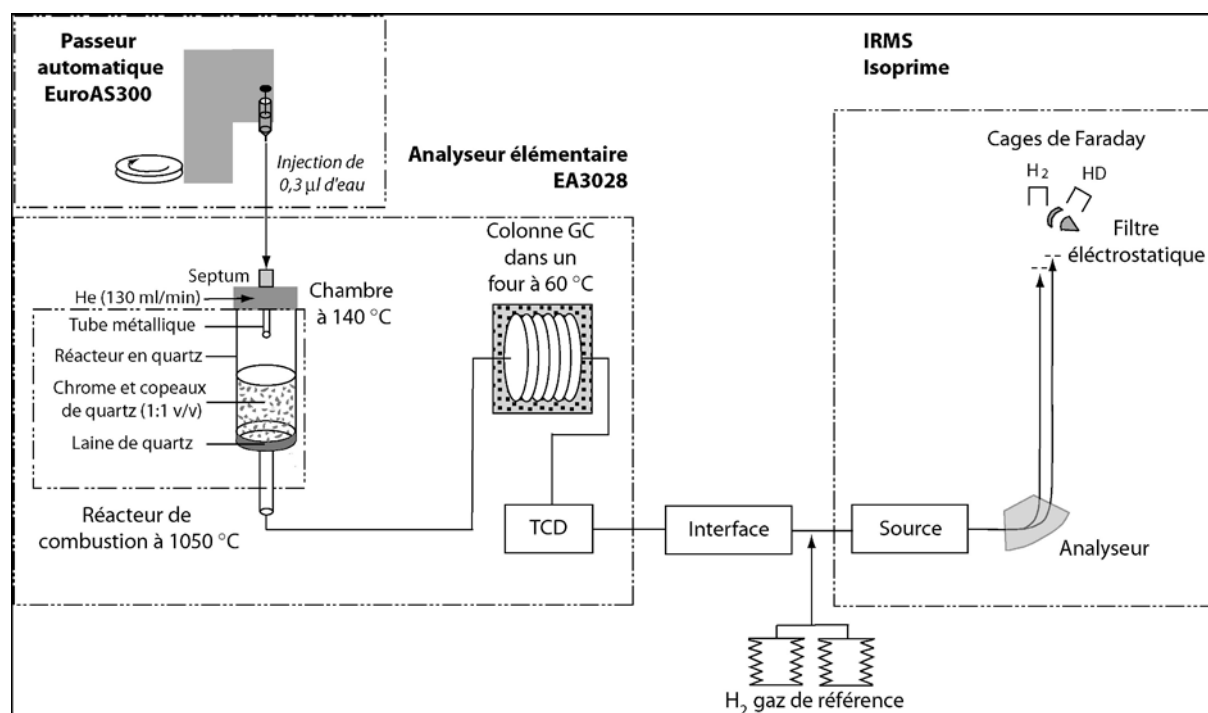
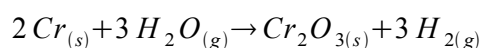


Figure 50: Principe de l'analyse isotopique du deutérium par EA-IMRS (d'après A. Brenot 2006))

3.3.3.1 Production de gaz par l'analyseur élémentaire

Les échantillons d'eau ont été préalablement filtrés à 0.2 µm et placés dans les flacons de 2ml. Une seringue rincée trois fois avec 1 µl d'échantillon prélève ensuite 3µl qui sont ensuite injectés dans une chambre à 140°C. La vapeur d'eau formée est alors entraînée par un flux d'hélium de haute pureté jusque dans un réacteur en quartz où l'eau est réduite par du chrome métal à une température de 1050°C et convertie en dihydrogène selon l'équation



Le chrome est mélangé avec des copeaux de quartz afin d'éviter un colmatage rapide du réacteur. Le dihydrogène produit est ensuite transporté par le flux d'hélium à travers une colonne afin de séparer H des autres gaz. Le dihydrogène est enfin analysé au spectromètre de masse.

3.3.3.2 Analyse au spectromètre de masse

Le gaz produit est ionisé dans la source du spectromètre. Les ions sont accélérés, focalisés par un champ électrostatique puis séparés par un champ magnétique dans l'analyseur. A l'arrivée, les ions induisent des pics simultanément dans les cages de Faraday des différents collecteurs. Selon les collecteurs, les pics correspondent à différents isotopomères : $m/z = 2$ (H_2) et $m/z = 3$ (HD). Les aires de ces pics sont comparées à celle d'un gaz de référence injecté au début de chaque analyse. Les interférences qui pourraient créer les ions H_3^+ , formés par les collisions entre ions H^+ et les molécules de dihydrogène, sont corrigées par la mesure de deux pics de gaz de référence de pression différentes. Les interférences créées par les ions He^+ , formés par la collision des atomes d'hélium avec les parois du tube, sont éliminées par un filtre électrostatique placé avant l'entrée du collecteur qui élimine les ions de plus faible énergie. Chaque valeur est obtenue par la moyenne sur 3 acquisitions correspondant à 3 injections successives.

3.4 Résultat des mesures de pH

L'intégralité des mesures de pH se trouvent en annexe 3. Elles vont être présentées tout d'abord en moyennes annuelles pour discuter des variations spatiales du pH d'amont en aval et comparer les comportements de la Moselle et du Madon. On comparera ensuite les variations saisonnières avant de conclure sur le comportement des différentes sous-bassins

3.4.1 Moyennes annuelles

Les moyennes peuvent être calculées de plusieurs façons. Soit, simplement de manière arithmétique, soit pondérées par les débits. Dans le cas du pH, ce sont les valeurs de concentration en ions H^+ qui sont moyennées. On notera pH_{moy}^* les valeurs calculées à partir de la moyenne pondérée des concentrations en ions H^+ selon les formules :

$$pH_{moy}^* = -\log([H^+]_{moy}) \quad [H^+]_{moy} = \frac{\sum [H^+]_i Q_i}{\sum Q_i}$$

avec $[H^+]_i$ la concentration en ions H^+ déduite du pH pour le prélèvement i et Q_i le débit moyen journalier correspondant.

Les valeurs pondérées présentent l'avantage d'être cohérentes avec les flux élémentaires annuels, et permettent de faire un bilan d'acidité comparable à l'ANC du modèle. Cependant les moyennes arithmétiques simples sont plus pertinentes pour étudier le comportement de la rivière en dehors des pics de crue. Ce sont ces dernières qui sont utilisées pour comparer les valeurs obtenues par les différentes études sur la rivière.

Comme le montre le tableau 11, les valeurs mesurées dans l'eau de la Moselle se distinguent nettement les unes des autres ainsi que des valeurs concernant le Madon à Pont-Saint-Vincent. Les valeurs mesurées à Maron après la confluence de la Moselle et du Madon sont intermédiaires entre celles mesurées en amont pour les deux rivières, ce qui est le résultat attendu. D'amont en aval, le pH de la Moselle augmente graduellement depuis une valeur moyenne de 7.1 à la limite des grès Vosgiens à Epinal jusqu'à une valeur légèrement basique de 7.9 à Maron après le plateau carbonaté lorrain. Le Madon, son principal affluent sur ce plateau, présente un pH remarquablement stable autour de 8.2, probablement tamponné par la dissolution des carbonates. L'augmentation progressive de la basicité de l'eau de la Moselle d'amont en aval correspond probablement à une influence croissante de ce pôle carbonaté représenté par le Madon par rapport au pôle silicate représenté par la Moselle à Epinal.

Tableau 11: Valeurs moyennes des pH mesurés d'amont en aval sur la Moselle et le Madon

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont St Vincent
pH_{moy}	7,08	7,68	7,94	8,22
pH_{min}	6,38	7,07	7,63	7,77
pH_{max}	7,59	9,39	9,04	8,44
Écart Type	0,2	0,32	0,26	0,12
pH_{moy}[*]	6,93	7,5	7,8	7,99

On peut remarquer que les moyennes pondérées par les débits sont toutes inférieures aux moyennes arithmétiques. Cela signifie que l'eau des rivières est plus acide lors des crues. C'est probablement dû à un apport d'acidité par les eaux de pluies dont le pH est en moyenne de 5,8 sur la période.

Les valeurs obtenues sont similaires à la synthèse réalisée par Dadi sur les mesures en laboratoire durant la période 1973-1988 (Dadi 1991) et sont proches de celles obtenues par Hélène Tardif lors de sa campagne de prélèvement (Tardif 1999). Le pH moyen obtenu à Messein correspond également à la valeur moyenne obtenue par la DDASS au niveau de la

prise d'eau de Nancy. Les moyennes obtenues à Messein et Maron diffèrent cependant de celles obtenues par Agnès Brénot (Brenot 2006) qui avait mesuré des pH légèrement plus élevés pour la Moselle avant et après la confluence avec le Madon. Cette différence peut s'expliquer par le fait que ses mesures avaient été effectuées directement dans la rivière et non en laboratoire.

Tableau 12: pH des eaux du Madon et de ses affluents d'amont en aval, mesurés au printemps 2007

	Madon			Gitte	Colon	Brenon
	Mirecourt	Pulligny	Pont St Vincent	Velotte	Xaronval	Autrey
05/03/07	8.16	8.19	8.19	8.18	8.19	8.26
10/05/07	8.14	8.26	8.35	8.08	8.21	7.78
12/06/07	8.22	8.4	8.3	8.09	8.17	8.19
Moyenne	8.17	8.28	8.22	8.12	8.19	8.08

Les valeurs mesurées au printemps 2007 sur les sites secondaires du Madon sont très proches de celles mesurées sur le Madon à Pont Saint-Vincent comme le montre le tableau 12.

L'acidité de ces ruisseaux est essentiellement contrôlée par la dissolution des carbonates ce qui les différencie nettement de la Moselle en amont d'Epinal, et permet de considérer que la composition chimique du Madon n'est pas influencée par les grès où il prend sa source.

3.4.2 Variations saisonnières

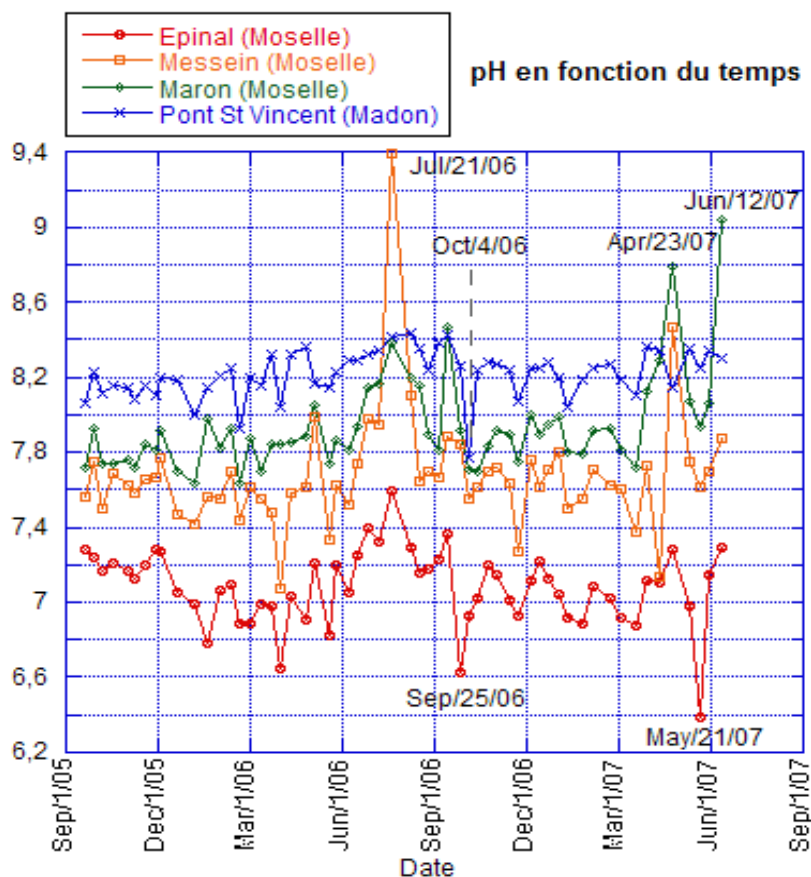


Figure 51: Mesures de pH le long de la Moselle et à la confluence du Madon de septembre 2005 à Juin 2007

Seuls les 4 points de prélèvements principaux ont été suivis assez régulièrement pour étudier les variations saisonnières. Comme le montre le figure 51, l'amplitude de celles-ci reste faible par rapport à la différence de pH d'un site à l'autre. Les différents sites sont toujours bien distincts et l'ordre des courbes n'est modifié que lors d'évènements exceptionnels.

Le pH se comporte de manière légèrement différente selon les sites :

- A Epinal les oscillations rapides de pH observées dans l'eau de la Moselle sont pour la plupart comparables à la précision des mesures. Bon nombre de ces petites variations correspondent à des changements de débit de la rivière et, bien que d'amplitude proche de la précision des mesures, peuvent effectivement avoir une réalité physique. Seuls les pics acides des 25 septembre 06 et 21 mai 07 se distinguent nettement. Le premier correspond à un pic de débit du 24 au 25 septembre. Le pH atteint est identique à celui mesuré lors des pics de crue du printemps 2006 et n'est donc pas une anomalie. En revanche le deuxième correspond à un incident survenu lors de la mesure du pH et est attribuable à une erreur de manipulation.
- A Messein, le pH de la Moselle connaît des variations de plus grande amplitude. Le pic du 21 juin 2007 correspond à une période de travaux sur la retenue d'eau, notamment à la réalisation d'une structure en béton. Ce point étant totalement hors norme par rapport à l'ensemble des autres points il s'agit vraisemblablement d'une pollution de la rivière par du ciment lors des travaux. La plupart des variations de moindre amplitude correspondent encore une fois à des variations importantes du débit de la rivière et se retrouvent déjà dans les mesures à Épinal. Seul le pic du 23 avril 2007 ne peut pas être expliqué ainsi. Ce pic se retrouve en aval à Maron. Il est donc peu probable que ce soit une erreur de mesure. Il est possible que cela soit une nouvelle pollution ponctuelle.

- A Maron, la Moselle présente des valeurs proches de celles mesurées à Messein avant la confluence avec le Madon ce qui n'est pas surprenant compte tenu des débits respectifs de la Moselle et du Madon. En effet, le débit de la Moselle avant la confluence est en moyenne quatre fois supérieur à celui du Madon. Les variations de faible amplitude sont globalement les mêmes qu'à Messein et Épinal bien qu'un peu moins marquées. Le pic du 23 avril 2007 présente pratiquement la même amplitude qu'à Messein. En revanche le pic de pollution du 21 juin 2007 est totalement amorti, ce qui signifierait que la mesure effectuée à Messein n'était pas caractéristique du flux d'eau qui passait la retenue. Enfin, la dernière valeur du 12 juin 2007 est totalement aberrante et ne correspond à rien de ce qui a pu être mesuré en amont. Il peut s'agir d'une erreur de manipulation ou d'une pollution locale.
- Le Madon à Pont-Saint-Vincent juste avant sa confluence avec la Moselle est remarquablement stable du point de vue de l'acidité. Comme pour les autres sites, le pH connaît de très légères variations lors des pluies, cependant ces variations sont extrêmement faibles compte tenu de la précision des mesures. Seul un creux se distingue : celui de la crue du 4 octobre 2007 durant laquelle le Madon était sorti de son lit.

La plupart des variations rapides enregistrées pour chaque site sont du même ordre de grandeur que la précision des mesures. Cela signifie que, s'il existe des variations mensuelles, elles ne sont pas observables avec cette méthode. On peut cependant remarquer que les variations rapides sont synchrones d'un site à l'autre et correspondent souvent à des variations du débit de la rivière. Il est donc probable que, bien qu'elles soient légèrement en dessous du seuil de résolution elle correspondent à des variations réelles. En outre, les signaux

d'apparence cycliques que l'on peut distinguer pour la Moselle à Épinal d'octobre 2006 à mars 2007, correspondent aux pics de débit et aux courbes de décrue. Il pourrait s'agir d'un effet de dilution de l'eau de la rivière par l'eau de pluie, plus acide. Les précipitations et le débit auraient donc une influence limitée sur le pH sur de courtes périodes de quelques jours à quelques semaines.

Afin d'étudier les variations de plus grandes périodes, il est nécessaire de filtrer ces mesures et s'affranchir de l'influence des précipitations des derniers jours. Les cycles rapides observés de février à avril 2006 et d'octobre 2006 à mars 2007 ne dépassent pas cinq valeurs consécutives. On procède à une moyenne mobile sur 5 prélèvements pour les éliminer et obtenir les valeurs lissées de la figure 52.

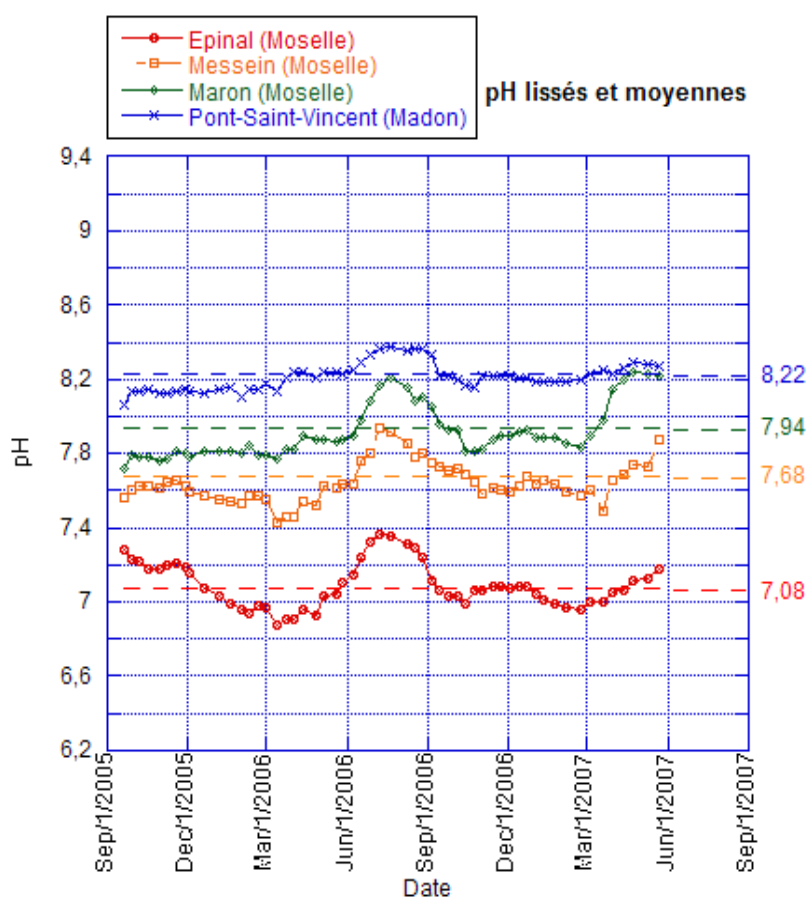


Figure 52: Valeur de pH obtenue pour le long de la Moselle et à la confluence du Madon, par moyenne mobile sur 5 valeurs

Ces courbes mettent en évidence une lente oscillation du pH sur tous les sites. Ces oscillations sont mal corrélées avec les débits moyens mensuels. Il s'agit d'un phénomène saisonnier peut-être dû aux variations annuelles de température ou à l'activité de la végétation. Cette oscillation est plus marquée pour les Vosges (Epinal) que le plateau Lorrain (Pont-Saint-Vincent). Selon le modèle numérique ASPECTS-WiTCh, c'est l'activité de la végétation qui, en influençant le cycle des nitrates, contrôle le pH. Cela pourrait être une explication de ces cycles. Ils seraient alors moins marqués sur le plateau Lorrain car le pH y est également contrôlé par la dissolution des carbonates. De plus, les engrais constituent un apport de nitrates qui pourrait perturber le cycle naturel. Une manière de vérifier cette hypothèse est de comparer ces oscillations avec les variations de la concentration en nitrates.

3.4.3 Conclusion pH

Spatialement le pH est influencé par deux pôles chimiques principaux. Le premier correspond aux Vosges dans la partie amont de la rivière. Le pH y est neutre, autour de 7,1 et connaît des oscillations saisonnières marquées entre 6,8 à la fin de l'hiver et 7,4 à la fin de l'été. Le second correspond au plateau Lorrain, à l'aval, et est caractérisé par un pH légèrement basique autour de 8,2 qui varie peu au cours de l'année. L'eau de la rivière est vraisemblablement un mélange entre les deux ce qu'il faudra confirmer par les autres analyses chimiques. Ces deux pôles connaissent des variations saisonnières plus ou moins marquées qui pourraient être dues à des cycles de la végétation.

Un troisième pôle chimique à prendre en compte correspond à la pluie et intervient comme élément perturbateur dans le système. Il se caractérise par un pH plus acide dont la valeur varie de façon erratique entre 5 et 6. On manque de données de composition des pluies pour dire s'il est à l'origine des variations saisonnières.

3.5 Composition chimique de la rivière

Les éléments pris en compte par le modèle sont Al, Si, Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄ plus NO₃ qui est calculé différemment et dépend plus du modèle de végétation que du modèle de dissolution des minéraux. Afin de pouvoir adapter le modèle à tout le bassin amont de la Moselle, il convient de déterminer le comportement de ces éléments et surtout les sources et les mécanismes qui contrôlent leurs concentrations dans l'eau de la rivière.

3.5.1 Particularité liée aux concentrations des anions

Un problème est survenu lors de l'analyse des anions : ceux ci ont été mesurés en deux séries qui montrent entre elles des différences importantes sur les sites de Messein et de Pont Saint Vincent. Les mesures concernées sont celles de NO₃ à Messein et Pont-Saint-Vincent et celles de SO₄ et Cl à Pont Saint Vincent. Comme le montre la figure 53, les valeurs en NO₃ sont nulles sur les deux sites pour la première série de mesure et présentent des valeurs nulles sur les deux sites pour la première série de mesure et présentent des valeurs comparables aux autres sites pour la deuxième série. Les concentrations en Cl et SO₄ connaissent, elles, un changement brutal dans leurs valeurs moyennes et l'amplitude de leurs variations entre les deux séries mais uniquement pour le Madon comme on peut le voir sur la figure 54. Aucune mesure de cation ne montre de changement similaire sur aucun des sites.

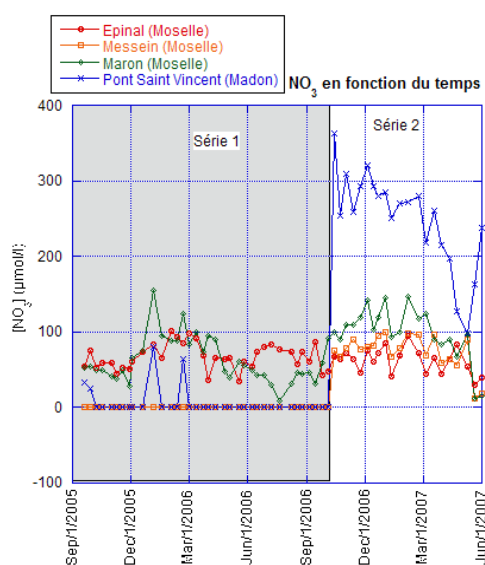


Figure 53: Mesures de concentration en NO₃ sur les différents sites par série d'analyse

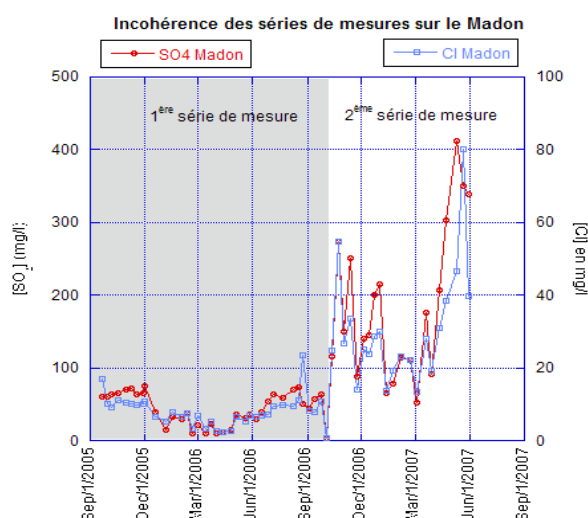


Figure 54: Mesures de concentration en Cl et SO₄ pour le Madon par série d'analyse

Les variations de concentration mesurées pour Cl et SO₄ sont en phase d'un site sur l'autre ce qui permet de penser que l'erreur est la même pour les deux éléments. Les valeurs de la première série étant très faibles, il est également probable que ce soit la même erreur que pour NO₃ à cette différence près que l'erreur faisait passer les concentrations en NO₃ sous le seuil de détection. Les valeurs très faibles de la première série ne sont pas cohérentes avec celles des autres sites. Pour l'azote notamment, le point de prélèvement de Messein où les valeurs sont nulles est situé entre Epinal et Maron où les valeurs sont non nulles et comparables.

Il est cependant possible de faire la différence des flux pour Cl et SO₄ dans la Moselle avant et après la confluence avec le Madon et de la rapporter au débit du Madon correspondant pour obtenir une valeur théorique de concentration pour le Madon.

$$C_{cal} = \frac{C_{Maron} Q_{Maron} - C_{Messein} Q_{Messein}}{Q_{PSV}}$$

Ce calcul n'est possible avec NO₃ que pour la deuxième série car [NO₃]_{Messein} est nulle pour la première. Les figures 55 et 56 montrent que les concentrations nécessaires pour obtenir ces flux avec les débits mesurés à Pulligny pour le Madon sont très différentes de celles mesurées dans la première série et proches au contraire de celles mesurées dans la deuxième. Les principales exceptions sont les pics très rapides les 5/03/07, 19/03/07 et 23/04/07 que l'on retrouve pour les 3 éléments. Ces valeurs extrêmes voir négatives obtenues par calcul sont attribuables au fait que le débit de la rivière est régulé par un seuil entre Messein et la confluence avec le Madon ce qui diminue la contribution de la Moselle en période d'étiage ou éventuellement l'augmente en cas de relargage et n'est pas pris en compte dans le calcul. Les pics des 19/03/07 et 23/04/07 se retrouvent également dans les concentrations des autres ions calculées par cette méthode. De plus les valeurs de la seconde série sont comparables aux valeurs obtenues par A. Brenot et H. Tardif tandis que les valeurs de la première série sont un ordre de grandeur plus faible.

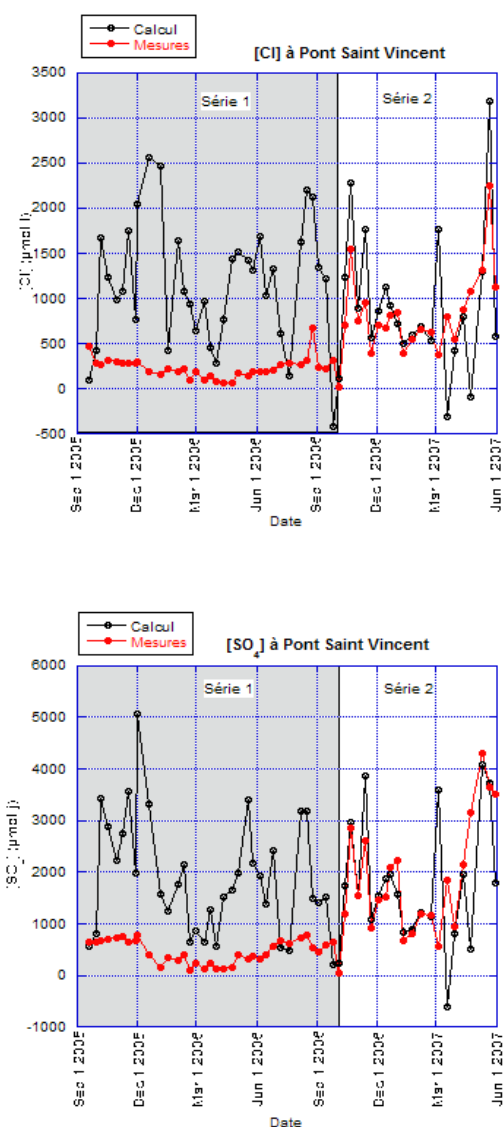


Figure 55: Concentration en Cl et SO_4 à Pont-Saint-Vincent mesurées et calculées

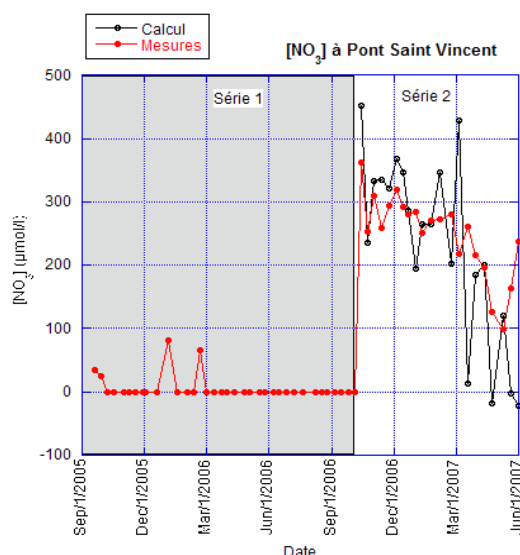


Figure 56: concentrations en NO_3 à Pont-Saint-Vincent mesurées et calculées

Par la suite ce sont les valeurs recalculées pour Cl et SO_4 à Pont-Saint-Vincent sur la première période qui seront utilisées. Cela n'est pas possible avec NO_3 dont seule la deuxième série est utilisable. Celle-ci ne couvrant pas une année hydrologique complète, il faut cependant s'attendre à ce que les valeurs moyennes de NO_3 soient plus faibles que la normale car il manque les deux mois d'été (juillet et août) où les concentrations sont habituellement plus élevées.

3.5.2 Concentrations moyennes

Les concentrations moyennes sont primordiales pour décomposer les concentrations de la rivière en pôles chimiques que l'on pourra simuler séparément et recombinaison en fonction de l'hydrologie. On discutera de la meilleure façon de calculer ces moyennes avant de comparer les résultats obtenus aux études précédentes puis de répartir les mesures en fonction de leur composition relative en cations et mettre en évidence les pôles chimiques de ce système.

3.5.2.1 Type de moyenne

Comme pour le pH, il est possible de calculer les moyennes annuelles de deux façons. Soit la moyenne est une moyenne arithmétique simple, soit elle est pondérée par les débits. On notera $[X]_{\text{moy}}^*$ la moyenne pondérée pour X. Les moyennes sont donc calculées selon les équations :

$$[X]_{\text{moy}} = \frac{1}{n} \sum_i^n [X]_i \quad \text{et} \quad [X]_{\text{moy}}^* = \frac{\sum [X]_i Q_i}{\sum Q_i}$$

avec $[X]_i$ la concentration de l'élément X lors du prélèvement i,

et Q_i le débit moyen journalier correspondant.

Les moyennes pondérées présentent l'avantage d'être cohérentes avec les flux annuels calculés et d'être moins sensibles à la répartition temporelle des prélèvements. Dadi (Dadi 1991) recommande de l'utiliser pour les calculs de flux avec un échantillonnage mensuel. C'est celle qui donne les meilleurs résultats quand les prélèvements sont trop espacés pour que la concentration mesurée puisse être représentative de tout l'intervalle comme c'est le cas ici. Pour obtenir une meilleure précision il serait nécessaire de disposer d'analyses quotidiennes. Cependant, ces moyennes sont fortement influencées par la présence d'une crue décennale du Madon, le 4 octobre 2006, durant la période d'échantillonnage.

3.5.2.2 Concentrations moyennes sur la période d'échantillonnage.

Les éléments utilisés par le modèle WiTCh se trouvent en concentrations importantes dans l'eau de la rivière à l'exception de l'aluminium comme on peut le voir dans le tableau 13.

Les valeurs obtenues peuvent être légèrement faussées par le fait que la deuxième année n'est pas complète : il faudrait en effet les mois de juillet, août et le début de septembre 2007 pour disposer des deux années hydrologiques complètes. On peut donc s'attendre à ce que la composition chimique de l'eau d'été, lors de l'étiage soit moins bien représentée que la composition de l'eau hivernale. Cela affecte moins la moyenne pondérée mais celle ci est en revanche influencée par la crue décennale pour le Madon et la Moselle après la confluence avec le Madon.

Tableau 13: Concentrations moyennes en éléments majeurs dissous le long de la Moselle et à la confluence du Madon pour la période du 20/09/05 au 12/06/07

		$\mu\text{mol/l}$	Si	Ca	Mg	K	Na	Al	Cl	SO ₄	NO ₃
Moselle	Epinal	Moyenne	97.0	157.8	55.8	43.3	475.4	1.7	438.9	70.3	65.3
		Ecart type	11.0	41.1	12.4	12.0	167.7	1.1	174.9	21.3	17.0
		Moyenne*	92.9	129.0	46.4	36.3	370.8	2.7	344.1	56.4	59.1
		Min	66.2	92.0	32.4	23.8	190.9	0.6	158.3	37.3	34.8
		Max	117.5	270.7	78.8	71.0	952.0	6.0	915.2	136.7	101.6
	Messein	Moyenne	90.8	615.2	269.7	57.8	609.5	1.0	420.6	366.7	73.8
		Ecart type	21.3	201.2	95.5	14.3	187.4	0.5	107.0	175.7	23.4
		Moyenne*	95.7	492.0	212.5	54.5	457.5	1.5	330.0	243.0	74.0
		Min	23.6	336.4	136.9	34.3	282.2	0.3	173.0	96.8	12.5
		Max	125.3	1090.1	499.8	85.4	1108.0	2.8	645.1	772.8	99.8
	Maron	Moyenne	88.4	1041.6	428.9	66.6	684.5	0.9	521.1	589.0	75.3
		Ecart type	23.3	291.6	146.6	16.9	212.4	0.4	141.1	281.9	36.3
		Moyenne*	97.6	861.7	332.9	66.9	484.4	1.3	378.6	379.2	90.9
		Min	10.6	626.7	228.1	41.3	240.0	0.2	149.9	171.0	9.0
		Max	127.1	1962.6	929.4	102.0	1168.5	2.2	885.6	1504.2	154.7
Madon	Pont Saint-Vincent	Moyenne	95.4	3385.9	1523.9	105.2	1070.9	0.2	855.5	1921.9	250.0
		Ecart type	28.6	791.4	532.5	30.9	566.4	0.2	117.6	231.2	63.3
		Moyenne*	102.5	2281.7	903.9	104.9	589.8	0.7	454.8	1497.0	258.5
		Min	2.8	1042.4	348.4	62.3	184.8	0.0	23.7	35.5	98.0
		Max	137.3	4881.7	2476.9	175.2	3417.7	1.7	666.8	792.8	362.7

Cependant, les valeurs obtenues restent comparables à celles mesurées par Angès Brenot qui avait effectué cinq campagnes de prélèvements au début du printemps 2002, à l'automne 2002 et en hiver au printemps et à l'automne 2003 (Brenot thèse) et par Hélène Tardif au printemps 1999 (Tardif DEA). Les principales différences concernent les concentrations en calcium, en magnésium, en sulfates et en nitrates dans l'eau du Madon et dans l'eau de la Moselle après la confluence avec le Madon. Ces différences s'expliquent en partie par le fait que ces concentrations sont très dépendantes du débit de la rivière et de son affluent et que les mesures effectuées par Brenot et Tardif ne concernaient qu'un petit nombre de prélèvements dans lesquels l'effet des crues n'apparaissait pas.

Un élément se distingue des autres : l'aluminium. Ses valeurs sont extrêmement faibles et diminuent d'amont en aval. Ce comportement s'explique par la chimie particulière de l'Aluminium dont on discutera plus loin avec les variations saisonnières des concentrations.

Les concentrations mesurées à Messein rejoignent également les valeurs moyennes obtenues par Slimane Dadi pour la période 1973 à 1988 (Dadi 1991). La seule exception est la concentration en silicium, deux fois plus importante dans les valeurs calculées par Slimane Dadi. Cette différence vient du fait que les valeurs de Dadi tiennent compte de la matière en suspension dont la silice représente une part très importante.

3.5.2.3 Variations spatiales des concentrations

Les différentes concentrations d'un site à l'autre témoignent d'une importante variation spatiale de la chimie de l'eau. D'une façon générale, les éléments sont plus concentrés en aval qu'en amont, et plus concentrés dans le Madon que dans la Moselle. C'est le cas du calcium, du magnésium, du sodium et du potassium, des sulfates et des nitrates. Le chlore se comporte légèrement différemment, en effet la valeur mesurée à Messein est inférieure à celle mesurée à Epinal, en amont. Cependant les deux valeurs sont très proches et celles mesurées en aval et sur le Madon sont bien supérieures. Il s'agit peut-être là d'un phénomène local ou d'une erreur expérimentale similaire à ce qui a été remarqué pour l'azote lors de la première série de mesures des anions.

Le silicium présente des valeurs plus ou moins constantes le long la Moselle et similaires à celles du Madon. Ce comportement particulier peut être du comme pour l'aluminium à une chimie particulière. De plus, la silice est le principal constituant des sédiments et des matières en suspensions comme on le montrera plus loin dans l'étude des flux. Ce qui fait que la fraction dissoute du silicium n'est pas forcément représentative de ce qui est réellement transporté par la rivière. On traitera donc cet élément à part lorsque l'on discutera des variations saisonnières des concentrations.

A cette augmentation générale vient s'ajouter un changement dans les rapports entre les différents éléments. A Epinal, les ions prédominant sont le sodium et le chlore. Le calcium n'arrive qu'en troisième position, juste avant le silicium, et le magnésium est loin derrière. Cependant, en se déplaçant vers l'aval, les concentrations en calcium et en magnésium augmentent plus rapidement que les autres tandis que les concentrations en silicium et en chlore restent pratiquement constantes.

Si l'on place les concentrations moyennes pondérées des 4 sites de mesure dans le diagramme des cations comme dans la figure 57, on peut constater que les quatre points sont alignés.

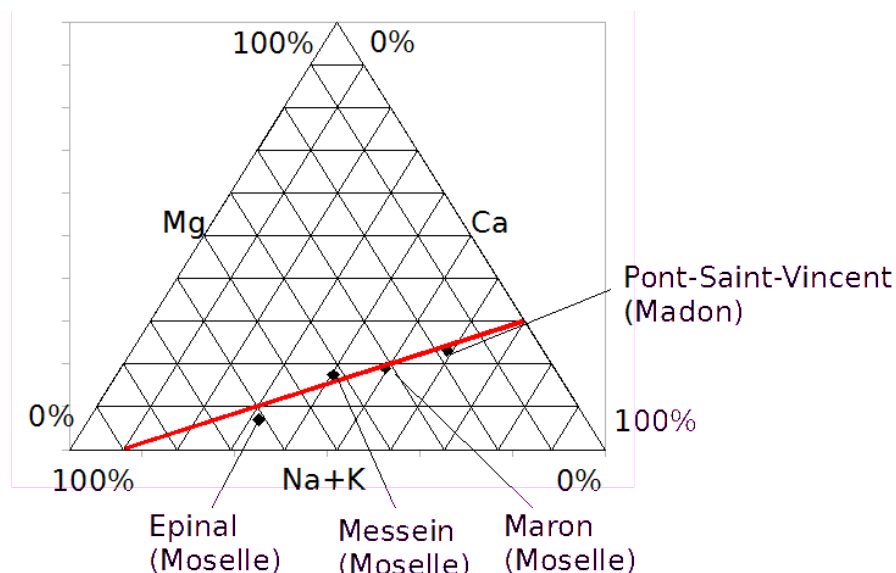


Figure 57: Alignement des concentrations molaires moyennes des quatre sites dans le diagramme des cations

Le site de Maron correspondant à un mélange entre les eaux venues de Messein et Pont-Saint-Vincent, il n'est guère surprenant que la composition moyenne des eaux de ce point soit intermédiaires entre celles des deux sites. Cependant, la composition moyenne mesurée à Epinal est dans le même alignement. Cette observation va dans le sens d'un mélange à deux pôles : le premier de composition Ca 90% Mg 30% correspondrait aux carbonates où la calcite et la dolomite fournissent du calcium et du magnésium, et l'autre de composition Na+K 90% Ca 10% aux roches cristallines où les feldspaths libèrent sodium, calcium et potassium. Les roches qui constituent le bassin versant d'Epinal sont des granites et des grès très pauvres en carbonates. C'est pourquoi ce point est le plus près du pôle feldspathique. Son magnésium est surtout fourni par les micas. A l'opposé, le Madon prend sa source à la limite entre les grès Vosgiens et les carbonates du plateau Lorrain. C'est pourquoi ce point est le plus proche du pôle carbonate. Son potassium et son sodium proviennent surtout des marnes salifères du Keuper et, dans une moindre mesure, des apports atmosphériques. La Moselle à Messein et à Maron est intermédiaire entre ces deux extrêmes.

Si l'on considère l'ensemble des mesures (figure 58) on peut vérifier que les concentrations mesurées le long de la Moselle s'éloignent peu de l'axe des moyennes. Seules les mesures effectuées sur le Madon s'en éloignent significativement.

Les variations mesurées à Messein et à Maron, sont entièrement attribuables à un mélange entre les deux pôles chimiques représentés par la Moselle à Epinal et le Madon à Pont-Saint-Vincent. En effet : aucune des mesures ne sort du polygone délimitant les concentrations possibles pour un tel mélange. Cela justifie l'utilisation des analyses de l'eau du Madon pour représenter l'influence du plateau lorrain sur la composition chimique de l'eau de la Moselle.

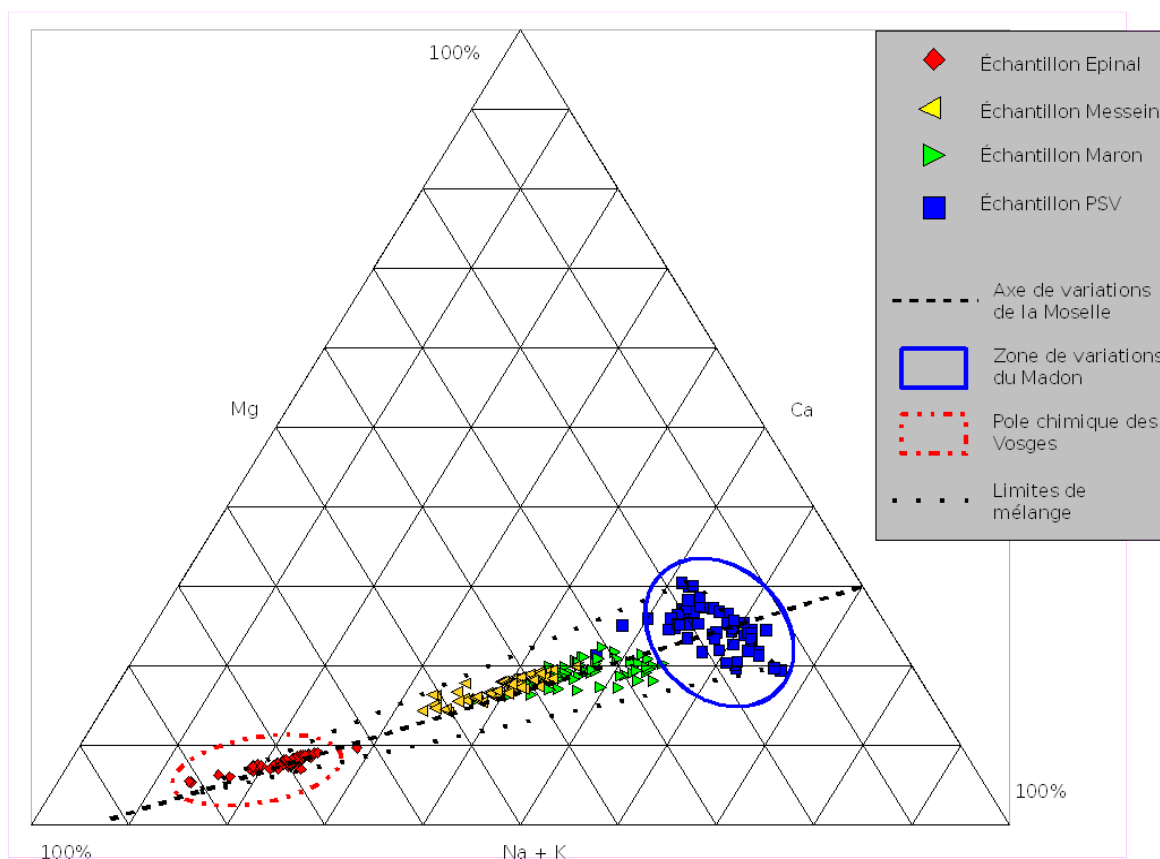


Figure 58: Répartition des concentrations molaires dans le diagramme $Ca/Mg/Na+K$

Les variations observées dans la composition du Madon ne sont pas corrélées avec des

variations de débit ou d'acidité de l'eau. Ces écarts sont surtout dus à une variation du rapport Mg/Ca tandis que les concentrations changent peu selon l'axe K +Na. On peut donc attribuer ces variations à des contributions relatives changeantes entre les calcaires et les dolomies, probablement dues à la répartition spatiale des pluies sur le bassin.

Les variations observées à Epinal ne correspondent pas non plus à des variations de débit, ou des variations saisonnières. Ces variations concernent peu l'importance relative de Mg et sont surtout dues à des échanges entre Na, Ca et K. Cela pourrait être du encore une fois à des contributions changeantes de différents types de bassins. En effet, d'un type de granite à l'autre les concentrations en éléments majeurs dans les eaux des ruisseaux varient significativement. Les teneurs en orthose, albite et hornblende sont les trois facteurs principaux en dehors des précipitations annuelles permettant d'expliquer les concentrations dans les ruisseaux respectivement pour le potassium, le sodium et le calcium (Nedeltcheva 2005). Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'à ces variations de chimie correspondent des variations de la composition isotopique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contrôlées par la lithologie en amont de la rivière (Brenot 2006).

On peut se poser la question de la contribution des grès à l'eau de la rivière. La majeure partie du débit à Épinal est fournie par la zone granitique mais ce débit augmente encore un peu tandis que la rivière s'écoule sur les grès en amont d'Epinal avec notamment l'apport d'un petit ruisseau : la Niche. La Vologne, un des principaux affluents de la Moselle avant Epinal, prend sa source dans la partie granitique mais s'écoule aussi sur les grès avant rejoindre la Moselle. Cependant, la composition chimique moyenne de la nappe des grès du trias (ADES 2009) est très différente de celle de la Moselle comme le montre la figure 59. Le point de mesure le plus proche physiquement de la Moselle est le plus éloigné de la droite de tendance à Epinal. Une contribution importante de cette nappe se traduirait par un écart significatif à cette droite. Les autres mesures, plus éloignées géographiquement, sont plus proches en terme de chimie.

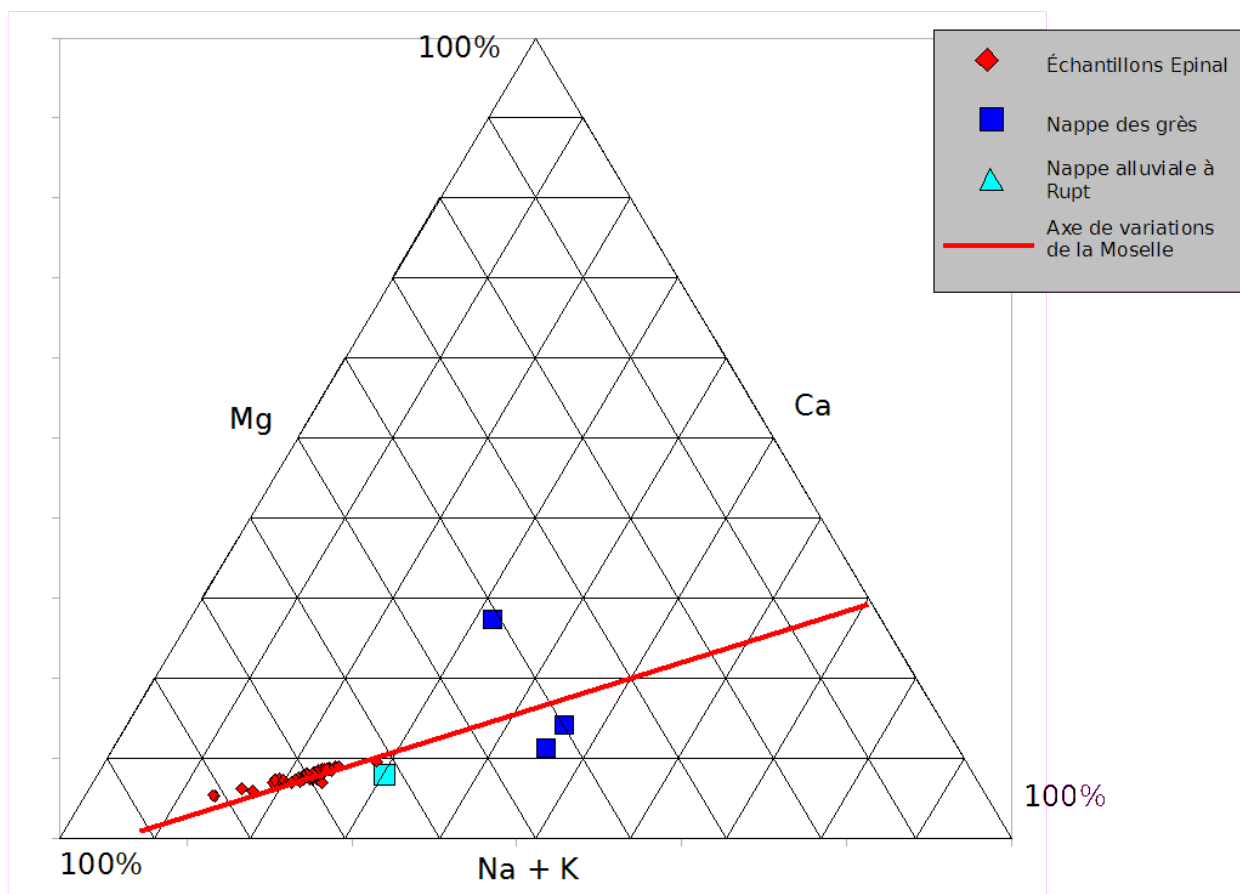


Figure 59: Composition chimique de la Moselle à Epinal et de la nappe alluviale et de la nappe des grès du trias inférieur dans le diagramme Ca/Mg/Na+K

Un apport des grès ayant une composition proche des autres mesures pourrait se faire sans que la composition globale de la Moselle ne s'écarte de la droite des tendances. Dans tous les cas, l'eau de la nappe des grès est moins chargée que celle de la rivière et a surtout un effet de dilution. Il n'existe pas de mesures dans les granites où l'eau circule dans les fractures, on peut néanmoins comparer les valeurs de la nappe des grès à celles de la nappe alluviale à Rupt-sur-Moselle, dans la partie granitique. Ces valeurs sont beaucoup plus proches de la composition moyenne mesurée dans la rivière à Épinal. Les variations dans l'importance relative des cations observées à Épinal sont donc plutôt dues à un mélange entre différents pôles chimiques granitiques qu'à un mélange entre l'eau ayant traversé les granites et celle ayant traversé les grès.

3.5.3 Flux annuels

Les flux permettent d'estimer la contribution annuelle de chaque partie du bassin versant pour les différents éléments et mettent en évidence les échanges qui peuvent se produire sur une section méandriforme. Cela vient compléter les pôles chimiques définis par les concentrations en comparant l'importance relative des différents pôles pour expliquer les concentrations mesurées. Dans un premier temps on s'intéressera aux variations des flux le long de la rivière. On s'intéressera ensuite au bilan élémentaire des différentes parties du bassin.

3.5.3.1 Variations des flux le long de la rivière

Tableau 14: Flux annuels d'éléments dissous calculés à partir des concentrations mesurées

	kt/a	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	NO ₃
Moselle	Epinal	7.43	1.62	2.04	12.26	17.55	7.78	5.27
	Messein	38.11	9.97	4.12	20.32	22.62	45.11	8.48
	Maron	80.81	18.92	6.12	26.05	31.43	85.21	13.18
Madon	PSV	36.01	8.65	1.61	5.34	8.03	46.79	5.21
Messein (Dadi1991)		40.08	8.63	3.44	11.3	16.12	59.73	8.65

Les flux calculés d'après les valeurs de concentrations et les débits sont comparables à ceux calculés pour la Moselle à Messein lors d'études précédentes (Dadi 1991). Seul le flux de sodium est deux fois supérieur. Cela pourrait en partie s'expliquer par le fait que les concentrations en sodium sont très variables et que le calcul de flux est très dépendant des jours de prélèvement. Les valeurs obtenues par Dadi pour le sodium à Messein étaient de plus inférieures à celles mesurées en amont sans raison comme il le fait remarquer.

On peut constater que, bien que le débit moyen annuel du Madon ne représente que 20% du débit total de la Moselle à Maron, cet affluent apporte plus du tiers du calcium, du magnésium et des nitrates, et plus de la moitié des sulfates. De même, tandis que le débit de la Moselle à Epinal représente déjà 60% du débit moyen annuel total après la confluence avec le Madon, l'apport en calcium, magnésium et sulfates des Vosges mesuré à Epinal reste inférieur à 10% de ce qui est mesuré à Maron.

Cela met en évidence la grande importance du plateau lorrain sur la chimie de l'eau de la Moselle malgré sa faible contribution hydrologique. Le contraste est particulièrement important entre Epinal et Messein où les flux en Ca, Mg et SO₄ sont multipliés par 6.

3.5.3.2 Apports des affluents et de la nappe alluviale entre Épinal et Messein

Entre Epinal et Messein, le débit de la Moselle augmente de :

$$Q_{d,Messein} = Q_{Messein} - Q_{Epinal} = 494.10^6 \text{ m}^3/\text{a} \text{ soit } 25,6\% \text{ du débit total à Messein.}$$

A cette augmentation de débit correspond une augmentation des flux des différents éléments.

Comme le montre le tableau 15, cette augmentation est considérable pour le calcium, le magnésium et les sulfates, très importante pour le potassium et le sodium et comparable à l'augmentation de débit pour le chlore.

Tableau 15: Différence des flux d'éléments dissous entre Epinal et Messein

	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	NO ₃
Différence de flux (kt/a)	30,67	8,35	2,07	8,07	5,07	37,32	3,21
Augmentation du flux total (%)	80,49	83,76	50,38	39,7	22,42	82,75	37,87

Si l'on considère que l'augmentation des flux élémentaires correspond à une unique source dont le débit est la différence entre les deux points de mesure on peut calculer les concentrations moyennes $[X]_{d,moy}$ correspondant à cette source.

$$[X]_{d,moy} = \frac{F_{X,Messein} - F_{X,Epinal}}{Q_{d,moy}} \text{ avec } F_X \text{ le flux dans l'élément X.}$$

Comme le montre le tableau 16, les concentrations théorique moyennes obtenues pour une contribution unique sont nettement inférieures à celles mesurées en moyenne pour les deux principaux affluents sur cette section : le Durbion et l'Euron (Brenot 2006).

Tableau 16: Concentration moyenne des apports en eau entre Epinal et Messein comparée aux concentrations des affluents et de la nappe alluviale

	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄
Concentration moyenne des apports (µmol/l) ($[X]_{d,moy}$)	1547	695	107	710	289	785
Moselle à Epinal (µmol/l)	129	46	36	371	344	56
Nappe alluviale à Chavebt (après Epinal) (µmol/l)*	302	119	51	243	293	300
Durbion (µmol/l) **	2453	999	90	256	272	1371
Euron (µmol/l) **	6026	3381	118	564	541	5844
Nappe alluviale Bayon (confluence de l'Euron) (µmol/l)*	1120	440	54	609	445	943
Moselle à Messein (µmol/l)	492	212	54	458	330	243

*Banque de données ADES

**Benot2006

Les concentrations moyennes de l'Avière, le troisième affluent par ordre de débit, ne sont pas connues, mais sont généralement décrites comme inférieures à celles rencontrées sur le Durbion. Compte tenu des débits moyens respectifs des différents affluents, l'apport de l'Avière ne permettrait cependant pas d'expliquer une concentration moyenne des apports si basse. De plus la somme des débits moyens pluriannuels des trois affluents est inférieure à la différence de débit entre Messein et Epinal. Le reste provient donc de sources moins concentrées comme les eaux de ruissellement ou les nappes alluviales le long de la rivière dont les concentrations ont des valeurs entre celles de la rivière et celles des apports moyens du plateau.

Les concentrations moyennes de l'Avières ne sont pas connues, et seul l'Euron dispose d'une station de mesure de débit pour la période 2005-2007. Pour donner une estimation des apports des nappes on va utiliser les débits moyens pluri-annuels de la période 1971-1990 et supposer que l'Avière possède une composition chimique proche de celle du Durbion. Le débit (Q_n)

fournit par une nappe de même composition chimique que celle mesurée à Bayon est calculé par :

$$Q_n = \frac{F_{Messein} - F_{Epinal} - F_{Durbion} - F_{Avière} - F_{Euron}}{C_{n, Bayon}}$$

avec F les flux calculés pour un élément donné à partir des concentrations moyennes et des débits moyens de chaque cours d'eau, et $C_{n, Bayon}$ la concentration correspondante mesurée à Bayon dans la nappe alluviale.

D'après ce calcul, il faudrait qu'elle fournisse un débit d'environ 7 m³/s pour expliquer les flux en Ca, Mg et Cl. Cependant ce débit est bien supérieur au débit manquant (Q_m) de 2,5 m³/s

$$Q_m = Q_{Messein} - Q_{Epinal} - Q_{Durbion} - Q_{Avière} - Q_{Euron}$$

Les résultats obtenus pour Na et K sont différents. Pour K, le résultat obtenu est beaucoup plus élevé. Cela est dû au fait que le contraste de concentrations entre la nappe alluviale et la rivière est très faible et fausse ce calcul. Pour Na, ce comportement différent peut-être également expliqué par un trop faible contraste entre l'eau de la rivière et celle de la nappe par rapport à l'augmentation de concentration entre Epinal et Messein. Cela laisse cependant supposer une autre source de sodium comme le salage des routes, une plus forte concentration de sodium dans l'Avière, ou une plus forte concentration en certains points de la nappe. Dans le cas du salage il faudrait néanmoins expliquer pourquoi les résultats du chlore correspondent à ceux de Mg et Ca, ce que l'on pourrait faire en considérant que le contraste entre la nappe et la rivière est trop faible pour que le calcul puisse être précis pour Na et Cl. Cependant, le hasard fait que les approximations faites pour le calcul de Cl donnent un résultat proche de celui de Mg et Ca.

On peut expliquer la différence entre le débit de nappe nécessaire pour la chimie et le débit mesuré par le fait que les échanges entre la nappe et la rivière se font dans les deux sens. En effet, durant les mois d'étiages, le débit de la Moselle reste identique ou diminue d'amont en aval entre les stations de mesure d'Epinal et de Pulligny, la station correspondant à Messein (figure 60). On peut de plus constater que pour certains prélèvements (tableau 17), le flux d'éléments transportés a augmenté tandis que le débit a diminué d'amont en aval (l'augmentation de débit (ΔQ) est négative).

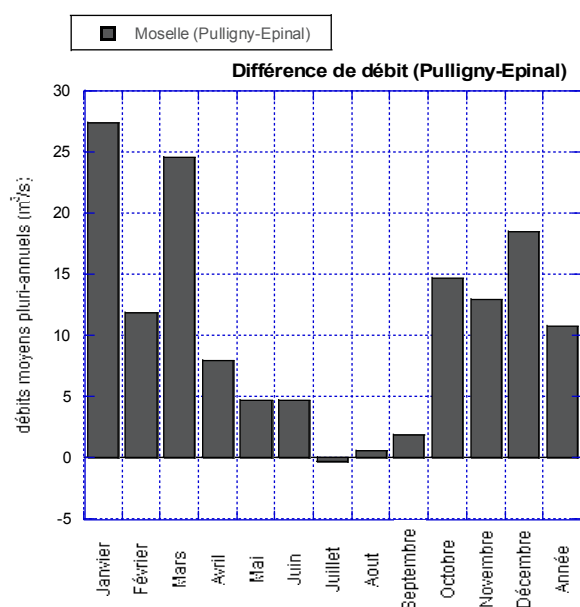


Figure 60: Différence de débit moyens mensuels de la Moselle entre les stations de Pulligny et Epinal

Tableau 17: Différence des flux en Ca et Mg dans les échantillons pour lesquels le débit de la Moselle était plus grand à Epinal qu'à Messein
Variation du débit et des flux entre Epinal et Messein

	ΔQ (m ³ /s)	ΔF_{Ca} (g/s)	ΔF_{Mg} (g/s)
18/01/06	-1	1423,75	440,38
26/05/06	-5,4	521,51	154,12
14/09/06	-0,2	232,65	65,43
25/09/06	-13	2371,78	644,2
04/12/06	-4,9	813,91	222,15
01/01/07	-24,9	814,04	226,56

Cela peut s'expliquer par un échange d'eau avec la nappe. Cela peut-être un phénomène saisonnier : en période sèche la rivière recharge la nappe, en période de pluies la nappe restitue l'eau à la rivière. Mais ce phénomène peut également se produire en continu dans les méandres de la rivière : l'eau passe de la rivière à la nappe en amont, et de la nappe à la rivière en aval. On peut estimer le débit échangé en moyenne pluriannuelle en supposant que l'eau fournie par la Moselle à la nappe a la composition mesurée à Epinal.

$$Q_{ech} = \frac{F_{Messein} - F_{Epinal} - F_{Durbion} - F_{Avière} - F_{Euron} - Q_m C_{n, Bayon}}{C_{n, Bayon} - C_{Epinal}}$$

$Q_{ech} \approx 5 \text{ m}^3/\text{s}$ en moyenne pour expliquer les variations de concentration en Ca et Mg.

Les autres éléments donnent des résultats bien plus élevés. Encore une fois, cela s'explique par le fait que, compte tenu des approximations du calcul, seul un contraste très fort entre les différentes sources permet d'obtenir des résultats significatifs. Le fait que cette fois ci les résultats du chlore ne correspondent pas à ceux de Ca et Mg tendrait à confirmer que la première valeur obtenue n'était proche de celles de Ca et Mg et que par hasard. Il faut une autre source pour expliquer Na et Cl et un des candidats est le salage des routes. On peut également supposer que le traitement de l'eau potable et son rejet à la rivière joue un rôle.

3.5.3.3 Bilan de matière à la confluence avec le Madon

Pour la plupart des éléments (tableau 18), on peut remarquer que la masse transportée par la Moselle après la confluence est légèrement supérieure à la somme de celles transportées par la Moselle et le Madon avant la confluence sauf pour les sulfates et les nitrates où elle est inférieure.

$$\Delta F = F_{Maron} - F_{Messein} - F_{PSV}$$

Tableau 18: Différence de flux entre la Moselle après la confluence et la somme de la Moselle avant la confluence et du Madon

Apport non expliqué à Maron

	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	NO ₃
Différence de flux (kt/a) ΔF	6.69	0.3	0.39	0.39	0.77	-6.69	-0.51
Fraction du flux total (%)	8.27	1.6	6.33	1.49	2.46	-7.85	-3.85

A cette différence de flux correspond une différence de débit très faible :

$$Q_{Maron} - Q_{Messein} - Q_{PSV} = 13,4 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} \text{ soit } 0,6\% \text{ du débit annuel.}$$

Cette différence peut être en partie attribuée à l'imprécision des mesures de débit. En effet, les stations de mesure de débit utilisées pour le calcul des flux sont situées en amont des points de prélèvement : la station correspondant à la Moselle à Messein est celle de Tonnoy, celle correspondant à la Moselle à Maron est celle de Pont-Saint-Vincent et celle correspondant au Madon à Pont-Saint-Vincent est celle de Pulligny. C'est pour le Madon que cette approximation est la plus importante : la différence entre le débit moyen pluriannuel estimé par l'agence de l'eau à Pulligny et à Pont-Saint-Vincent est de $0,6 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ soit 5.7% du débit total. L'Athenay, un petit affluent du Madon rejoint celui-ci entre Pulligny et la confluence avec la Moselle. Cet écart à lui seul permet d'expliquer les différences de flux pour le Magnésium et le Chlore. A cette sous-estimation du débit du Madon vient s'ajouter une sur-estimation du débit de la Moselle. En effet, entre Tonnoy et la confluence se trouve la prise d'eau de l'agglomération de Nancy à Messein. A cet endroit une partie de l'eau est prélevée et un seuil régule le débit de la rivière, le diminuant en période d'étiage pour maintenir le niveau de la rivière.

Pour expliquer la différence de flux calculée il suffirait que le débit moyen du Madon augmente de 3 à $5 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ selon les éléments et que le débit de la Moselle diminue d'autant. Ce n'est pas négligeable pour le Madon, mais cela reste possible compte tenu des variations très importantes du débit de cette rivière et de la précision des mesures. Le fait que le débit dépende de l'élément montre cependant qu'une autre source entre en jeu.

Une manière de mettre en évidence les mesures pour lesquelles le bilan de matière n'est pas respecté est de calculer les débits nécessaires pour obtenir le bon mélange à partir des concentrations avant et après la confluence et de la somme des flux.

$$d_{Madon}^* = d_{Total} - d_{Moselle}^* \quad \text{et} \quad d_{Moselle}^* = d_{Total} \frac{(C_{Total} - C_{Madon})}{(C_{Moselle} - C_{Madon})}$$

On peut réaliser ce calcul pour les différents éléments majeurs. Le calcium et le magnésium

donnent des résultats très proches l'un de l'autre mais légèrement différent de ceux obtenus pour le potassium et le sodium (figure 61).

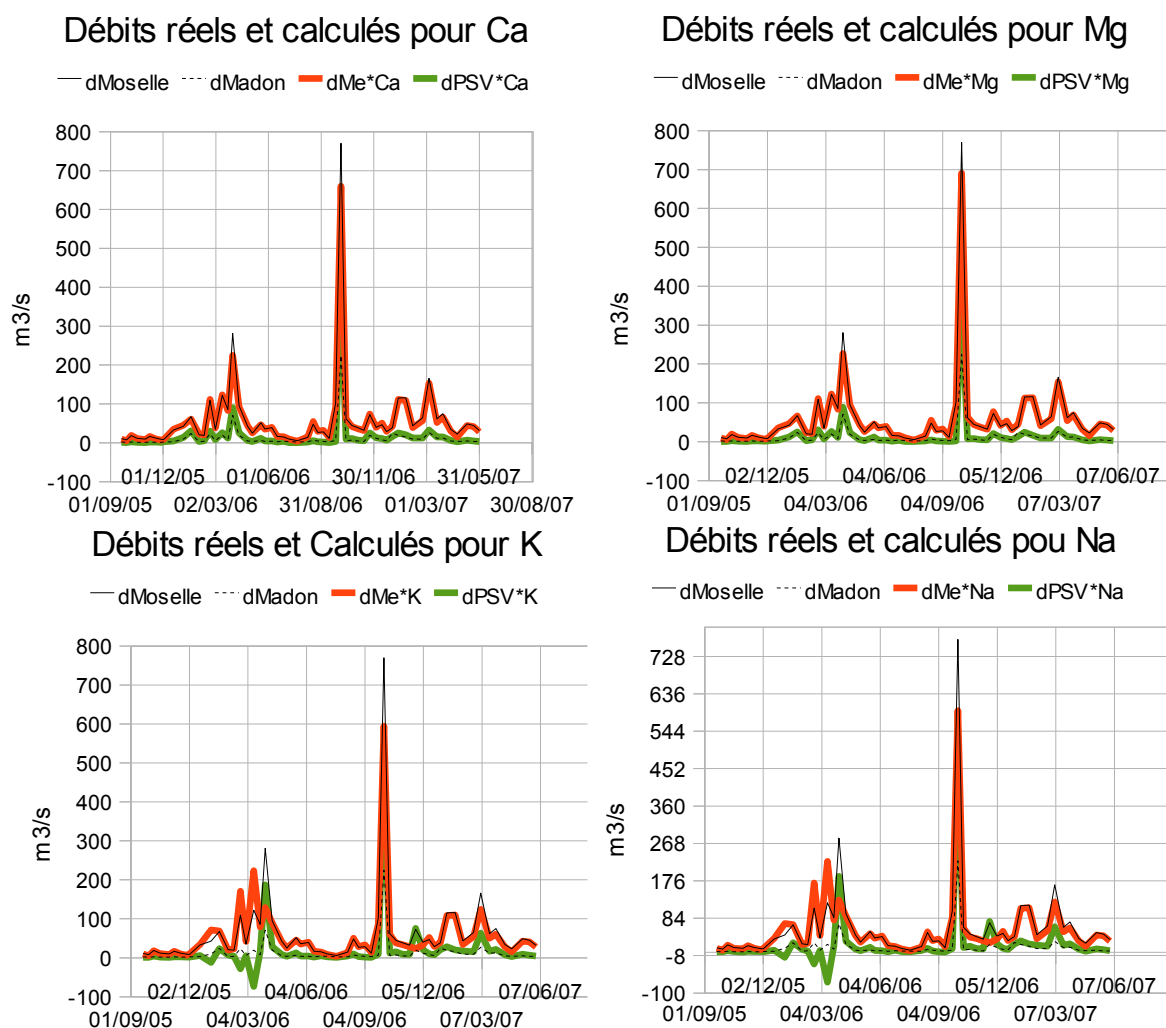


Figure 61: Comparaison entre les débits mesurés et ceux calculés à partir des concentrations de différents éléments

Dans tous les cas les débits calculés sont proches des débits réels et la différence en terme de flux est surtout marquée lors des pics de crue, notamment la crue du 4/10/06. Cela s'explique très bien par le fait que lors de la crue le Madon était sorti de son lit et les débits mesurés étaient inférieurs aux débits réels. Supprimer les mesures du 4/10/06 suffisent à réduire de moitié la différence de flux. K et Na présentent également un comportement particulier lors du printemps 2006 qui ne pourrait s'expliquer que par une dilution de l'eau par une source

extrêmement pauvre en ces deux éléments.

L'erreur relative correspondante en revanche est assez élevée. Elle est plus grande pour le Madon que pour la Moselle (figure 62). Si l'on se fie à Ca et Mg dont les concentrations sont les plus élevées et les plus contrastées entre la Moselle et son affluent, le débit calculé pour le Madon est la plupart du temps bien supérieur au débit mesuré à Pulligny sauf pendant durant l'été 2006. Cela irait bien dans le sens d'une sous estimation du débit du Madon dû à la distance entre la station de mesure du débit et la confluence. Le changement opéré durant l'été 2006 est plus surprenant, mais pourrait correspondre à un prélèvement de l'eau du Madon direct ou par recharge de la nappe alluviale comme pour la Moselle entre Epinal et Messein pendant la même période. Les débits étant très faibles pendant cette période, un faible prélèvement suffirait.

Erreur relative du débit calculé pour Ca

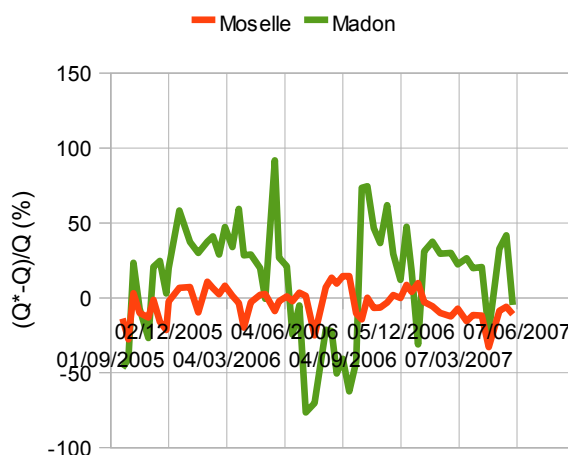


Figure 62: Erreur relative du calcul du débit pour Ca

Une autre inconnue est la composition des eaux du canal qui sont restituées à la Moselle avant Maron. Cela pourrait également expliquer une partie de la différence de flux. Enfin, plusieurs communes importantes rejettent leurs eaux usées entre les points de prélèvement ce qui peut fausser également les calculs.

3.5.4 Bilan élémentaire pour le bassin.

Les sols et la végétation peuvent servir de réservoirs temporaires pour les différents éléments et être à l'origine de phénomènes saisonniers voir pluri-annuels. L'utilisation de moyennes annuelles calculées sur deux ans permet de filtrer les états transitoires dus aux variations rapides provoquées par les précipitations et les cycles saisonniers. Cela ne permet pas d'éliminer les variations pluri-annuelles provoquées par la croissance des forêts ou leur régénération après un tempête, l'évolution des pratiques agricoles et notamment le type de culture et les doses d'engrais ou le contraste climatique de deux années successives notamment en terme de précipitations annuelles et de températures moyennes. Pour obtenir un véritable état d'équilibre il faudrait plusieurs dizaines d'années. Il faudra en tenir compte pour l'interprétation de ces valeurs et leur comparaison avec les résultats d'un modèle d'équilibre chimique. On considérera cependant que le système est au moins à l'état stationnaire ce qui est suffisant pour les modèles WiTCh et ASPECTS.

Pour un système à l'équilibre, la composition de l'eau s'explique par la combinaison de la chimie de la pluie, de la dissolution des roches et des apports anthropiques. Dans le cas d'un état stationnaire, la végétation et le sol constituent une source constante qui vient s'ajouter aux autres. La contribution des sols et de la végétation n'est pas directement mesurable mais peut expliquer des écarts entre la composition de la rivière et celles des pluies et des roches.

3.5.4.1 Importance des matières en suspension par rapport au éléments dissous.

Les concentrations mesurées ne concernent que la fraction dissoute des éléments que l'on sépare des matières en suspension (MES) en filtrant l'eau. C'est à dire que l'on ne s'intéresse qu'à l'érosion chimique lorsque l'on effectue les bilans élémentaires pour le bassin. Il est donc nécessaire de vérifier que c'est bien le flux dissous qui est le plus important pour le transport des éléments. La quantité de MES dans la rivière varie considérablement entre les périodes d'étiage et les périodes de crue. A l'étiage, la masse de MES est trop faible pour être mesurée.

Néanmoins la crue du 4/10/06 a été échantillonnée. Cette crue décennale représente la quantité maximale de MES que la rivière a transporté durant la période d'échantillonnage.

Tableau 19: Comparaison entre les masses élémentaires dissoutes et en suspension lors de la crue du 4/10/2006

	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint-Vincent
Masse totale des MES (mg)	119	356	860	1092
Volume d'eau prélevé (L)	5	5	5	5
<i>Composition des MES</i>				
Teneur en Al ₂ O ₃ (% masse)	12.75	16.33	17.47	17.24
Teneur en SiO ₂ (% masse)	47.55	49.75	46.48	48.44
Teneur en K ₂ O (% masse)	3.23	3.80	3.98	3.77
Teneur en MgO (% masse)	1.39	3.98	3.69	3.69
Teneur en Na ₂ O (% masse)	1.53	0.64	0.24	0.42
Teneur en CaO (% masse)	1.15	1.54	2.23	1.82
<i>Concentrations équivalentes aux MES</i>				
Al en suspension (mg/l)	1.61	6.16	15.91	19.93
Si en suspension (mg/l)	5.29	16.57	37.39	49.47
K en suspension (mg/l)	0.64	2.24	5.68	6.84
Mg en suspension (mg/l)	0.2	1.71	3.83	4.86
Na en suspension (mg/l)	0.27	0.34	0.31	0.69
Ca en suspension (mg/l)	0.2	0.79	2.75	2.85
<i>Concentrations dissoutes</i>				
Al dissous mesuré (µg/l)	162.56	76.39	59.41	46.73
Si dissous mesuré (mg/l)	2.62	2.71	2.97	3.30
K dissous mesuré (mg/l)	1.39	2.90	3.81	5.37
Mg dissous mesuré (mg/l)	0.85	5.01	6.19	8.47
Na dissous mesuré (mg/l)	4.39	6.49	5.52	4.25
Ca dissous mesuré (mg/l)	4.17	18.93	27.43	41.80
<i>Importance des MES relative aux concentrations en solution</i>				
Al (%) (C_{MES}/C_{tot})	90.81	98.77	99.63	99.77
Si (%) (C_{MES}/C_{tot})	66.88	85.93	92.65	93.74
K (%) (C_{MES}/C_{tot})	31.43	43.64	59.89	56
Mg (%) (C_{MES}/C_{tot})	18.92	25.46	38.23	36.49
Na (%) (C_{MES}/C_{tot})	5.81	4.91	5.26	13.89
Ca (%) (C_{MES}/C_{tot})	4.48	3.99	9.1	6.37

Comme le montre le tableau 19, la composition des MES diffère significativement de celle de l'eau surtout en ce qui concerne le calcium et le sodium.

La composition des MES est également différente de celle des sédiments de fond (Tardif 1999). Elle est beaucoup moins riche en silice et beaucoup plus chargée en matières organiques comme le montrent les importantes pertes au feu (19%) non justifiées par les carbonates et les éventuels groupements (OH) des argiles. Les MES correspondent

vraisemblablement aux couches supérieures du sol. Cela expliquerait également la faible concentration en calcium qu'elles contiennent. Les horizons supérieurs des sols sont en effet très pauvres en carbonates qui sont lessivés et drainés par les eaux d'infiltration.

La contribution relative des MES n'est pas la même pour tous les éléments. L'aluminium étant très peu présent en solution pour des raisons expliquées plus loin, il est normal qu'il soit sur-représenté dans les MES par rapport à ce que l'on peut mesurer dans la rivière. La quantité de silicium pouvant être transportée par les MES en crue est également très importante. Si on ajoute à cela que le silicium est le principal constituant des sédiments de la rivière, il est clair que le flux dissous mesuré dans la rivière n'est pas représentatif de la masse totale exportée. Cela permet d'expliquer en partie son comportement particulier par rapport aux autres éléments majeur comme on le montrera plus loin.

En revanche pour les autres éléments, même lors de cette crue exceptionnelle, la masse dissoute reste comparable ou nettement supérieure à celle en suspension. Le potassium, le troisième élément le plus abondant dans les MES, est également partagé entre les MES et l'eau. Le magnésium dissous, représente quand à lui encore les deux tiers du magnésium total. Enfin les flux de sodium et calcium dissous représentent plus de 90% du flux total. Même en considérant que tous les pics de crue on eu une telle composition, la masse transportée annuellement par les MES reste faible par rapport à celle transportée par l'eau pour K et Mg, et négligeable pour Ca et Na.

3.5.4.2 Apport de l'eau de pluie

L'apport des eaux de pluie est calculé à partir des concentrations moyennes mesurées par Nicolas Angeli dans les Vosges hors couvert en 2004. Ce sont les valeurs qui ont été utilisées par le modèle numérique.

Il n'est pas possible d'utiliser la méthode proposée par Meybeck (1983) pour estimer les apports atmosphériques à partir de la composition en chlore de la rivière. En effet cette

méthode suppose que tout le chlore provient des aérosols marins or la Moselle est enrichie en chlorure de sodium par le salage des routes, les eaux usée ou éventuellement les marnes salifères du Keuper (Tardif 1998, Brenot 2006). Deux autres méthodes sont possibles, basées sur des calculs de précipitations. Ces calculs supposent que l'écosystème est à l'équilibre, c'est à dire que la décomposition de la matière organique compense le prélèvement par la végétation.

La première méthode consiste à considérer que les concentrations de la pluie sont augmentées d'un facteur lié à l'évapotranspiration et soustraire les valeurs obtenues des mesures de concentrations dans la rivière. Le rapport entre les valeurs de précipitations dans les Vosges et l'évapotranspiration potentielle fournie par Météo-France donne 40% d'évaporation sur les Vosges.

La seconde consiste à calculer le volume d'eau total apporté par les pluies sur le bassin annuellement et à le multiplier par la concentration des pluies pour obtenir un apport annuel que l'on peut soustraire à l'export annuel calculé pour la rivière. Le volume des précipitations varie de façon importante en fonction de l'altitude et est plus important dans les Vosges que sur le plateau lorrain à cause des pluie orographiques. Les précipitations utilisées pour les Vosges sont celles relevées à Rupt-Sur-Moselle. Les précipitations enregistrées à Rupt représentent un intermédiaire entre celles, plus élevées, enregistrées dans les station de plus haute altitude et celles, plus basses, enregistrées plus bas dans la vallée. Les précipitations utilisées pour le plateau lorrain sont celle mesurées à Mirecourt pour le Madon, et celles mesurées à Bayon pour la Moselle. Les écarts de précipitations sont bien plus faibles sur le plateau lorrain et les valeurs enregistrées à Epinal, Bayon et Mirecourt sont très proches les unes des autres, ce qui limite les approximations.

Les deux méthodes de calcul donnent des résultats très proches pour les différents éléments ce qui tend à confirmer que l'évaluation de l'ETP et l'évaluation du volume total des précipitations sont cohérents.

Tableau 20: Apports atmosphériques calculés pour chaque site à partir des mesures de Angeli (2006) en kt/a

	kt/a	Si	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4
Moselle	Epinal	0.05	0.92	0.17	0.97	1.24	2.75	1.31
	Messein	0.06	1.19	0.22	1.25	1.6	3.54	1.69
	Maron	0.08	1.57	0.29	1.65	2.11	4.67	2.23
Madon	PSV	0.02	0.38	0.07	0.4	0.51	1.12	0.54

Comme on peut le voir dans le tableau 21, les apports atmosphériques sont très faibles pour le silicium, le magnésium mais plus importants pour le calcium, le potassium, le sodium et le chlore et les sulfates. Si l'on compare les dépôts atmosphériques au flux exporté par la rivière dans le tableau, les apports atmosphériques seraient déterminants pour le potassium et auraient une influence plus limitée sur les autres éléments. De manière générale les précipitations auraient une plus grande influence sur l'eau des Vosges que sur celle du plateau Lorrain ce qui n'est guère surprenant compte tenu du fait que ces dernières sont deux fois plus importantes sur les Vosges que sur le plateau.

Tableau 21: Part des apports atmosphériques dans les concentrations dissoute mesurées dans les rivières

	%	Si	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4
Moselle	Epinal	1.21	12.44	10.52	47.68	10.13	15.67	16.89
	Messein	1.13	3.13	2.2	30.48	7.87	15.66	3.75
	Maron	1.2	1.94	1.53	27	8.08	14.85	2.62
Madon	PSV	1.63	1.05	0.8	24.6	9.48	13.97	1.15

Les apports de potassium exceptionnels que l'on calcule sont dûs aux concentrations importantes de cet élément dans les mesures hors couvert effectuées par Nicolas Angeli sur le site de Senone dans les Vosges gréseuses. La part des apports atmosphériques pour le potassium est bien plus faible si l'on utilise les mesures de Probst et al (2000) effectuées sur le

versant alsacien des Vosges granitiques (tableaux 22 et 23).

Tableau 22: Apports atmosphériques calculés d'après les valeurs de Probst (2000) pour la composition des pluies

	kg/a	Si	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4
Moselle	Epinal	0.05	0.58	0.11	0.19	0.73	1.15	1.31
	Messen	0.06	0.74	0.15	0.25	0.94	1.48	1.69
	Maron	0.08	0.98	0.19	0.33	1.24	1.94	2.23
Madon	PSV	0.02	0.24	0.05	0.08	0.3	0.47	0.54

Tableau 23: Part des apports atmosphériques dans les concentrations en éléments dissous dans les rivières, d'après les composition de pluie mesurée par Probst (2000)

	%	Si	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4
Moselle	Epinal	1.21	7.78	7.01	9.54	5.96	6.53	16.89
	Messen	1.13	1.95	1.47	6.1	4.63	6.53	3.75
	Maron	1.2	1.21	1.02	5.4	4.75	6.19	2.62
Madon	PSV	1.63	0.65	0.54	4.92	5.58	5.82	1.15

Ce calcul permet de retirer les apports atmosphériques des concentrations mesurées dans la rivière pour ne garder que l'influence de la roche et des pollutions éventuelles. On peut également vérifier que la part de la pluie dans le flux de chlore est faible ce qui justifie l'utilisation de cette méthode de calcul plutôt qu'une méthode basée sur les concentrations du chlore.

3.5.4.3 Apports liés aux activités humaines

Les apports anthropiques sont principalement liés à l'industrie et à l'agriculture, mais également au salage des routes. Ils concernent surtout certains éléments comme le chlore, le sodium, les sulfates et les nitrates, et varient au cours de l'année. Les apports en Ca, Mg et K sont inconnus, car ces éléments ne sont pas considérés comme polluants et ne sont donc pas suivis.

Dix-huit sites industriels polluants ayant des rejets directs ou indirects dans l'eau ont été recensés sur l'iREP pour l'année 2006 sur le bassin. La plupart se trouvent dans les Vosges sauf deux qui sont situés dans le bassin du Madon à Mirecourt. Il s'agit essentiellement de

papeteries et d'usine de traitement du bois, mais on y trouve également des installations dédiées à la fabrication de fils métalliques, de matières plastiques et de textiles.

La plupart de ces rejets ne concernent que les demandes chimiques et biologiques en oxygène (DBO et DCO), c'est à dire que l'oxygène de l'eau est consommé et que certains composés ont été réduits. Ces rejets contiennent souvent aussi du dioxyde de carbone. On peut également trouver des rejets de nickel (Ni), de cuivre (Cu) de zinc (Zn), de phosphore (P), de Fluor (F) de manganèse (Mn), d'azote sous diverses formes (NO_3 , NO_2 , N_2O), de sulfures et de molécules organiques et polycycliques. Les sites les plus polluants sont situés à Golbey, à la sortie d'Épinal donc après le point de prélèvement. Les deux sites concernant le Madon ne comprennent que de la demande en oxygène.

Sur le plateau lorrain la pollution vient surtout de l'utilisation d'engrais et des rejets liés à l'élevage. Cet apport va se faire sous forme de sulfates et de nitrates. Cependant l'étude isotopique du soufre montre que les évaporites restent la principale source de soufre du bassin et que l'apport des engrais représente moins de 13% de l'export total en sulfates (Brenot 2006).

Pour retirer cette influence des mesures de sulfates du Madon il suffit donc de diminuer celles ci de 13%. Les points sur la Moselle en revanche doivent cependant être traités un peu différemment. En effet, les Vosges qui contribuent pour une part importante au débit sont essentiellement occupées par des forêt. A. Brenot estime que 35 à 53% de ce soufre provient des dépôts atmosphériques et que l'apport en engrais est négligeable.

3.5.4.4 Érosion chimique des calcaires

Le modèle de Gombert (Gombert, 1997) permet de calculer une Dissolution Maximale Potentielle (DMP) sur des calcaires, à partir des précipitations, températures moyennes

annuelles et la pression de CO₂ du sol. Cette dernière peut elle même être évaluée d'après l'éva-potranspiration. Ce modèle suppose simplement que la roche est traversée par un débit d'infiltration moyen annuel et que toute l'eau qui ressort est saturée en carbonates. Les précipitations moyennes sur le plateau lorrain sont de 2.45 mm/j et la température normale annuelle est de 10.4°C. Cela correspond à une DMP de 47.5mm/1000 ans.

A partir des flux exportés par la Moselle et le Madon corrigés des apports atmosphériques et anthropiques (tableau 24) il est possible d'estimer le taux d'érosion chimique des roches à condition d'émettre quelques hypothèses simplificatrices sur la composition des roches.

Tableau 24: Flux annuels corrigés des apports atmosphériques pour les 4 points de prélèvement en mol/a

	mol/a	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4
Moselle	Epinal	1.62E+08	5.96E+07	2.73E+07	4.79E+08	4.17E+08	6.73E+07
	Messein	9.21E+08	4.01E+08	7.32E+07	8.14E+08	5.37E+08	4.52E+08
	Maron	1.98E+09	7.67E+08	1.14E+08	1.04E+09	7.54E+08	8.63E+08
Madon	PSV	8.89E+08	3.53E+08	3.11E+07	2.10E+08	1.95E+08	4.81E+08

Dans un premier temps, on va supposer que le bassin versant est homogène et composé de calcaires magnésiens de formule Ca_xMg_yCO₃ et d'une masse volumique de 2,5 t/m³. En supposant que seule cette calcite magnésienne théorique produit du Ca et Mg pour la rivière on peut poser

$$y = 1 - x = \frac{\frac{F_{Mg}}{M_{Mg}}}{\frac{F_{Ca}}{M_{Ca}} + \frac{F_{Mg}}{M_{Mg}}}$$

avec F les flux en masse corrigés, M les masses molaires, y la proportion de magnésium dans la calcite magnésienne, et x la proportion de calcium correspondante.

Le volume de calcite exporté chaque année (V_{exp}) est ensuite obtenu à partir de la masse molaire de la calcite magnésienne théorique (notée M_{CB})

$$V_{exp} = \frac{1}{x} \frac{F_{Ca}}{M_{Ca}} \frac{M_{CB}}{\rho_{CB}}$$

Afin d'effectuer le même calcul sur la Moselle entre Epinal et Messein, il faut commencer par retirer le flux des Vosges (Epinal) au flux mesuré à Messein

Tableau 25: Composition de la calcite magnésienne théorique obtenue d'après les concentrations dans la rivière et vitesse d'altération correspondante

	$\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{CO}_3$		M_{CB}	Vitesse d'altération	
	x	y	g/mol	m ³ /a	mm/1000a
Moselle	0.69	0.31	95.18	4.19E+04	54.24
Madon	0.72	0.28	95.61	4.75E+04	46.01

La vitesse moyenne d'altération obtenue (tableau 25) est conforme à la DMP calculée avec le modèle de Gombert pour le Madon. En revanche la vitesse d'altération calculée entre Epinal et Messein est supérieure à la dissolution maximale obtenue par le modèle de Gombert. On peut cependant remarquer que dans les deux cas, le rapport Mg/Ca est très élevé. Pour expliquer un tel rapport il faudrait que la majeure partie du bassin soit constituée de dolomies et que les calcaires soient minoritaires, ce qui est le contraire de ce qui est observé. Il existe donc une autre source de Magnésium

Ce premier calcul néglige l'apport en Ca du au gypse (CaSO_4). Comme on l'a vu dans les apports liés aux activités humaines, seuls 13% des apports en soufre sont dûs aux engrais, le reste étant principalement attribuable aux évaporites. De plus ces engrais contiennent du fer et non du calcium en complément des sulfates (Brenot 2006) Il faudrait utiliser une concentration en Ca corrigée à l'aide des concentrations en sulfates.

$$[Ca]_{CaCO_3} = [Ca] - 0.87 [SO_4]$$

Pour le calcul entre Epinal et Messein il faut ne pas retirer que les sulfates ajoutés entre Epinal et Messein.

$$[Ca]_{CaCO_3} = ([Ca]_{Me} - [Ca]_{Ep}) - 0.87([SO_4]_{Me} - [SO_4]_{Ep})$$

Tableau 26: Apport en Ca pour le plateau lorrain par sources en mol/a

	Evaporites	Calcaires	Silicates	Total
Messein	3.34E+08	4.24E+08	1.62E+008	9.21E+08
PSV	4.19E+08	4.70E+08	0	8.89E+08

Selon ce calcul (tableau 26), seulement 47% du calcium à Messein serait dû aux carbonates et seulement 52% pour le Madon. Cela réduit l'érosion chimique des calcaires pour la Moselle à Messein et le Madon.

Tableau 27: Composition de la calcite magnésienne théorique calculée après correction des évaporites et vitesse d'altération correspondante

	Ca _x Mg _y CO ₃		M _{CB}	Vitesse d'altération	
	x	y	g/mol	m ³ /a	mm/1000a
Moselle	0.55	0.45	93.05	2.85E+04	36.9
Madon	0.57	0.43	93.32	3.07E+04	29.77

Cette fois les vitesses de dissolution calculées (tableau 27) sont bien inférieures aux potentiels obtenus par la méthode de Gombert. Néanmoins en enlevant le calcium apporté par les évaporites le rapport Mg/Ca du bassin s'éloigne encore plus de la composition des carbonates du bassin. C'est déjà ce qui avait été observé dans les études précédentes sur le plateau Lorrain. De plus la composition isotopique du magnésium de l'eau confirme qu'il existe une source de magnésium différente des dolomies, et que les apports anthropiques sont négligeables (Brenot 2006). Il faudrait donc que le magnésium en excès provienne des marnes gypsifères du Keuper.

On peut tenter de s'affranchir du problème posé par la sur-abondance de Magnésium en imposant une composition moyenne pour la calcite-magnésienne. D'après la carte géologique, on peut estimer que les calcaires représentent 65% de la surface et les dolomies 15%. Les

dolomies contiennent 35% de Mg. La calcite magnésienne théorique est donc $\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{CO}_3$.

En calculant l'altération avec la masse molaire correspondante et les concentrations de Ca dans l'eau on obtient les valeurs suivantes (tableau 28) :

Tableau 28: Composition de la calcite magnésienne théorique d'après la carte géologique et vitesse d'altération

	$\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{CO}_3$		M_{CB}	Vitesse d'altération	
	x	y	g/mol	m ³ /a	mm/1000a
Moselle	0.95	0.05	99.31	1.77E+04	22.95
Madon	0.95	0.05	99.31	1.97E+04	19.04

Encore une fois ces valeurs sont bien inférieures au résultats du modèle de Gombert. Cela peut s'expliquer par le fait que la vitesse d'érosion en mm/1000ans est calculée à partir de la surface totale des sous-bassins tandis que les calcaires et dolomies ne recouvrent pas toute la surface du bassin.

A partir de l'altération des calcaires et dolomies calculée à partir des concentrations en Ca, il est possible de calculer l'apport en Mg correspondant pour la composition imposée et en déduire l'apport provenant d'autres sources, probablement les marnes du Keuper (tableau 29).

Tableau 29: Apports de magnésium pour le plateau lorrain par source en mol/a et rapport Mg/Ca dans les évaporites

	Evaporites	Dolomite	Silicates	Mg/Ca
Messein	3.19E+08	2.23E+07	5.96E+007	0.95
Madon	3.28E+08	2.47E+07	0	0.78

Cela correspond aux rapports déjà obtenus sur la Moselle (Tardif 1998), et est inférieur aux rapports observés de 1.2 pour les ruisseaux drainant les marnes gypsifères (Meybeck 1984).

3.6 Variations des concentrations en fonction du débit

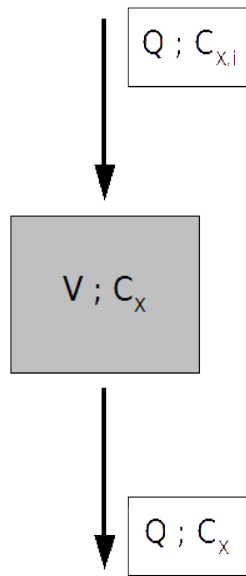
Tandis que les concentrations et les flux annuels permettent de déterminer des pôles chimiques à simuler et leur importance relative le long de la rivière, les variations saisonnières de la chimie correspondent plus à la contribution relative des eaux des sols et des nappes. En effet, les différences de concentrations moyennes d'un point de prélèvement à un autre dépendent essentiellement de la lithologie. Au contraire, les variations de concentrations au cours du temps pour un point donné sont elles fortement liées au débit de la rivière. On peut noter que ces variations semblent dans une moindre mesure être aussi influencées par les saisons.

3.6.1 Description des variations et modélisation

Les concentrations de la plupart des ions majeurs dont Ca, Mg, Na, K, Cl et SO_4 , sont essentiellement contrôlées par le débit. Les exceptions sont Si et NO_3 qui ne dépendent pas du débit mais montrent des variations saisonnières, et Al qui dépend du pH de l'eau. Ces trois éléments se comportant de manière particulière seront traités à part.

En dehors de ces trois exceptions, les ions majeurs voient leurs concentrations en solutions dans l'eau de la rivière diminuer quand le débit augmente. Cette diminution est quasiment linéaire pour les débits très faibles mais tend progressivement vers une valeur minimale limite quand le débit devient très grand.

Afin de représenter ce comportement on propose un premier modèle simple (figure 63) : un réservoir de volume constant V correspondant à la source d'eau à l'étiage, est traversé par un débit constant Q correspondant au débit de la rivière. L'eau entre avec une concentration $C_{X,i}$ constante pour chaque élément X et sort avec une concentration C_X égale à sa concentration moyenne pour chaque X dans le réservoir. L'avantage de ce modèle est qu'il correspond au bilan effectué pour chaque couche de WiTCh.



L'équation différentielle gouvernant ce système est :

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{Q}{V} (C_{X,i} - C_X)$$

Sa solution est une loi de décroissance exponentielle de la forme :

$$[X]_s = [X]_{\min,s} + ([X]_{0,s} - [X]_{\min,s}) e^{-\frac{Q}{k_{X,s}}}$$

Figure 63: Modèle de réacteur traversé par un flux

avec $[X]_s$ la concentration de l'élément X pour le site s, Q_s le débit correspondant, $[X]_{\min,s}$ la concentration minimale limite pour l'élément et pour le site, $[X]_{0,s}$ la concentration pour un débit nul et $k_{X,s}$ un débit caractéristique lié à la pente de la décroissance en zéro. On va utiliser une loi de ce type pour approximer les variations de concentrations en fonction du débit.

Les débits utilisés pour les graphes sont les débits spécifiques, c'est à dire les débits mesurés divisés par les surfaces des bassins versants correspondants. Cela permet de comparer les réponses des différents sites sans être gêné par les écarts de débit d'un site à l'autre, notamment entre la Moselle et le Madon. Cela ne change cependant rien vis à vis de la forme générale des courbes. Comme on peut le voir sur les figures même si les lois de décroissance de ce type correspondent bien à la forme générale de la décroissance, les nuages de points restent très étalés. Les courbes de décroissance de Cl et SO₄ dans l'eau du Madon ont été calculées uniquement à partir de la deuxième série de mesures.

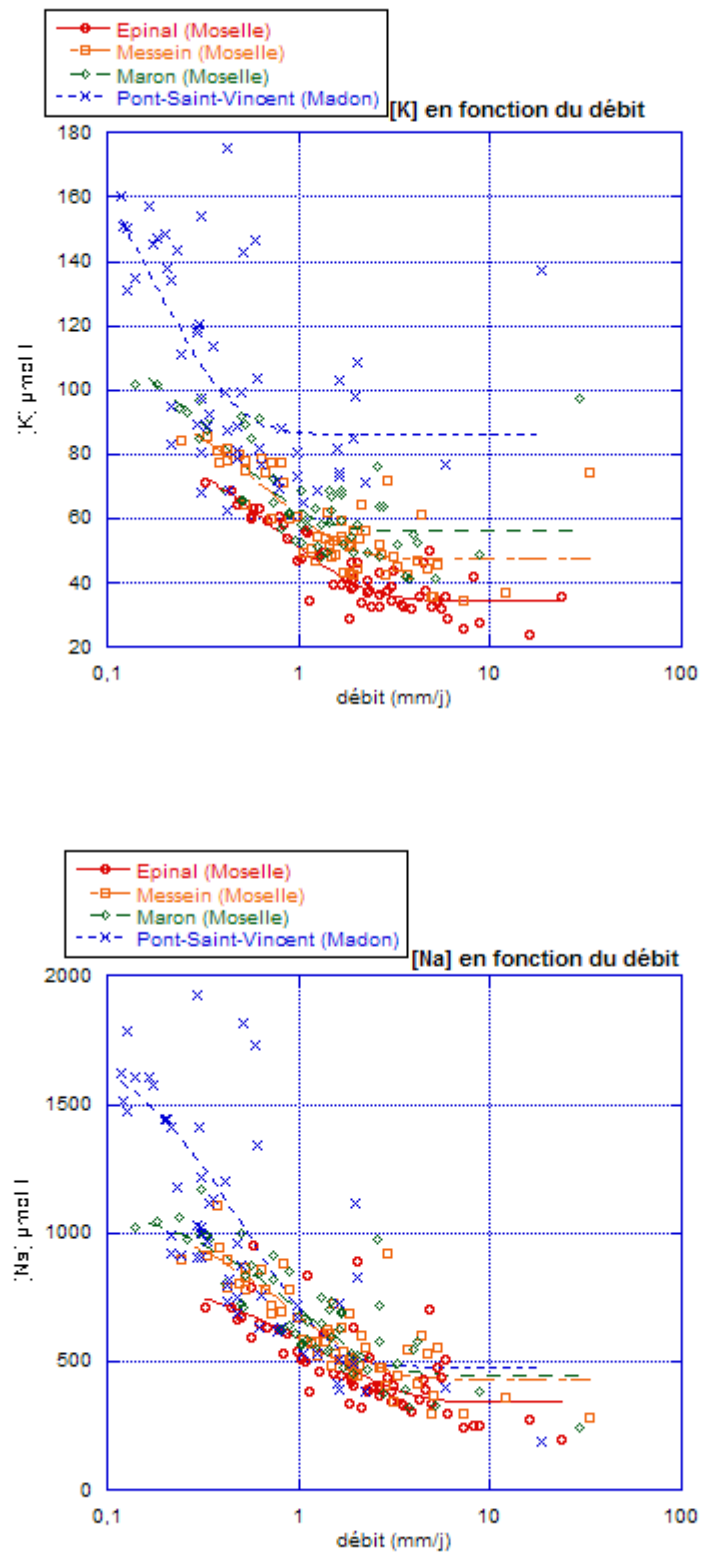


Figure 64: Concentrations en K et Na en fonction du débit

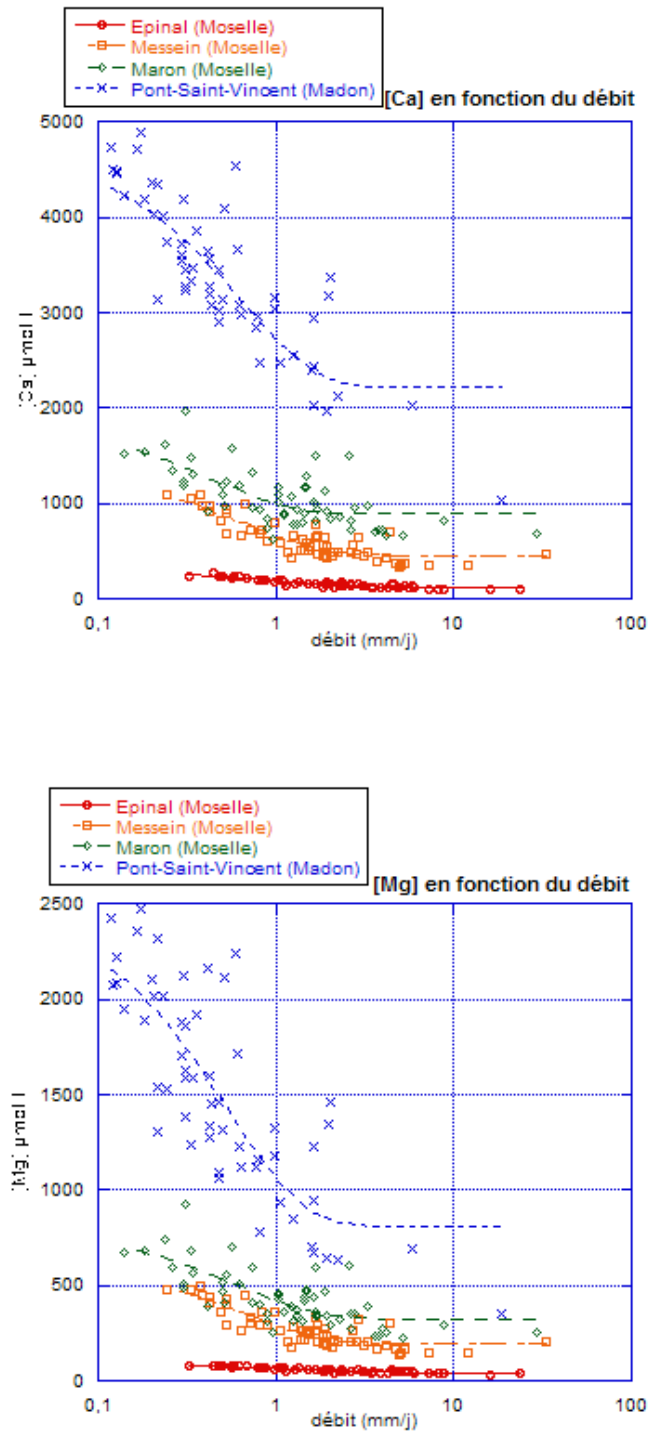


Figure 65: Concentrations en Mg et Ca en fonction du débit

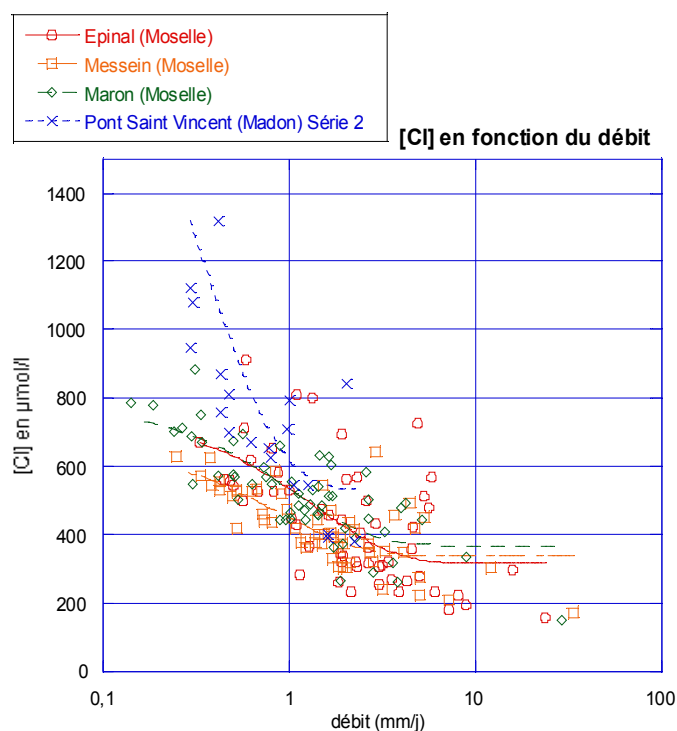


Figure 66: Concentration en Cl en fonction du débit

Les paramètres de la fonction de décroissance peuvent être obtenus pour chaque élément et chaque site par régression numérique. Les valeurs obtenues ainsi que les coefficients de régression correspondant sont présentées dans le tableau 30.

Tableau 30: Paramètres de la fonction de décroissance exponentielle de la concentration en fonction du débit et coefficient de régression

	Epinal (Moselle)				Messein (Moselle)			
	X_{min} (μmol/l)	X_0 (μmol/l)	k_x (mm/j)	R	X_{min} (μmol/l)	X_0 (μmol/l)	k_x (mm/j)	R
K	34.44	91.2	0.81	0.9	47.3	107.3	0.67	0.82
Na	339.8	850.6	1.37	0.72	430.1	1116.4	0.99	0.84
Mg	41.9	87.0	1.62	0.9	193.9	612.6	0.69	0.87
Ca	121.5	298.3	1.04	0.93	455.6	1350.2	0.68	0.88
Cl	315.4	763.2	1.40	0.61	339.0	674.0	0.91	0.7
SO ₄	54.4	164.6	1.33	0.94	211.2	880.6	1.16	0.84

	Maron (Moselle)				Pont-Saint-Vincent (Madon)			
	X_{min} (μmol/l)	X_0 (μmol/l)	k_x (mm/j)	R	X_{min} (μmol/l)	X_0 (μmol/l)	k_x (mm/j)	R
K	56.1	125.6	0.43	0.8	86.3	220.2	0.17	0.65
Na	446.0	1143.3	1.00	0.83	478.5	1853.5	0.56	0.61
Mg	324.9	792.5	0.62	0.73	809.2	2493.4	0.53	0.8
Ca	892.5	1855.5	0.45	0.66	2213.9	4730.2	0.63	0.81
Cl	369.2	794.4	1.06	0.78	532.0	2495.6	0.32	0.66
SO ₄	352.4	1260.4	1.39	0.78	1075.4	7574.5	0.27	0.76

On peut remarquer que les coefficients de régression varient beaucoup d'un élément à l'autre et d'un site à l'autre. D'une façon générale, c'est pour la Moselle à Épinal que la fonction de décroissance exponentielle correspond le mieux aux mesures et c'est pour le Madon qu'elle est le moins représentative des observations. De tous les éléments pour lesquels la régression a été faite, c'est à Cl que la fonction de décroissance correspond le moins.

Dans le cas de WiTCh, la concentration de débit nul serait celle de l'eau des sols, la concentration minimale limite celle de la couche supérieure ou, à défaut, celle de la pluie et le débit caractéristique une fonction de la taille des réservoirs de sol. Les concentrations minimales limites obtenues sont bien supérieures à celles mesurées dans les pluies hors couvert. De plus elles varient considérablement d'un site à l'autre alors que ceux-ci ne sont éloignés que de quelques kilomètres. On peut donc exclure la composition de la pluie en tant que facteur déterminant pour les concentrations de crue. Il faut trouver une autre source pour les éléments présent dans l'eau à concentration minimale. Cela signifie également que si l'on veut garder un modèle de ce type pour le fonctionnement général du bassin il faudra qu'il comporte au moins deux couches.

D'amont en aval on observe une augmentation des concentrations minimales limites et des concentrations de débit nul. Ces concentrations sont également plus élevées pour le Madon que pour la Moselle. Cela correspond à l'évolution des concentrations moyennes que l'on avait observée plus haut et dénote un contrôle lithologique des concentrations minimales et maximales. On peut noter que si les concentrations minimales limites sont nettement supérieures aux concentrations de la pluie hors couvert, elles restent néanmoins comparables à ce qui est mesuré dans les nappes alluviales. Une source valable pour l'eau de crue serait donc l'eau des sols et des nappes superficielles.

Les débits caractéristiques spécifiques sont plus faibles pour le Madon que pour la Moselle. Pour la Moselle, les débits caractéristiques spécifiques sont plus élevés à Epinal, puis diminuent en passant d'Epinal à Messein avant de ré-augmenter en passant de Messein à Maron. Ce qui signifie que les concentrations sont plus sensibles aux variations de débit sur le Madon que sur la Moselle et sur le plateau lorrain qu'à la sortie des Vosges. Cela s'explique par les concentrations plus importantes dans les rivières du plateau lorrain que dans celles des Vosges.

Les débits caractéristiques varient d'un élément à un autre pour un même site, ce qui ne correspond pas au modèle d'un réservoir unique traversé par le débit total. En effet selon ce modèle le débit caractéristique ne dépend que du volume du réservoir et de la durée considérée. Il devrait donc être le même pour tous les éléments. On peut également noter que les débits caractéristiques sont très faibles par rapport aux précipitations et par rapport au volume d'eau disponible dans les nappes ou les sols. Les différents débits caractéristiques obtenus peuvent s'expliquer par le fait que ce sont en réalité différentes masses d'eau de différentes compositions chimiques qui fournissent le débit total mesuré. Lorsque le débit augmente, toutes ces masses d'eau ne répondent pas de la même manière ce qui provoque des variations de concentrations relatives des éléments les uns par rapport aux autres. Une autre explication est que la mobilité des éléments dans le sol n'est pas la même. Cela expliquerait que le potassium, élément essentiel pour la végétation, se comporte différemment des autres. On atteint là la limite du modèle de réservoir simple.

Les données dont on dispose ne sont pas suffisantes pour déconvoluer le signal en plusieurs sources de compositions différentes et de débits variables. Cependant, en disposant d'une répartition spatiale contributions au débit de la rivière associée à une répartition des lithologies, il serait possible d'utiliser ce modèle en utilisant un réservoir par lithologie et en

comparant les résultats obtenus aux mesures effectuées. Les différences seraient alors attribuables uniquement aux différences de mobilité des ions.

On peut cependant considérer que Cl et Na sont peu affectés par les phénomènes biologiques et peuvent servir de traceur. Les valeurs obtenues pour ces deux éléments sont très proches sur la Moselle. De plus, l'apport humain dû au salage des routes ne joue pas sur la valeur du débit caractéristique qui ne dépend que de la vitesse de transfert. En s'appuyant sur les valeurs pour ces deux éléments il est possible de proposer un modèle à deux réservoirs superposés (figure 67).

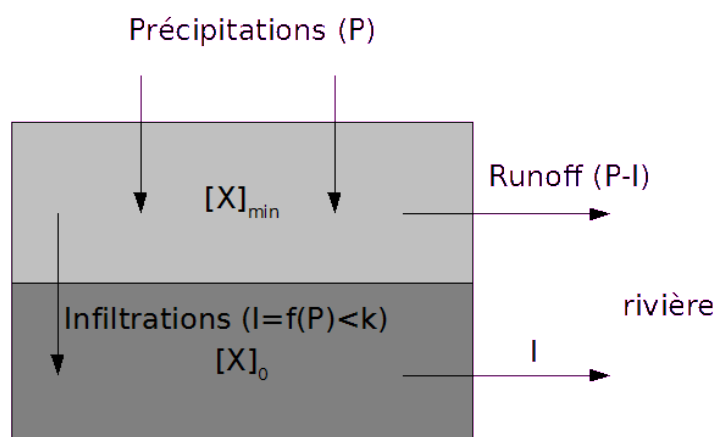


Figure 67: Modèle à deux couches permettant d'expliquer les variations de concentrations en fonction du débit

Le premier correspondrait à l'eau de sol et de ruissellement et sa composition serait la concentration minimale limite $[X]_{\min}$. Le deuxième, plus profond correspondrait à la nappe et permettrait d'assurer le débit à l'étiage. Sa concentration serait la concentration de débit nul $[X]_0$. Les deux réservoirs sont considérés à l'équilibre, c'est à dire que leurs débits entrant et sortant sont égaux. L'infiltration de l'eau dans la nappe et le débit en sortie de celle ci sont limités et une partie de l'eau qui arrive par la pluie ne parvient pas à s'infiltrer et ruisselle.

Le volume d'eau qui peut s'infiltrer augmente légèrement avec les précipitations, mais plus celles-ci sont importantes, plus la part de ruissellement augmente jusqu'au point où l'on atteint une valeur maximale d'infiltration. Dans ce modèle de réservoirs à l'équilibre, le débit d'infiltration maximal dans la nappe serait égal au débit maximal fourni par la nappe et serait donc le débit caractéristique calculé, soit près de 1,4 mm/j pour les Vosges, environ 0,5 mm/j pour le plateau lorrain et 1 mm/j pour le bassin de la Moselle dans son ensemble.

3.6.2 Variations des concentrations en Al en fonction du pH

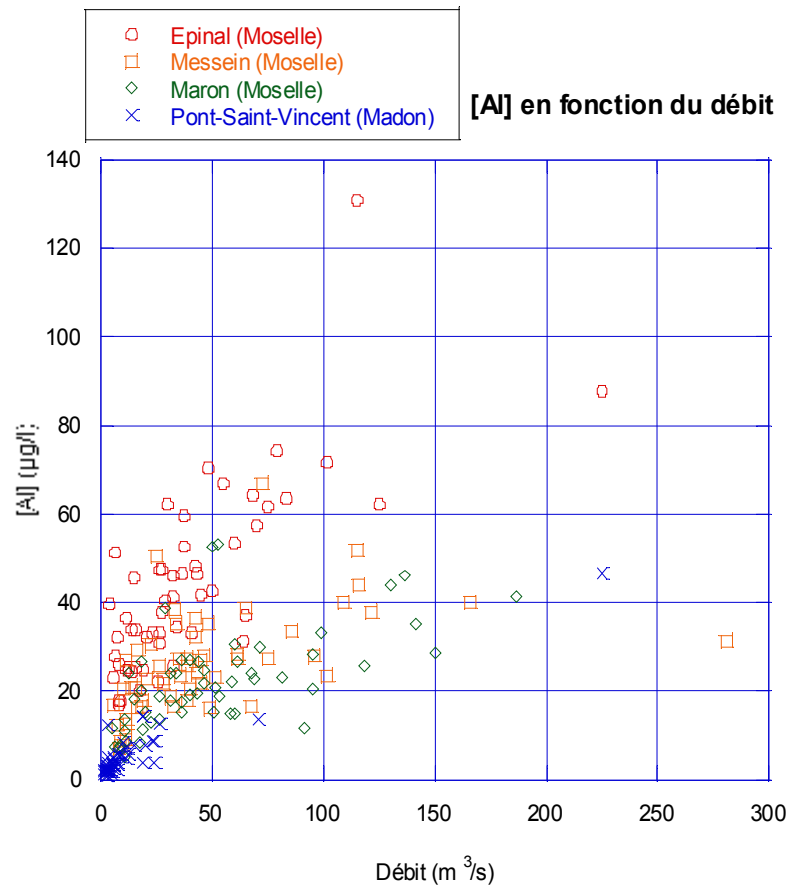


Figure 68: Concentrations en Al dans l'eau de la rivière en fonction du débit

Les concentrations en Al mesurées dans les rivières se distinguent nettement des autres. Tout d'abord, les valeurs mesurées dans l'eau sont très faibles comparées aux autres ions majeurs alors que Al est avec Si un des principaux constituants des silicates et présent en grandes quantités dans les matières en suspension. De plus, c'est le seul élément dont le flux diminue le long de la rivière, ce qui implique qu'une partie de la masse dissoute est perdue.

Si l'on s'intéresse aux variations des concentrations en Al durant la campagne d'échantillonnage, on constate que, contrairement aux autres éléments, celles-ci sont faiblement corrélées avec les débits ou la saison. La concentration en Al dissous tend même à augmenter avec le débit (figure 68) ce qui est à l'opposé de tous les autres éléments. On peut

remarquer cependant dans le figure 69 que la concentration en aluminium est bien corrélée avec le pH de l'eau. Plus le pH est bas, plus la concentration en Al mesurée augmente. Cela permet d'expliquer le comportement particulier de l'aluminium vis à vis du débit. En effet, lors d'un pic de crue, le pH de la rivière diminue suite à l'apport de l'eau de pluie plus acide que celle de la rivière et des nappes. Cette diminution du pH pourrait provoquer l'augmentation de la concentration en Aluminium dissous.

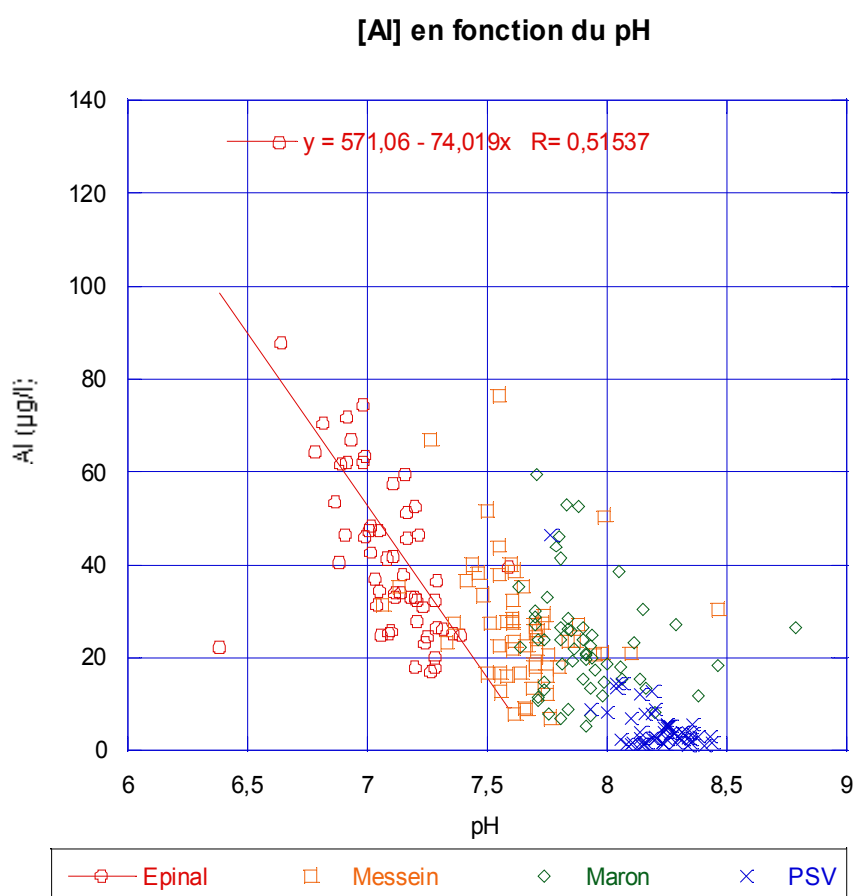


Figure 69: Concentrations en Al dans l'eau de la rivière en fonction du pH

On peut expliquer ce comportement par le fait que les ions aluminium se trouvent sous différentes formes en fonction du pH : Al^{3+} , AlOH^{2+} , AlOH_2^+ , $\text{AlOH}_3(\text{s})$, $[\text{AlOH}_4]^-$. Les trois premières sont solubles, la troisième est un précipité et la quatrième un complexe. Pour des pH neutres ou légèrement acides, la forme dominante est le précipité. Al est donc très peu

mobile dans les sols et se trouve essentiellement dans les matières en suspension transportées par la rivière et dans les sédiments de fond (Tardif 1999). Le fait que la concentration en Al dissous soit négativement corrélée avec le pH s'explique de la façon suivante : la mobilité des ions Al augmente quand le pH diminue ou devient basique. Cependant, les eaux de pluies et de sol sont plutôt acides, ce qui fait que dans le cas d'une rivière légèrement basique comme le Madon, les ions Al se retrouvent piégés à la transition eau acide/eau basique. Ce qui ne se produit pas avec les ruisseaux acides, où la mobilité des ions Al reste plus élevée.

Dans le modèle WiTCh, l'aluminium est traité en concentration totale dans l'élément lors du bilan élémentaire et n'est réparti entre les différents ions que lors du calcul de pH. Le problème de la mobilité n'y apparaît donc pas. C'est pourquoi, les concentrations en Al dissous calculées ne correspondent pas aux mesures. Il faudrait, les comparer non pas aux concentrations des ions dissous mais aux flux totaux transportés par la rivière en comprenant les particules en suspension.

3.6.3 Les variations saisonnières du silicium

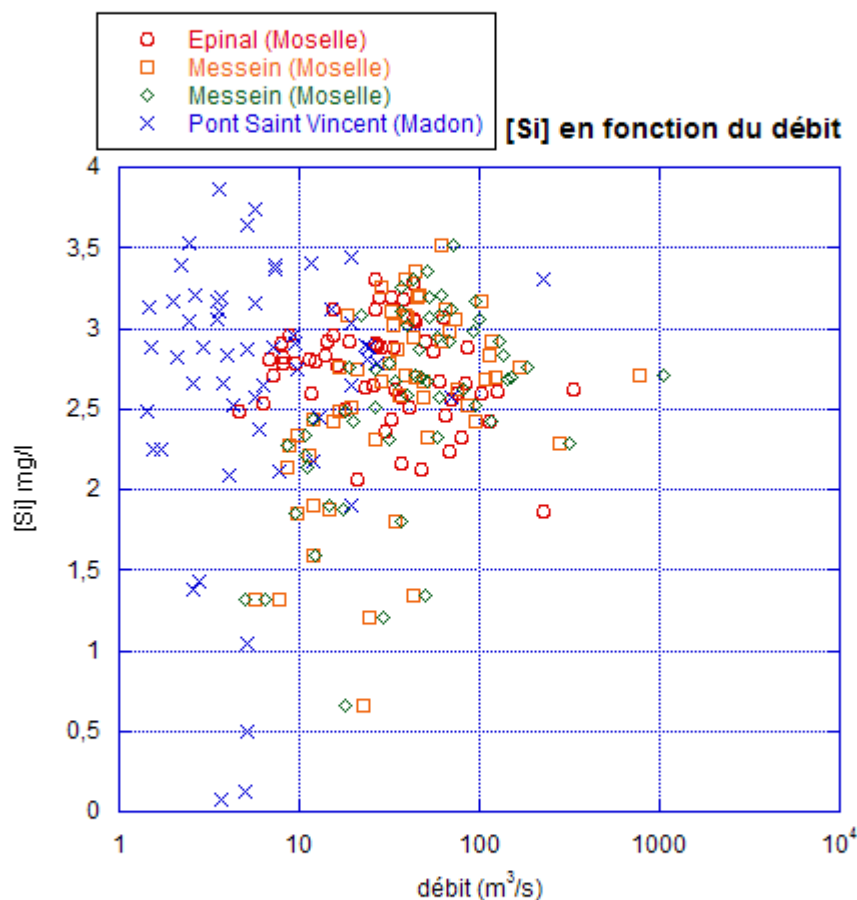


Figure 70: Concentration en Si en fonction du débit

Comme l'aluminium, le silicium dissous dans l'eau présente un comportement particulier. La concentration en silicium dans l'eau semble en effet indépendante des variations de débit comme le montre le figure 70. Même les pics de crue ne semblent pas l'affecter. De plus les variations de concentration en Si ne sont pas du tout corrélées à celles observées pour les autres éléments. Cela implique l'existence d'une source particulière avec laquelle l'eau est en équilibre.

La concentration en silicium dans l'eau de la Moselle est proche de celle de l'eau du Madon et leurs variations sont synchrones à quelques exceptions près comme celle du mois de juillet

2006 où les variations se sont faites en sens opposé entre les concentrations de la Moselle sur le plateau Lorrain, et celles du Madon. Dans l'ensemble les concentrations mesurées à la sortie des Vosges sont très proches de celles mesurées pour le plateau lorrain mais sont beaucoup plus régulières. La concentration en Si dissous semble donc indépendante de la géologie.

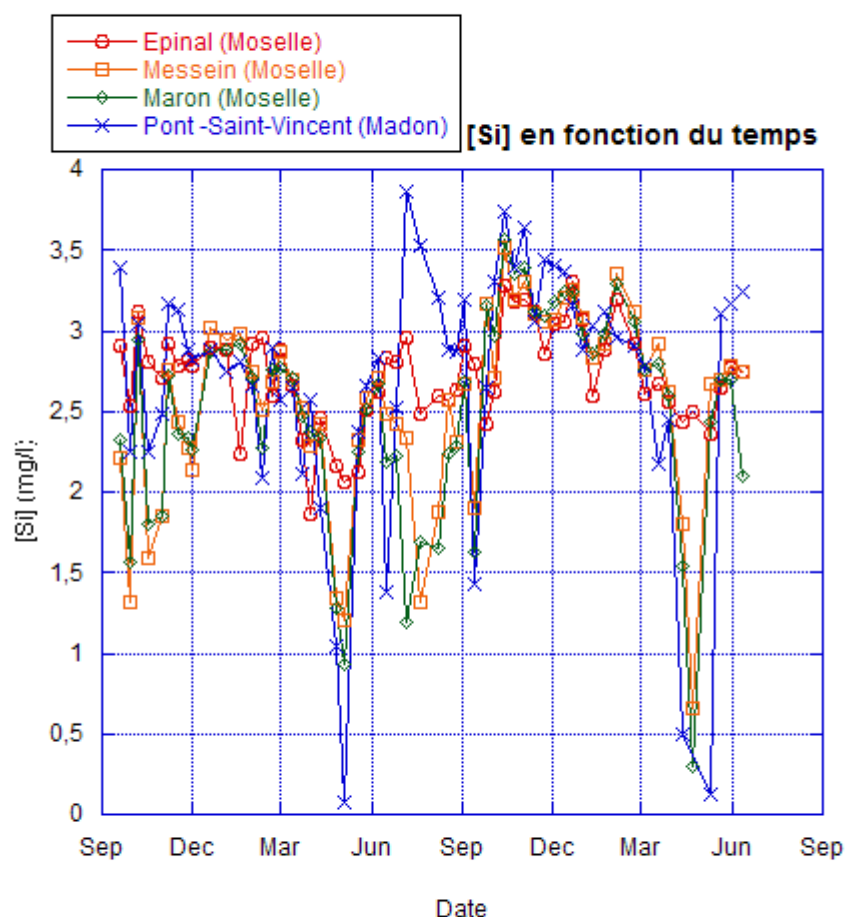


Figure 71: Variations de la concentration en Si dans l'eau de la rivière en fonction du temps

On peut cependant remarquer que les variations de concentrations en Si sont cycliques, et que leur période est proche de l'année (figure 71). Les concentrations en Si sont en moyenne plus élevées durant l'automne et l'hiver que pendant le printemps et l'été. Les variations de concentrations sont beaucoup plus irrégulières pour l'eau du plateau lorrain que pour celle des

Vosges. Il s'agit donc d'une source connaissant des variations saisonnières. Le fait que les valeurs moyennes soient extrêmement proches entre les Vosges et le plateau lorrain semble indiquer que la température n'est pas le facteur déterminant. De plus, cela n'expliquerait pas les variations plus importantes sur le plateau lorrain que sur les Vosges puisque l'écart de températures est au contraire plus marqué dans les montagnes.

Le Si n'étant pas utilisé dans les pratiques agricoles, il s'agit vraisemblablement d'une influence naturelle de la végétation. Il pourrait s'agir de silice amorphe, beaucoup plus facile à dissoudre que le quartz, produite par la végétation. En effet, Si est prélevé sous forme dissoute par les racines avec l'eau des sols et, n'étant pas utilisé par la végétation, est rejeté sous forme solide au niveau des feuilles lors de la transpiration. Cette silice étant plus facile à dissoudre, sa quantité disponible pour l'altération contrôlerait la concentration en Si d'ans l'eau. Sa production étant fortement dépendante du type de végétation et de son activité cela expliquerait la plus grande constance des concentrations mesurées à la sortie des Vosges où la végétation est essentiellement composée de conifères, par rapport à celles mesurées sur bassin lorrain où la végétation comprend des arbres à feuilles caduques, des prés et de la culture de maïs, de blé et de colza.

Ce comportement particulier pourrait poser un sérieux problème au modèle de chimie pour lequel l'apport principal de silicium est la dissolution des silicates et joue un rôle dans le calcul de précipitation des minéraux secondaires. On pourrait cependant contourner le problème en considérant que, bien que l'activité de la végétation contrôle les variations saisonnières de la concentration, la source première de la silice reste les minéraux silicatés, et son puits final reste le drainage de l'eau du sol.

3.6.4 Variations saisonnières des concentrations en NO_3

Comme pour Si, les concentrations en NO_3 ne sont pas corrélées avec les variations de débit (figure 72), mais présentent une cyclicité saisonnière. Plusieurs différences séparent cependant les concentrations en NO_3 de celles en Si.

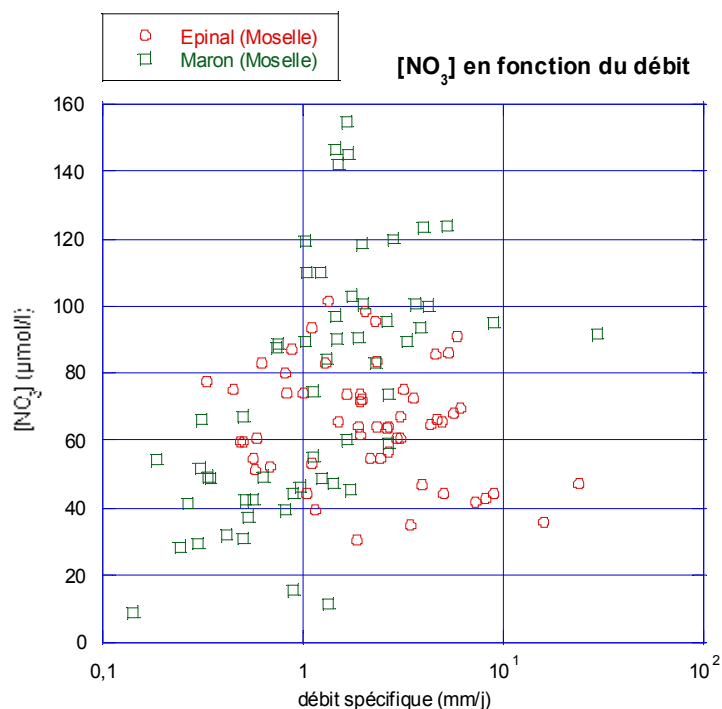


Figure 72: Variations des concentrations en NO_3 dans la Moselle en fonction du débit

Tout d'abord les valeurs moyennes diffèrent d'un point de prélèvement à l'autre. De plus, si la cyclicité des concentrations est visible sur le plateau lorrain, elle n'apparaît pas à la sortie des Vosges. L'azote n'était pas présent dans les roches, il est entièrement apporté par les dépôts atmosphériques, la fixation par les micro-organismes du sol et par les engrais. Les concentrations en azote sont donc essentiellement contrôlées par l'écosystème, et notamment le renouvellement de la végétation. Il n'est donc pas surprenant que ses variations soient liées au cycle saisonnier (figure 73).

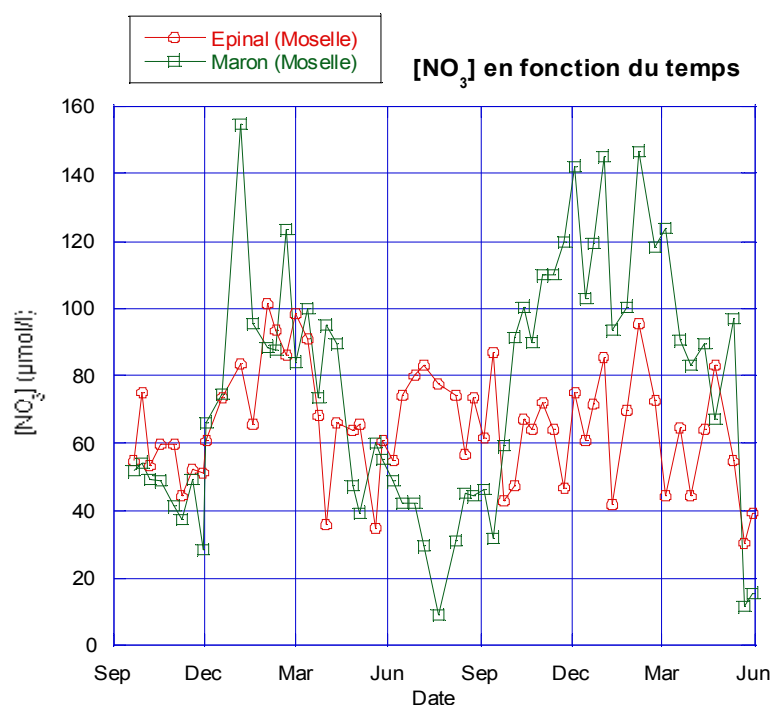


Figure 73: Variation des concentration en NO_3 dans la Moselle au cours du temps

Elles sont minimales au printemps lorsque la végétation consomme de l'azote pour sa croissance et remontent à la fin de l'été et au début de l'automne lorsque la décomposition de la litière vient restituer l'azote au niveau du sol. Le fait que ces variations soient moins visibles pour les Vosges peut s'expliquer par le fait que la végétation y est principalement constituée de résineux ayant un renouvellement du feuillage moindre que les arbres à feuilles caduques, les pâtures et les cultures du plateau lorrain.

3.7 Analyses isotopiques en hydrogène

3.7.1 Notation

La composition isotopique des échantillons en deutérium est donnée en delta pour mille (‰) que l'on notera simplement (δ) par la suite. Le delta est la comparaison des rapports entre isotopes dans l'échantillon et dans le matériel de référence.

$$\delta = 1000 \left(\frac{R_E}{R_{ref}} - 1 \right)$$

R_E et R_{ref} sont les rapports isotopiques dans l'échantillon et dans le matériel de référence δ_0 .

Pour l'hydrogène la référence est le δ_{SMOW} (Standart Mean Ocean Water) : ^1H : 99.9844% ^2D : 0.0156%

3.7.2 Suivi de l'eau à l'aide des analyses isotopiques

Le rapport isotopique Deutérium sur Hydrogène a été mesuré pour chaque échantillon. Les deux isotopes se comportent de façon similaire lors des réactions chimiques et du prélèvement par la végétation, mais se différencient au cours de phénomènes physiques tels que l'évaporation et la condensation. Sous climat continental, la composition isotopique en deutérium des précipitations suit un cycle saisonnier. (Gat et Dansgaard, 1972; Yurtsever 1975).

Ce signal peut se retrouver plus ou moins amorti dans les eaux du sol, des sources et de la rivière (figure 74). Alors que l'amplitude des variations saisonnières est d'environ 80‰ dans les eaux de pluies moyennées sur 2 semaines, elle n'est plus que de l'ordre de 25‰ dans les eaux de drainage et décalée de 2 à 3 semaine par rapport au signal des pluies. L'eau de porosité du sol quand à elle ne varie pratiquement pas et reste à une valeur proche de la moyenne annuelle pondérée des pluies. Enfin, les eaux de sources ont également une composition isotopique très stable (moins de 6‰ d'amplitude dans les variations) et proche de la moyenne annuelle pondérée des pluies. Ces faibles variations dans l'eau de porosité et les

sources sont comparables aux variations dans la composition des eaux de pluies et pourraient donc correspondre à un cycle pluri-annuel et non au cycle saisonnier. Cela signifie que les eaux de drainage ont un temps de résidence de quelques semaines à un mois, tandis que l'eau de porosité et l'eau des nappes ont un temps de résidence supérieur à une année (Brenot 2006).

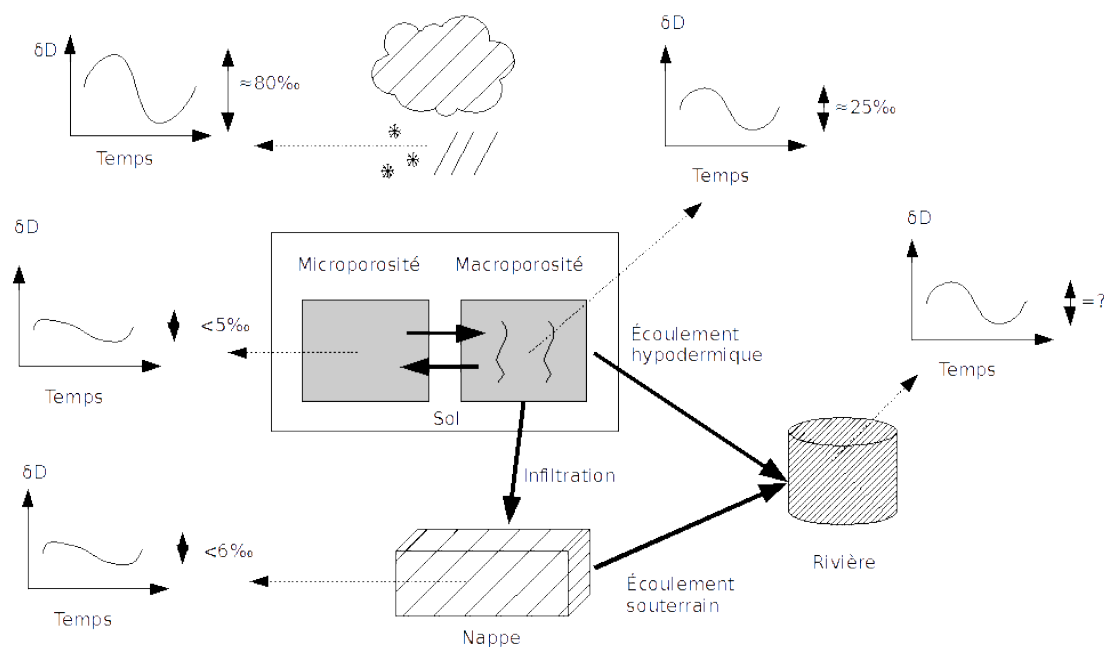


Figure 74: Amortissement du signal saisonnier en D dans les différents réservoir du sol (d'après Brenot 2006)

Les eaux de la rivière sont un mélange entre des eaux de sources dont le rapport isotopique est pratiquement constant, et des eaux de ruissellement ou d'écoulement hypodermique dans les sols. A partir de l'atténuation du signal météorique dans la rivière, il pourrait donc être possible d'estimer les proportions d'eau de source et de sol.

3.7.3 Variations du δD dans les précipitations

La composition isotopique des pluies durant la période d'échantillonnage de la rivière est manquante. On dispose cependant de mesures concernant les années suivantes. Ces mesures ont été réalisées dans des échantillons de pluie collectés à Mirecourt de Juin 2007 à septembre 2009 (figure 75 a).

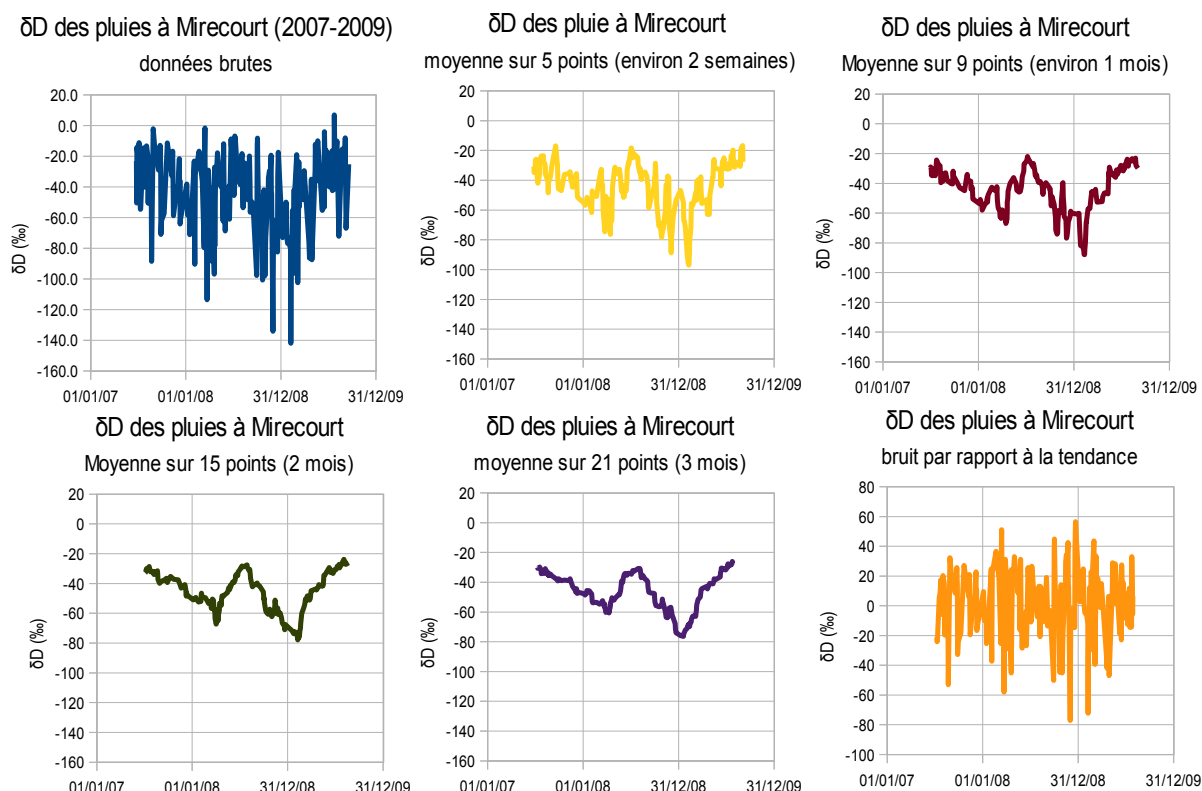


Figure 75: a) Mesures de δD dans les pluies à Mirecourt pour la période 2007-2009.

b), c), d), e) : Filtrage des données de pluies par moyenne mobile sur 5, 9, 15 et 21 points

f) Bruit obtenu par différence entre les données brutes et les données moyennées sur 21 points

S'il est possible d'observer un cycle saisonnier dans les moyennes mensuelles de δD , des mesures plus rapprochées montrent néanmoins des variations rapide de grande amplitude par rapport aux variations annuelles. Ces variations rapides ne dépendent ni des températures, ni des précipitations (figure 75 f). Elles constituent un bruit qui vient perturber le signal saisonnier. Pour les éliminer on peut utiliser un moyenne mobile sur un nombre de points

allant de 5 à 21 (figure 75 b, c, d, e).

Comme on peut le constater, l'amplitude du bruit est nettement supérieure à celle des variations saisonnières et peut les masquer complètement sur de courtes périodes de temps.

Les variations saisonnières de δD dans les précipitations ne sont observables qu'à condition de moyenner celles-ci sur une période de 2 semaines à 1 mois. Cela signifie qu'un événement rapide, une crue ponctuelle, ne correspondra pas à la tendance saisonnière mais uniquement à la composition des précipitations des jours précédents. Les mesures n'étant pas disponible pour les années 2005-2006 et 2006-2007, il ne sera donc possible que d'interpréter les variations plurimensuelles dans la composition isotopique de l'eau, et non les crues.

3.7.4 Mesures de δD dans les eaux de la Moselle et du Madon

3.7.4.1 Comportements comparés des différents sous-bassins

Les mesures de δD diffèrent significativement entre la Moselle et le Madon (tableau 28). La moyenne pondérée par les débit obtenue pour le Madon est d'environ 50‰ tandis que les valeurs obtenues pour la Moselle sont inférieures. Elles atteignent presque -55‰ à la sortie des Vosges et diminuent vers l'aval jusqu'à atteindre -53‰ après la confluence du Madon. L'amplitude des variation est d'environ 20‰ pour la Moselle à la sortie des Vosges et décroît vers l'aval jusqu'à 16‰ à Maron. Le Madon connaît des variations de moins grande amplitude, de l'ordre de 15‰.

Tableau 31: Moyenne et amplitudes des mesures de δD dans la Moselle et le Madon

	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	PSV
Moyennes (‰)	-54.66	-54.14	-53.08	-49.84
<i>Ecart max (‰)</i>	19.01	17.92	16.16	14.31

Comme pour les concentrations, on peut voir dans ces valeurs la transition d'un pôle vosgien plus appauvri et connaissant de plus grandes amplitudes à un pôle plateau lorrain un peu

moins appauvri et plus régulier. Cependant, contrairement à ce qui est constaté pour la chimie, le δD ne connaît pas de variation brutale lors du passage sur les carbonates mais ce fait très progressivement. C'est dû à l'absence fractionnement lors des réactions chimiques.

L'influence des deux pôles sur la teneur en deutérium de la rivière ne se fait que par le débit or les Vosges en fournissent la majeure partie. Alors que la chimie de la rivière traduisait surtout l'influence du plateau lorrain, son δD permet de suivre l'apport en eau des Vosges.

Les variations de δD au cours du temps sont similaires entre la Moselle et le Madon à un décalage vertical près (figure 76).

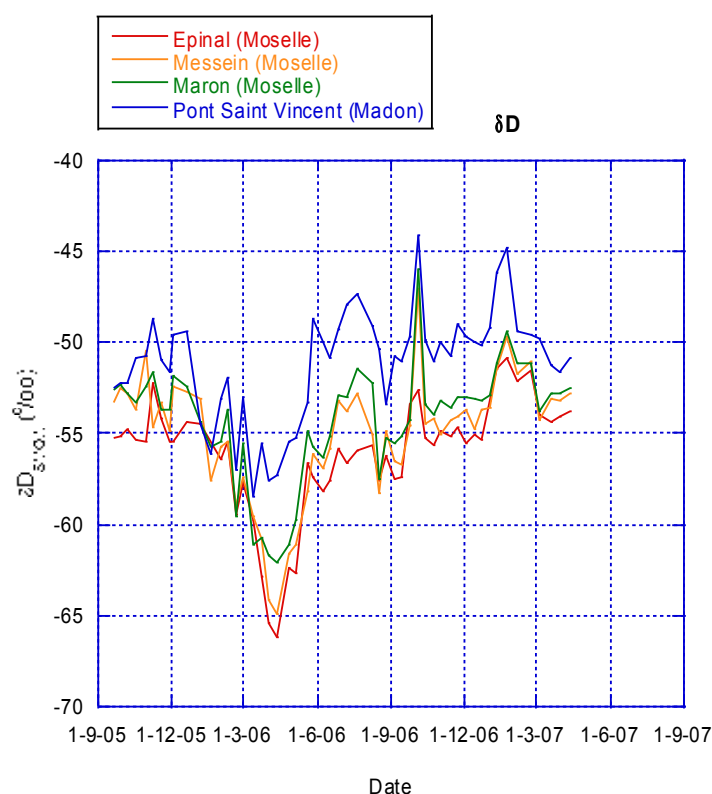


Figure 76: Mesures de δD dans l'eau de la Moselle et du Madon en fonction du temps

Les valeurs de δD de la Moselle présentent cependant un creux très marqué durant le printemps 2006 entre le 1/03 et le 19/05 mais varient peu le reste de l'année. Le Madon au

contraire, présente un creux beaucoup plus large et moins bien délimité de décembre 2005 à Juin 2006. Cela peut s'expliquer par la différence de températures entre les Vosges et le plateau. En effet, ce creux correspond à la fonte des neiges qui s'est fait progressivement durant l'hiver sur le plateau où les températures étaient souvent positives en journée. Au contraire dans les Vosges la fonte s'est faite brusquement, lorsque les températures minimales sont redevenues positive en mars après plusieurs mois de températures négatives.

On peut vérifier la séparation en deux pôles bien distincts, les Vosges et le plateau lorrain, en retirant la contribution des Vosges à l'eau de la Moselle pour ne garder que les apports du plateau Lorrain entre Epinal et Messein selon l'équation :

$$\delta D_{\text{plateau}} = \delta D_{\text{Messein}} \frac{Q_{\text{Messein}}}{Q_{\text{Messein}} - Q_{\text{Epinal}}} - \delta D_{\text{Epinal}} \frac{Q_{\text{Epinal}}}{Q_{\text{Messein}} - Q_{\text{Epinal}}}$$

avec Q les débits en m³/s et δD les rapports isotopiques en ‰

On obtient une valeur de -52 ‰, intermédiaire entre les valeurs de la Moselle et celles du Madon. Cependant, pour plusieurs échantillons, le débit de la rivière était plus important en amont qu'en aval, ce qui signifie que l'eau a rechargé la nappe et que l'équation utilisée n'est pas toujours valable. Si l'on refait le calcul en ne tenant compte que des jours où le débit était plus important en aval qu'en amont, la moyenne annuelle pour le plateau remonte à 46 ‰.

Cette nouvelle valeur est plus élevée que le Madon et tendrait donc à confirmer un fort contraste entre les montagne et le plateau. Néanmoins parmi les mesures ignorées à cause du débit se trouvent de nombreux jours où le δD était faible également sur le Madon. Il est donc possible que l'on surestime cette valeur.

Une manière de trancher la question est de comparer les variations au cours du temps. Les jours de débit inférieur en aval posent toujours problème. Il est possible de les éliminer, mais même ainsi les valeurs calculées présentent des variations brutales due à des apports

important en isotope lourd avec une très faible augmentation de débit. On peut supposer que si ces problèmes posés par le débit sont dûs à des échanges avec la nappe, ceux-ci s'équilibrent sur de plus longues périodes. Cela légitime l'utilisation d'une moyenne mobile sur 9 valeurs pour obtenir une courbe de variations saisonnières. La courbe de $\delta D_{\text{plateau}}$ ainsi obtenue (figure 77) est très proche de celle du Madon ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un contraste entre le plateau et les Vosges et que le Madon est encore une fois représentatif des apports du plateau lorrain à la Moselle.

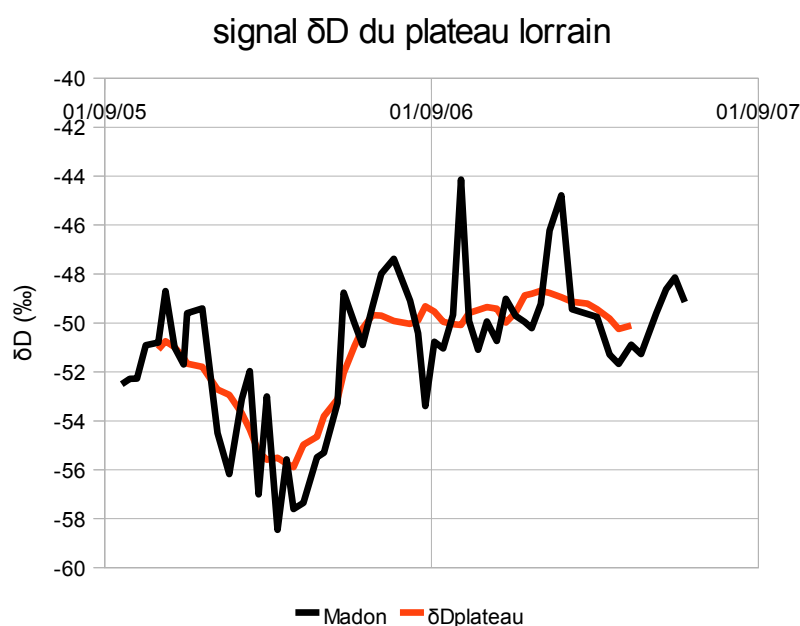


Figure 77: Comparaison entre les valeurs de δD du Madon, et celles calculées pour le plateau lorrain entre Epinal et Messein (moyenne sur 9 valeurs).

Ce contraste entre les montagnes et le plateau à une origine différente du changement de chimie. Il s'agit vraisemblablement d'un contraste climatique et non lithologique. Les températures inférieures des Vosges combinées au plus grand nombre de jours de neige font que les δD mesurés dans les eaux de la Moselle sont en moyenne inférieurs à la composition des pluies mesurée sur le plateau.

3.7.4.2 Importance de la neige dans les cycles saisonniers

Si l'on s'intéresse de plus près aux variations temporelles du δD de la rivière, on constate que les deux années échantillonnées ne sont pas du tout similaires. En effet l'année 2005-2006 présente une oscillation saisonnière comparable à ce qui avait été observé dans les études précédentes (Brenot 2006). Les valeurs sont proches de la moyenne annuelle lors de la période de basses eaux en automne, et au début de l'hiver puis très basses durant la fonte des neiges au printemps et enfin plus haute de juin à septembre. Durant l'année 2006-2007 en revanche, les valeurs restent proches de la moyenne durant tout l'hiver et bien plus élevées que la moyenne au printemps. Si l'on s'en tient à ces deux années on ne retrouve pas de cyclicité saisonnière.

Comme on peut le voir sur la figure 78, il n'y a pas de lien direct entre le débit et les valeurs de δD . Celles-ci peuvent tout aussi bien être très basses, très hautes ou proches de la moyenne lorsque le débit est important. Cependant les écarts importants par rapport à la moyenne correspondent systématiquement à des périodes de haut débit. Cela peut s'expliquer par le fait que la composition isotopique de l'eau des sources varie très peu au cours de l'année. En période de basses eaux, le débit est assuré par les sources et est donc proche de la moyenne des pluies. En période de haut régime hydrique les eaux de ruissellement et de sols, dont les compositions sont liées à celle des précipitations, contribuent à la majeure partie du débit et créent les variations observées. En tenant compte de cette différence de comportement entre les sources et le ruissellement, on s'attendrait donc à obtenir des valeurs moyennes lorsque le débit est faible et des valeurs proches des oscillations saisonnières de la pluie lorsque le débit est important. Cela n'est cependant pas le cas : les débits des deux années sont élevés au printemps, mais les variations de δD dans l'eau sont pratiquement opposées. Quel est donc le phénomène qui contrôle réellement ces variations?

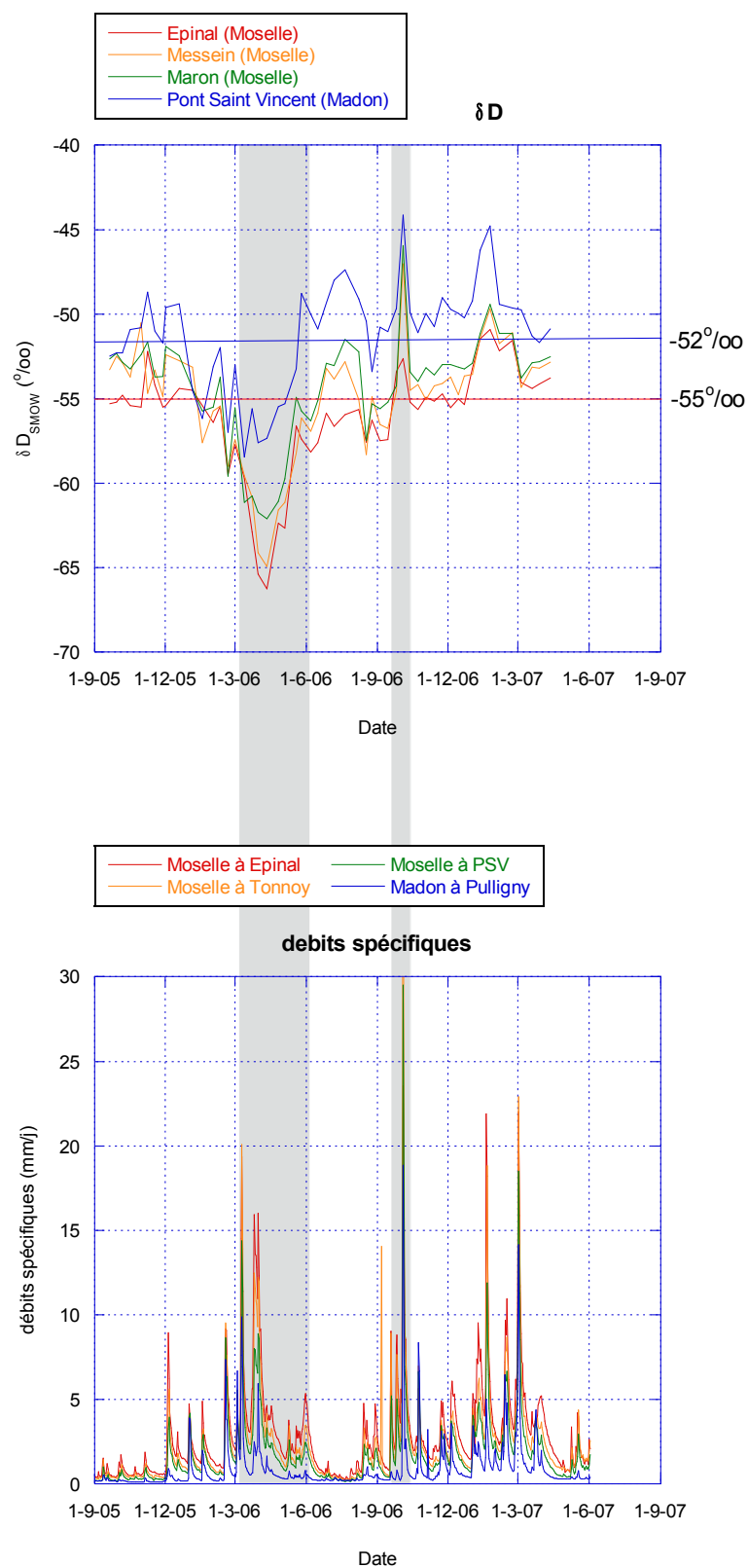


Figure 78: Variations du δD au cours du temps comparé au débits spécifiques

Si l'on s'intéresse aux climats des deux années (figure 79), on peut constater que les précipitations sont comparables. Les précipitations de septembre et octobre 2006 ont été nettement supérieures à celles de septembre et octobre 2005, mais ont été contrebalancées par des débits plus importants en 2006, et n'ont à priori plus d'effet important pour la fin de l'hiver. En revanche les températures des deux années sont très différentes.

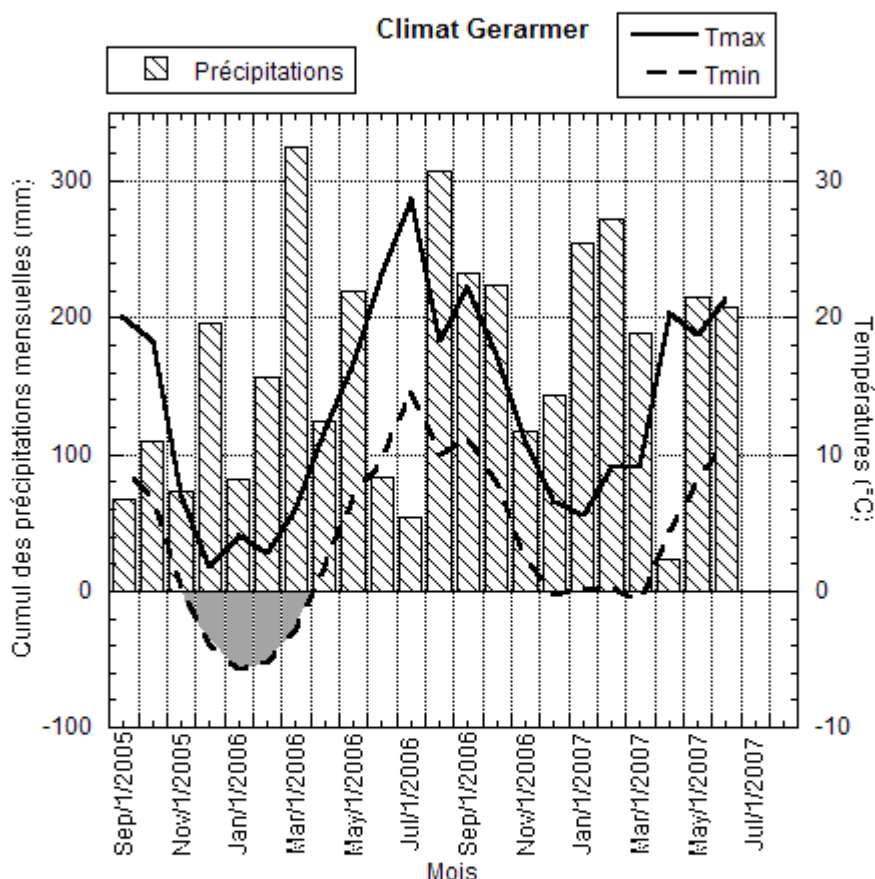


Figure 79: Précipitation et températures minimales et maximales mensuelles à Gérardmer (Vosges) sur la période d'échantillonnage

Les température de l'hiver 2006-2007 ont en effet été 5°C supérieure en moyenne à celles de l'hiver 2005-2006. Cette augmentation de température suffirait à expliquer que les valeurs mesurées soient plus élevées. Cependant cette hausse des température reste bien inférieure à l'écart annuel et ne permet pas à elle seule de justifier un tel renversement de la tendance saisonnière d'une année à l'autre. En revanche cette hausse des température a été déterminante

dans la quantité de neige tombée. En effet alors qu'en 2005-2006 les températures minimales ont été en dessous de 0°C durant les trois mois d'hiver et ne sont vraiment redevenues positives qu'en mars, les températures minimales de l'hiver 2006-2007 sont restées autour, voire légèrement supérieures à 0°C et les mois de décembre et janvier n'ont comporté aucun jour de sol enneigé. Or la neige est appauvrie en isotope lourd par rapport à l'eau de pluie : -79‰ en moyenne d'après les mesures d'Agnès Brenot (Brenot 2006) où les échantillons d'eau et de neige sont différenciés.

Pour expliquer la différence entre les deux années, on peut imaginer les mécanismes suivants. De décembre 2005 à février 2006, une grande quantité d'eau a été stockée sous forme de glace ou d'eau liquide dans les sols dans les Vosges. Ces eaux correspondent à la fois à la période de l'année où le δD est le plus bas dans les pluies et à celle de la neige dont le δD moyen est inférieur à celui de l'eau liquide. Début mars, les températures remontent et la pluie accélère la fonte de la glace. Les sols sont saturés et une importante masse d'eau portant une signature isotopique hivernale est envoyée à la rivière. Cela crée un creux important déphasé de plusieurs mois avec les précipitations. De décembre 2006 à janvier 2007 au contraire les températures restent douces et l'eau de pluie porte une signature anormalement élevée en deutérium et est éliminée progressivement. L'absence de précipitation appauvries en hiver et les précipitations importantes du printemps font que les sols ne peuvent plus compenser la hausse saisonnière du δD des pluies.

3.7.4.3 Variations de δD dans la rivière et temps de résidence de l'eau dans les sols.

Ces phénomènes ont plusieurs conséquences. Tout d'abord, pour les Vosges, le déphasage de la rivière par rapport au signal saisonnier est plus dû au fait que l'eau est stockée pendant plusieurs semaines sous forme de glace qu'à un réel temps de transfert à travers le sol. Ensuite l'amplitude du signal est extrêmement sensible à des phénomènes météorologiques et ne

dépend pas seulement d'un amortissement par le sol. Ce fonctionnement permet également d'expliquer la plus grande amplitude des variations saisonnières de δD dans les rivières des Vosges, où le volume des précipitations sous forme de neige est plus important que sur le plateau lorrain.

En l'absence de données de composition des pluies il est difficile d'interpréter les variations rapides du δD dans la rivière même si l'on peut supposer que lors d'un pic de crue comme celui du 4/10/2006 le pic de δD correspondant est à la valeur moyenne des pluies durant les derniers jours. En revanche on peut comparer l'amplitude des variations saisonnières dans la rivière à l'amplitude des variations des pluies. Comme on l'a vu précédemment, c'est la fonte des neiges qui semble être à l'origine des variations plurimensuelles les plus importantes pour les Vosges qui devront donc être traitées différemment.

Pour le Madon et la Moselle entre Epinal et Messein en 2006 en revanche le phénomène est moins marqué et les variations δD dans la rivière sont en phase avec la tendance saisonnière obtenue les autres années. On compare l'amplitude des variations moyennées sur différentes durées pour s'affranchir des pics de crue et vérifier que la n'affecte pas le phénomène.

Tableau 32: Amplitudes des variations de δD dans la pluie et la rivière

Moyenne sur	2 semaines	1 mois	2 mois	3 mois
Amplitude dans la rivière (‰)	14	10	9	7
Amplitude dans les pluies (‰)	80	66	54	50
Ratio d'amortissement (%)	18	16	17	14

Une fois filtré les variations rapides, les variations à la rivière ne représentent qu'environ 16% de celles de la pluie (tableau 32). C'est à dire que seul l'eau de la rivière se comporte comme si 16% venait de la pluie des dernières semaines tandis que le reste a un temps de résidence au moins annuel et ne varie pas. Ce mélange peut se faire entre de l'eau de porosité et l'eau de facturation dans la sol, et entre l'eau du sol et l'eau des nappes. Dans l'ensemble cependant cela signifie que l'eau a un temps de résidence moyen très long dans le système et que, en

dehors des crues, l'eau de pluie mobilise de l'eau déjà présente dans le sol et dans les nappes. Les études précédentes ont montré que l'eau recueillie toutes les 2 semaines par des drains présentait des variations d'environ 25‰ d'amplitude décalée de 1 à 2 semaines (Brenot 2006) ce qui signifie que la majeure partie de l'atténuation du signal se fait dans le sol. Cela laisse cependant encore une différence importante avec la rivière où l'amplitude du signal est encore divisée par 2. En pratique une partie de cet amortissement se fait encore dans le sol durant la percolation vers la nappe, par échange entre l'eau circulant dans le sol et celle retenue par capillarité. On peut cependant considérer que dans l'optique d'un modèle à échelle intermédiaire pour le Madon, environ 50 à 60% de l'eau en moyenne saisonnière vient du sol. Le reste est fourni par les différentes sources.

Les choses se passent un peu différemment pour la Moselle à Epinal. Le grand creux plurimensuel du printemps 2006 semble contrôlé par la fonte des neiges et non par les échanges avec l'eau du sol. L'eau de la rivière au printemps est un mélange entre l'eau des précipitations hivernales et celle des précipitations du début du printemps. Or, d'après les données des autres années, le δD moyen des précipitations de la fin du mois de mars et du début avril est très proche du δD moyen annuel. Cela rend la contribution moyenne des pluies du début du printemps indistinguishable des eaux de sources. On peut donc en première approximation attribuer l'intégralité de l'écart à moyenne au printemps à l'apport des eaux hivernales. Le fait que les écarts dus aux pics de débits sont très peu marqués et inférieurs en amplitude à la variation plurimensuelle vient étayer cette approximation. L'écart maximal à la moyenne annuelle est de 12‰ seulement alors qu'il est de plus de 25‰ pour une moyenne de deux semaines dans les pluies. Ce qui signifie que même au minimum de δD , le neige ne peut expliquer que 45% du débit.

Deux phénomènes se superposent pour déterminer la largeur du pic de δD : le temps de fonte

des neiges et le transfert à travers les sols. On peut les différencier en comparant les valeurs de δD aux débit autour du point de δD le plus bas. Les deux courbes sont en effet pratiquement symétriques pendant l'augmentation du débit, ce qui confirme qu'il s'agit bien la fonte des neiges. Le minimum de δD n'intervient cependant que lors du prélèvement suivant celui du pic de débit et reste élevé encore deux semaines avant de diminuer. Cela ne peut correspondre qu'au transfert de l'eau de fonte des neige à travers le sol la fonte proprement dite s'étant terminée lors du pic de débit.

En cumul depuis le début du mois de mars, le volume d'eau équivalent à l'écart de δD par rapport à la moyenne ne représente que 60% des précipitations hivernales. L'eau manquante s'infiltre vraisemblablement dans la nappe et contribue à la moyenne annuelle des sources. L'incertitude est cependant très importante dans ce calcul suite au manque de données de dD pour les précipitations correspondantes dans les Vosges. Si l'on veut estimer le temps de transfert, 70% de l'eau de neige est passée au moment du pic de débit, 92% dans le mois suivant et les 8% encore un mois plus tard bien que cela revienne à distinguer des apports de pluie et des variations de composition des sources. Cela correspondrait à un temps caractéristique de 1 mois.

3.7.5 Comparaison des résultats chimiques et isotopiques.

Les résultats de chimie ont déjà permis de distinguer les différents blocs chimiques selon lesquels devrait se décomposer le modèle sur le bassin. Le deutérium permet de séparer les différentes contributions climatiques. Il se trouve que sur le bassin amont de la Moselle les deux se recoupent. Au pôle chimique cristallin des Vosges correspond un δD moyen annuel plus faible ($\approx -55\text{‰}$) et des variations saisonnières plus marquées les années où les températures permettent des chutes de neige importantes. Au pôle carbonates et évaporites du plateau correspond un δD moyen annuel un peu plus élevé ($\approx -50\text{‰}$) dont les variations saisonnières sont moins marquées.

En ce qui concerne les résultats saisonniers. Si l'on considère que les concentrations dans l'eau des neiges sont faibles devant celles de la rivière et que la fonte des neiges ne fait que diluer de l'eau de source dont la composition est celle de la Moselle à l'étiage, on obtient des concentrations nettement supérieures à celles mesurées. Cela tendrait à confirmer l'existence d'un réservoir supérieur plus riche que l'eau de pluie qui vient s'y mélanger et justifierait un modèle à deux couches. Néanmoins les concentrations lors du pic de crue sont inférieures aux concentrations minimales limites interpolées ($X_{\min}$). Une explication possible serait que l'eau de fonte des neiges dilue ce réservoir supérieur. Cependant si l'on considère que toute l'eau attribuée à la neige par le calcul isotopique est pure par rapports à celle des deux réservoirs la dilution serait trop importante. On atteint là les limites de précision des calculs de δD en l'absence de données de pluies et d'un bilan d'eau, mais aussi sans doute les limites du modèle simple à deux couches de compositions à l'équilibre.

3.8 Conclusion chimie

Le but de cette étude géochimique était double : créer un jeu de données régulier permettant de tester un modèle à l'échelle du bassin amont de la Moselle, et aider à la création d'un tel modèle en étudiant les paramètres fondamentaux contrôlant la composition chimique de la rivière.

Le premier objectif a été largement atteint, puisque l'on dispose maintenant d'un jeu de données s'étalant sur une période d'un an et demi comprenant des mesures de concentrations en ions majeurs, valeurs de pH et composition isotopique de l'eau en deutérium à un intervalle moyen de 2 semaines, pour les deux principaux pôles chimiques du bassin supérieur de la Moselle ainsi que pour le bassin entier. Ces mesures viennent confirmer et compléter les observations des travaux précédents sur le bassin.

Cette étude chimique a de plus mis en évidence un certain nombre de paramètres à prendre en compte pour construire un modèle à cette échelle, même si cette dernière étape n'a pas été atteinte. On a ainsi confirmé que les deux pôles chimiques principaux étaient d'une part les granites des Vosges et d'autre part les carbonates du plateau lorrain, et que toutes les concentrations de la Moselle pouvaient être obtenues par un mélange entre une eau de composition proche de la Moselle et à Epinal et une eau de composition proche de celle du Madon. L'étude des flux élémentaires exportés par les rivières a également mis en évidence les échanges entre la rivière et les nappes alluviales ainsi que l'importance des évaporites sur la composition en magnésium et en calcium des rivières sur le plateau lorrain. On dispose également de valeurs théoriques de vitesse d'érosion chimique contre lesquelles comparer les prédictions du modèle pour les carbonates. L'étude des variations saisonnières des concentrations a permis de construire, au moins pour la partie en amont d'Epinal, un modèle hydro-chimique à deux couches, une superficielle et une profonde, de concentrations et de

débit maximal connus. Le plateau lorrain, plus complexe, nécessitera plusieurs modèles de ce type ayant des concentrations et des débits différents. Enfin, l'étude de la composition isotopique de l'eau a permis d'estimer l'apport de la débacle des neiges au printemps dans la rivière ayant un effet de dilution du point de vue du modèle chimique.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Cette étude a exploré la possibilité de passer d'un modèle à l'échelle des petits bassins à celle d'un bassin versant intermédiaire, le bassin amont de la Moselle, en menant en parallèle deux démarches complémentaires.

La première approche partait d'un couple de modèles existant : le couple ASPECTS/WiTCh, développé pour reproduire les concentrations observées sur un petit bassin versant des Vosges. Ce modèle arrivait à reproduire la croissance de la végétation et les concentrations saisonnières de plusieurs éléments majeurs observées dans les eaux du sol. L'objectif, était de l'utiliser sur d'autres bassins versants et de parvenir à lui faire reproduire les concentrations mesurées dans les ruisseaux. Il serait ensuite possible de l'utiliser pour calculer les concentrations dans les ruisseaux de bassins élémentaires que l'on pourrait additionner pour obtenir une concentration à plus grande échelle. Le défaut de cette approche était qu'en passant à plus grande échelle, de nouveaux phénomènes devaient être pris en compte notamment les transferts d'eau d'un bassin élémentaire à la rivière et les échanges avec des nappes plus profondes. Cela soulevait de nombreuses questions sur le fonctionnement global du bassin à l'échelle intermédiaire.

C'est pour répondre à ces questions que la seconde approche est apparue. Elle consistait à partir cette fois, non pas de petits bassins élémentaires, mais du bassin amont complet. L'idée était de proposer un modèle théorique de fonctionnement hydrologique et chimique global pour le bassin amont de la Moselle dans lequel il serait possible de regrouper et d'intégrer les petits bassins élémentaires. L'autre besoin auquel répondait cette approche était celui de disposer d'un jeu de données très régulier sur la zone contre lequel comparer les résultats d'un modèle global si l'on parvenait à le constituer.

La première approche de modélisation numérique a abouti à des résultats mitigés. Il a certes été possible de reproduire des concentrations annuelles mesurées dans deux petits bassins versant aux comportements hydrologiques et chimiques très contrastés. Cependant, il n'a été possible de reproduire les variations saisonnières observées dans les ruisseaux correspondants que sur un des deux sites. Ce résultat est déjà une avancée significative du point de vue de la modélisation, mais ne suffit pas en l'état à permettre de généraliser l'application de ce modèle à d'autres petits bassins du même type en régime transitoire. Cette modélisation a néanmoins mis en évidence la nécessité d'intégrer un rétro-contrôle de la chimie du sol, notamment de la dissolution des silicates sur les cycles de l'écosystème. Une solution possible pour pouvoir porter le couple ASPECTS/WiTCh aisément à n'importe quel autre petit bassin monolithologie serait de complètement fusionner les deux modèles et de résoudre simultanément la croissance de la végétation et l'altération des minéraux du sol. Cela risque cependant d'aggraver d'autres défauts du modèle, notamment le temps de calcul nécessaire, et l'instabilité des résultats obtenus. Une autre approche serait donc peut-être de simplifier le modèle de végétation et de sol en renonçant à produire des résultats très précis sur un petit bassin individuel. Cette perte de précision au niveau local serait compensée par un plus grand nombre de calculs possibles sur des sites voisins dont, en passant à l'échelle supérieure les particularités sont annulées ou diminuées par celles des autres. Pour passer à l'étape suivante : la mise en relation de ces nombreux petits modèles approximés, il faut alors se tourner vers les résultats des mesures de chimie sur le bassin entier.

Les mesures effectuées dans l'eau de la Moselle et du Madon avec un pas de temps de deux semaines permettent en effet de dégager un comportement global pour le bassin qui n'apparaît pas à l'échelle des petits bassins. Les relations entre le débit de la rivière et sa composition chimique témoignent d'un fonctionnement global décomposable en quelques pôles chimiques

liés à la lithologie, mais aussi en couches profondes et superficielles dont les contributions relatives varient. Les données de concentrations dans ces couches pourraient être directement utilisées dans un modèle chimique simple. Un autre apport des mesures concerne les éléments dont le comportement se distingue des autres. La façon dont l'aluminium est modélisé à l'heure actuelle n'est en effet pas compatible avec les observations. Il serait donc important de prévoir son immobilisation dans les calculs de flux du modèle de chimie, dès que le pH de l'eau dépasse un seuil critique. Le comportement de la silice dans le modèle devra également être revu à la lumière des mesures effectuées. Il serait par exemple intéressant d'inclure la silice amorphe dans le minéraux des premières couches de sol. Le comportement particulier de l'azote rejoint les conclusions de la partie modélisation sur la nécessité de sa prise en compte dans la chimie et le besoin d'avoir un rétro-contrôle de la chimie du sol sur celle de l'écosystème.

Passer du modèle à l'échelle de petits bassins à un bassin d'échelle intermédiaire comme celui de la Moselle amont, va donc encore nécessiter un certain travail. Cette possibilité n'est cependant pas hors de portée. La prochaine étape dans cette direction serait de simplifier le modèle de sol et de végétation. Cela commence par l'utilisation d'un sol homogène ne comportant qu'une ou deux couche différentes, ce qui n'est pas une trop grande approximation compte tenu des importantes variations latérales que l'on peut rencontrer dans le sols. Si le modèle numérique répond correctement à cette homogénéité des couches de sol, il serait possible de produire rapidement un ensemble de réponses hydrologiques en fonction de l'altitude et de la végétation sur différentes zones telles que les Vosges, le bassin du Madon, la partie carbonatée du bassin de la Moselle entre Epinal et la confluence avec le Madon. Ces résultats hydrologiques seraient ensuite utilisés comme entrée pour un modèle chimique à deux ou trois couches représentant les contributions d'étiage et de crue décrites par l'étude

chimique avec pour concentrations initiales et conditions d'infiltration les valeurs obtenues par les analyses. La composition minérale des couches du modèle chimique correspondrait aux différents pôles chimiques observés : granites, carbonates et évaporites. On pourrait alors comparer les résultats obtenus numériquement aux valeurs mesurées dans la rivière.

Références bibliographiques

Agence de l'eau Rhin-Meuse (2005) Débit caractéristiques pour la période 1971-1990

Angeli N. 2006, *Évolution de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. Analyse rétrospective et effet d'un amendement calco-magnésien. Thèse Université Henri Poincaré Nancy.*

Brenot A. 2006, *Origine de l'eau et des éléments dissous par Traçage isotopique (H, O, S, Mg, Sr) sur le bassin amont de la Moselle. Thèse INPL Nancy*

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. Et Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on line liquid chromatography coupled to ICP-MS : A study of geochemical reference material BR, DR-N, EB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 187-198.

CNRS 2009, <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/cycle/stocksEau.html>

Dadi S. 1991, *Qualité des eaux de la Moselle a la prise d'eau du District de l'agglomération nancéienne Analyse des données pour la période 1973-1988. Thèse INPL Nancy*

DIREN 2008, DIREN Lorraine, Banque HYDRO, www.hydro.eaufrance.fr

DIREN 2008, DIREN Lorraine, Banque ADES, www.ades.eaufrance.fr

Eller J.P. (1961). *Les gneiss de Sainte-Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes. Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.* 19, 160p.

François L., Ghislain M, Otto D., Micheels A., (2006) Late Miocene vegetation reconstruction with the CARAIB model
PALAEO 238 p302-320 Elsevier

Frécaut J., (1972) *Géographie de la Lorraine. Contribution à l'hydrologie et à la dynamique fluviale en milieu tempéré océanique. Thèse de doctorat. Nancy* 840 p.

Gagny C., (1959). *Contribution à l'étude des granites de l'association des crêtes dans le bassin de la haute Mosell. Thèse de doctorat. Paris.* 83 p.

Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. 1999, *Geochemistry of large river suspended sediments : silicates weathering or crustal recycling* *Geochimica* 63 p 4037-4051

Gérard F., Tinsley M., Ulrich Mayer K., (2004), *Preferential Flow Revealed by Hydrologic Modeling Based on Predicted Hydraulic Properties*
Soil Science Society of America Journal 68 p1526-1538 Soil Science Society of America.

Goddéris Y., François L., Probst A., Schott J., Montcoulon D., Labat D., Viville D. 2006, *Modeling weathering processes at the catchment scale : the WiTCh numerical model.*
Geochimica 70 p1128-1147

Gombert (1997) *compte rendu de l'académie des sciences Paris* 324 p17 à 23

Govindaraju K. and Mevelle G. (1987). Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of Rare Earth Elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2, 615-621.

Hameurt J. (1967). Les terrains cristallins et cristallophylliens du versant occidental des Vosges moyennes. *Mém. Serv. Carte Géol. Als-Lorr.* 26, 344 p.

Hubert B., François L., Warnant P. & Strivay D., Stochastic generation of meteorological variables and effects on global models of water and carbon cycles in vegetation and soils. *J. Hydrology*, 212-213, 317-334, 1998. F.I. : 1.444

Jönsson C., Warfvinge P., Sverdrup H., (1995) Application of the SAFE model to the Solling spruce site
Ecological Modelling 83 p85-96 Elsevier

Jung J., (1927) Contribution à la géologie des Vosges Hercyniennes d'Alsace. *Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 2, 481 p.

Kattan Z., (1989) Géochimie et hydrologie des eaux fluviales des bassins versants de la Moselle et de la Mossig. Transports dissous et particuliers, cycles biogéochimiques des éléments. Thèse, UHP Strasbourg.

La Roche (1964). Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. Présentation d'un diagramme destiné à l'étude chimico-minéralogique des massifs granitiques ou granodioritiques. Application aux Vosges cristallines. *Sciences de la Terre (Nancy)*, vol. IX (3), 293-337

Misson L., Rasse D.P., Vincke C., Aubinet M., François L. (2002), Predicting transpiration from forest stands in Belgium for the 21st century.

Agricultural and Forest Meteorology 111 265-282

Perriaux J., (1961) Contribution à la géologie des Vosges gréseuses, *Mém. Ser. Carte géol. Als-Lorr.*, 18, 236 p.

Pohlert T., Huisman J.A., Breuer L., Frede H.-G., (2006) Integration of a detailed biogeochemical model into SWAT for improved nitrogen predictions-Model development sensitivity, and GLUE analysis
Ecological Modelling Elsevier (in press)

Nedeltsheva T. (2005), Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. Thèse Université Henri Poincaré Nancy

Nemry B., François L., Warnant P., Robinet F. & Gérard J.-C., *The seasonality of the CO₂ exchange between the atmosphere and the land biosphere: a study with a global mechanistic vegetation model. J. Geophys. Res.*, 101, 7111-7125, 1996. F.I. : 2.781

Rasse D.P., François L., Aubinet M., Kowalski A.S., Vande Walle I., Laitat E., Gérard JC. (2001), *modeling short-term CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS. Ecological modeling* 141 p35-52

Rasse D.P., (2002) *Nitrogen deposition and atmospheric CO₂ interactions on fine root dynamics in temperate forests : a theoretical model analysis*
Global Change Biology 8 p486-503 Blackwell Science

Roeland C., Godderis Y., Bonnet M.P., Seyler F., (2006) *Modelling transfer of elements from the continent to the ocean at the large watershed scale in a tropical environment*
Elsevier Geochemica et cosmochimica acta vol 70 issue 18, Supplement 1 page A 537

Roelandt C., (2001) *Coupled simulation of potential natural vegetation, terrestrial carbon balance and physical land-surface properties with the ALBIOC model.*
Ecological Modelling 143 p. 191-214

Schaap M. G., Leij F. J. , Van Genuchten M. Th. (2001) *Rosetta : a computer program for estimating soil hydrolic parameters with hierarchical pedotransfer functions*
Journal of Hydrology 251 p163-176

S. Sitch, B. Smith, I. C. Prentice, A. Arneth, A. Bondeau, W. Cramer, J. O. Kaplan, S. Levis, W. Lucht, M. T. Sykes, K. Thonickel, S. Venevsky. (2003) *Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model.*
Global Change Biology 9 p161-185 Blackwell

Souchier B. 1971, *Évolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges).*
Mémoire du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine n°33 Université Louis Pasteur Strasbourg

Strussi J.M. (1995). *Cartographie de sensibilité à l'altération des roches-mère plutoniques des écosystèmes forestiers des Vosges. Projet « Charges critiques », CNRS Nancy.*

Schwalm R., Ek A. R., (2004), *A process-based model of forest ecosystems driven by meteorology* *Ecological Modelling* 179 p 317-348 Elsevier

Tardif H. 1998, *Géochimie des eaux et des sédiments de la Moselle. Mémoire de DEA. INPL Nancy*

Thomas AL., Gégout JC., Landmann G., Dambrine E., King D., (2002) *Relation between ecological conditions and fir decline in a sandstone region of the Vosges mountains (northeastern France)*
Ann. For. Sci 59 p265-273 INRA EDP Science

Viney R., Sivapalan M., Deeley D.. (2000) *A conceptual model of nutrient mobilisation and transport applicable et large catchment scales. N.*
Journal of Hydrology 240 p23-44

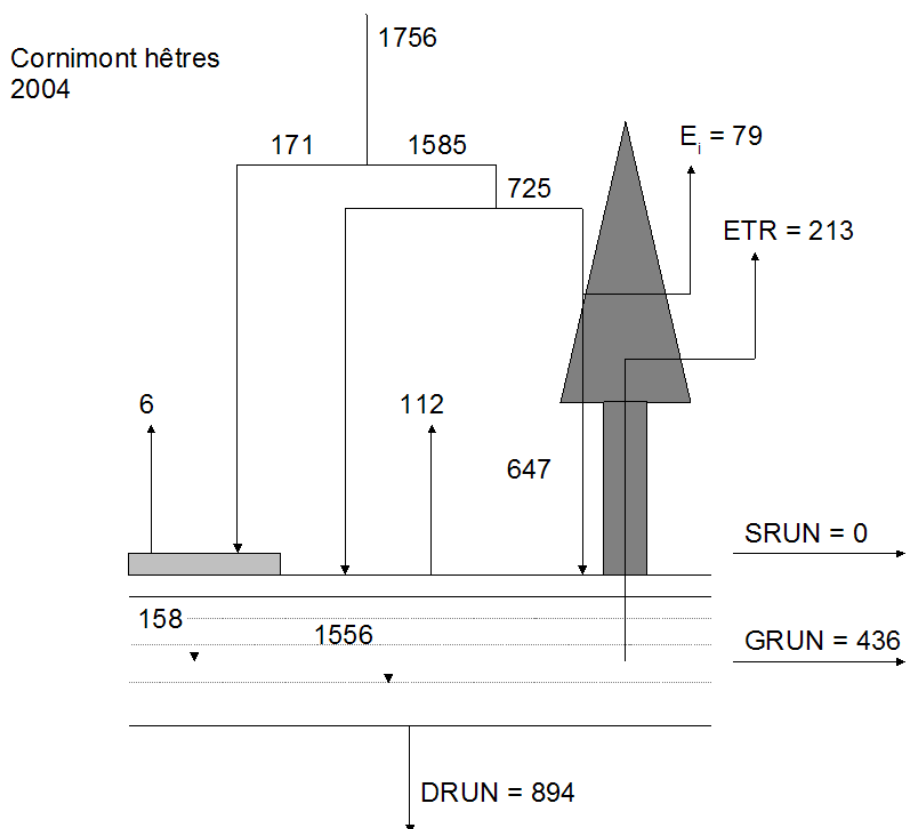
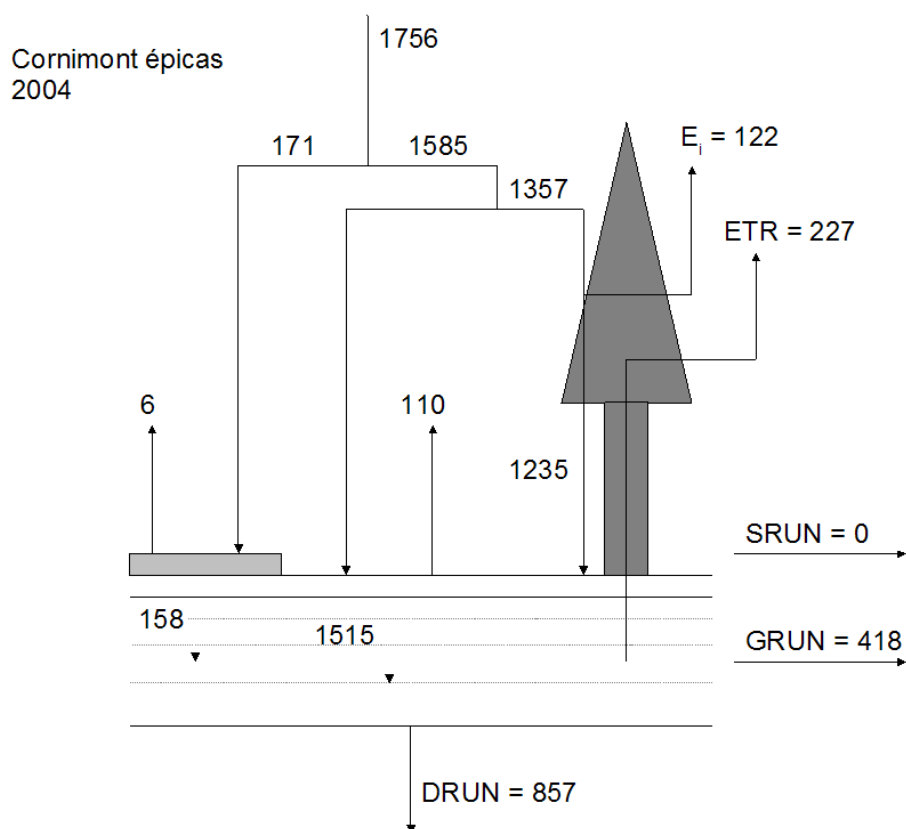
Warnant P., François L., Strivay D., Gérard J.-C., CARAIB: a global model of terrestrial biological productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 255-270, 1994. F.I. : 4.309

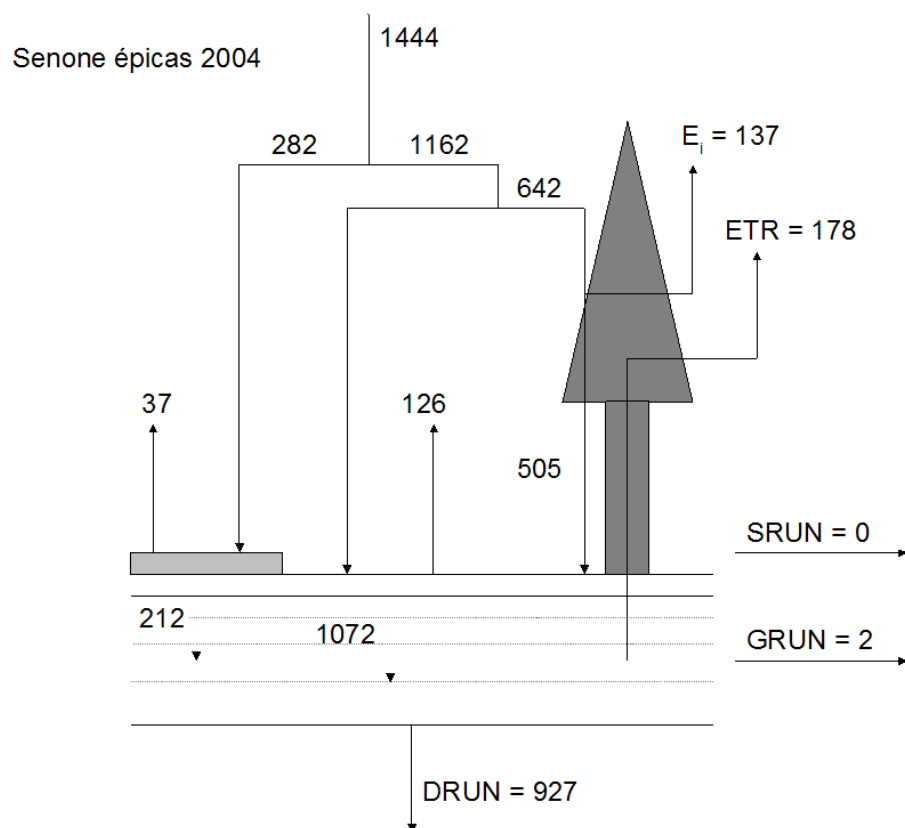
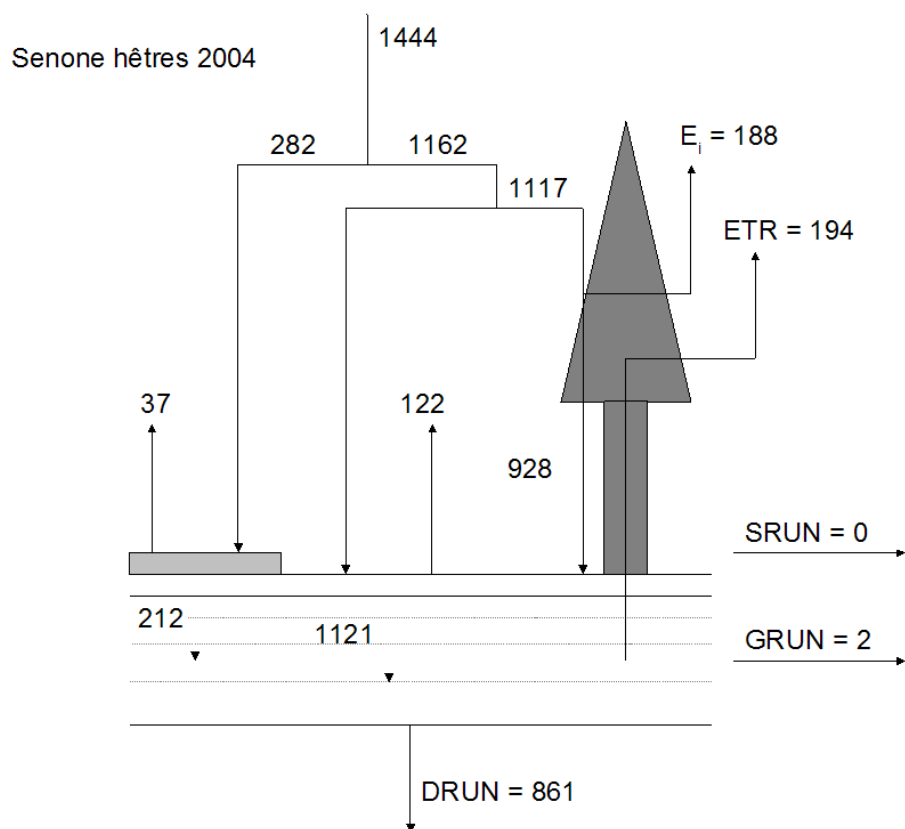
Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik-Le Caz M., Le Cornec F., Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Henin O., De Kersabiec A.M., Mace J., Marin L., Morin N., Petitjean P. and Serrat E. (2001). *A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC)*. *Geostandards Newsletter* 25, 465-474.

ZAM, (2001) Rapport Bibliographique pour la Zone Atelier du Bassin de la Moselle. Hydrologie et Géochimie des Eaux. 236 p.

Annexes

Annexe 1 : bilan hydrologique pour ASPECTS





Annexe 2 : Compositions des minéraux utilisés

pour WiTCh

Primaires

nom	Formule	Composition modèle					
		Ca	Mg	K	Si	Na	Al
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	0	0	2	0	2
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0	0	0	3	1	1
Orthose	KAlSi_3O_8	0	0	1	3	0	1
Quartz	SiO_2	0	0	0	1	0	0
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0	0	1	3	0	3
Biotite	$\text{KMg}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0	1.5	1	3	0	1
Bytownite	$\text{Na}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{2.25}\text{O}_8$ (An 75%)	0.75	0	0	2.25	0.25	1.75

Secondaires

nom	Formule	Composition modèle					
		Ca	Mg	K	Si	Na	Al
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	0	0	2	0	2
Smectite	$\text{K}_{0.20}\text{Na}_{0.20}\text{Ca}_{0.18}\text{Mg}_{0.13}\text{Al}_{12.83}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.89}(\text{Si}_{7.58}\text{Al}_{0.42})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	0.18	0.13	0.2	7.58	0.2	3.25
Illite 1	$\text{K}_{0.44}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{2.38}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{12}\text{H}_2$	0.01	0.02	0.44	3.4	0	2.38
vermiculite HO	$\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.09}\text{Ca}_{0.04}\text{Al}_{12.03}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.08}\text{Si}_{3.5}(\text{OH})_2$	0.04	0.09	0.11	3.5	0	2.03
vermiculite 1	$\text{K}_{0.32}\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.09}\text{Al}_{2.17}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.09	0.17	0.32	3.4	0	2.17
vermiculite 2	$\text{K}_{0.30}\text{Mg}_{0.09}\text{Ca}_{0.05}\text{Al}_{2.20}\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.05	0.09	0.3	3.4	0	2.2
vermiculite 3	$\text{K}_{0.25}\text{Mg}_{0.09}\text{Ca}_{0.04}\text{Al}_{2.23}\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.04	0.09	0.25	3.4	0	2.23
Illite 2	$\text{K}_{0.44}\text{Mg}_{0.11}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{2.16}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{12}\text{H}_2$	0.01	0.11	0.44	3.4	0	2.16

Annexe 3 :

Résultats d'analyses chimiques
et isotopiques

Mesures de pH

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont St Vincent
20/09/05	7.28	7.56	7.72	8.06
29/09/05	7.24	7.75	7.93	8.23
07/10/05	7.17	7.5	7.74	8.11
17/10/05	7.21	7.69	7.74	8.15
31/10/05	7.17	7.62	7.76	8.14
08/11/05	7.12	7.58	7.72	8.08
18/11/05	7.2	7.66	7.84	8.16
28/11/05	7.28	7.67	7.81	8.1
02/12/05	7.27	7.77	7.92	8.2
19/12/05	7.05	7.47	7.7	8.19
05/01/06	6.99	7.42	7.64	8
18/01/06	6.78	7.56	7.98	8.14
01/02/06	7.06	7.55	7.82	8.21
10/02/06	7.09	7.7	7.93	8.25
20/02/06	6.89	7.44	7.63	7.93
01/03/06	6.88	7.61	7.87	8.2
13/03/06	6.99	7.55	7.7	8.16
23/03/06	6.98	7.48	7.84	8.32
31/03/06	6.64	7.07	7.84	8.04
11/04/06	7.03	7.58	7.85	8.32
26/04/06	6.91	7.61	7.88	8.36
04/05/06	7.21	7.99	8.05	8.17
19/05/06	6.82	7.33	7.74	8.14
26/05/06	7.2	7.62	7.86	8.23
07/06/06	7.05	7.52	7.81	8.29
16/06/06	7.25	7.74	7.94	8.29
27/06/06	7.39	7.98	8.14	8.32
07/07/06	7.32	7.95	8.17	8.34
21/07/06	7.59	9.39 (*)	8.38	8.41
08/08/06	7.29	8.1	8.2	8.44
17/08/06	7.16	7.65	8.15	8.35
25/08/06	7.18	7.7	7.9	8.24
04/09/06	7.23	7.67	7.81	8.38
14/09/06	7.36	7.88	8.47	8.43
25/09/06	6.63	7.84	7.92	8.26
04/10/06	6.93	7.55	7.71	7.77
13/10/06	7.02	7.61	7.7	8.24
23/10/06	7.2	7.7	7.83	8.28
02/11/06	7.15	7.72	7.92	8.27
13/11/06	7.01	7.64	7.9	8.24
23/11/06	6.93	7.27	7.75	8.07
04/12/06	7.11	7.76	8	8.25
14/12/06	7.22	7.61	7.9	8.25
22/12/06	7.12	7.71	7.95	8.28
01/01/07	7.04	7.8	7.99	8.2
11/01/07	6.92	7.5	7.8	8.04
24/01/07	6.89	7.55	7.79	8.19
05/02/07	7.08	7.71	7.92	8.25
22/02/07	7.02	7.62	7.93	8.27
05/03/07	6.92	7.6	7.81	8.19
19/03/07	6.87	7.37	7.72	8.1
29/03/07	7.11	7.73	8.12	8.36
12/04/07	7.1	7.13	8.29	8.34
23/04/07	7.28	8.47	8.79	8.14
10/05/07	6.98	7.75	8.07	8.35
21/05/07	6.38 (*)	7.61	7.94	8.25
31/05/07	7.14	7.7	8.06	8.34
12/06/07	7.29	7.87	9.04 (*)	8.3

Mesures de Ca (mg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	8.82	32.78	47.27	167.56
29/09/05	10.85	41.93	61.53	169.60
07/10/05	7.50	27.43	47.38	175.24
17/10/05	9.45	35.65	52.45	180.02
31/10/05	9.71	36.52	53.59	190.23
08/11/05	7.62	28.76	49.23	189.02
18/11/05	8.30	37.60	59.44	180.69
28/11/05	8.84	38.98	64.58	178.97
02/12/05	9.16	43.71	78.70	195.76
19/12/05	6.83	20.05	35.25	149.91
05/01/06	6.84	22.71	40.14	99.24
18/01/06	5.04	26.18	60.23	127.08
01/02/06	6.82	24.55	38.04	125.77
10/02/06	7.37	28.86	52.98	139.44
20/02/06	5.39	15.18	28.84	79.17
01/03/06	6.19	20.11	37.41	116.36
13/03/06	5.6	14.87	26.51	81.1
23/03/06	5.09	15.54	28.99	119.84
31/03/06	3.69	13.73	33.13	81.21
11/04/06	6.00	17.43	38.87	117.64
26/04/06	5.34	18.07	31.66	128.22
04/05/06	6.40	23.64	37.20	130.95
19/05/06	5.08	19.87	40.92	126.02
26/05/06	6.31	21.87	35.86	138.06
07/06/06	5.79	19.03	31.43	133.83
16/06/06	7.05	28.66	39.10	125.53
27/06/06	8.073	40.173	63.338	154.997
07/07/06	9.303	39.313	49.489	167.567
21/07/06	9.514	43.409	60.855	161.654
08/08/06	7.623	26.503	43.727	174.206
17/08/06	5.842	17.819	32.909	181.964
25/08/06	6.573	19.880	29.705	143.159
04/09/06	6.06	17.43	25.13	138.07
14/09/06	7.65	27.16	36.72	160.87
25/09/06	4.18	27.96	33.08	163.73
04/10/06	4.17	18.93	27.43	41.80
13/10/06	5.62	19.72	33.85	121.45
23/10/06	5.95	21.79	47.11	146.53
02/11/06	6.15	25.44	42.59	131.25
13/11/06	5.94	24.68	43.81	149.29
23/11/06	4.76	17.92	38.03	97.29
04/12/06	5.68	26.83	51.71	126.62
14/12/06	5.10	19.20	37.62	123.29
22/12/06	6.08	26.66	47.24	138.29
01/01/07	6.20	31.03	60.52	135.34
11/01/07	3.90	13.49	28.78	96.37
24/01/07	4.39	14.45	28.35	102.06
05/02/07	5.90	26.18	46.89	114.27
22/02/07	4.99	19.09	36.87	118.78
05/03/07	4.15	14.40	26.83	84.83
19/03/07	4.88	23.02	45.30	122.21
29/03/07	4.88	19.70	34.61	99.26
12/04/07	5.52	23.51	40.74	123.61
23/04/07	6.66	32.26	47.64	129.72
10/05/07	4.64	19.64	35.95	145.95
21/05/07	5.06	17.55	31.25	144.37
31/05/07	5.43	20.42	33.49	142.54
11/06/07	4.99	21.65	30.37	147.27

Mesures de Mg (mg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	1.69	8.88	11.95	45.83
29/09/05	1.90	11.58	16.68	47.42
07/10/05	1.66	7.09	12.22	51.19
17/10/05	1.86	9.82	13.73	50.59
31/10/05	1.90	10.01	14.47	59.05
08/11/05	1.61	8.04	13.53	57.40
18/11/05	1.80	10.36	16.60	50.54
28/11/05	1.87	10.80	17.94	53.89
02/12/05	1.91	12.15	22.58	60.19
19/12/05	1.53	5.31	8.73	37.24
05/01/06	1.51	5.85	8.66	19.03
18/01/06	1.18	7.72	14.6	32.59
01/02/06	1.6	7.02	10.02	31.65
10/02/06	1.73	8.76	14.4	38.5
20/02/06	1.26	4.1	6.59	15.55
01/03/06	1.51	6.05	9.11	26.54
13/03/06	1.3	3.92	6.13	16.28
23/03/06	1.14	4.04	6.71	27.24
31/03/06	0.79	3.45	7.22	16.84
11/04/06	1.30	4.40	9.44	29.88
26/04/06	1.16	4.73	7.64	32.47
04/05/06	1.38	6.40	9.79	38.52
19/05/06	1.05	4.96	10.57	31.91
26/05/06	1.36	5.88	8.85	33.62
07/06/06	1.27	4.92	7.53	30.01
16/06/06	1.52	7.39	9.96	37.52
27/06/06	1.708	10.900	17.078	46.627
07/07/06	1.852	10.632	12.391	51.582
21/07/06	1.870	11.582	16.401	49.011
08/08/06	1.582	6.382	11.353	56.240
17/08/06	1.226	4.335	8.401	54.557
25/08/06	1.377	5.035	7.510	38.750
04/09/06	1.28	4.37	6.07	39.59
14/09/06	1.55	7.03	9.36	48.96
25/09/06	0.93	7.36	8.44	51.30
04/10/06	0.85	5.01	6.19	8.47
13/10/06	1.23	4.88	7.14	25.82
23/10/06	1.25	5.63	11.47	41.58
02/11/06	1.32	6.43	9.46	31.06
13/11/06	1.33	6.29	10.87	41.52
23/11/06	1.04	4.55	8.55	22.93
04/12/06	1.25	6.99	11.49	28.67
14/12/06	1.16	4.99	8.36	29.83
22/12/06	1.34	6.78	11.15	35.47
01/01/07	1.37	8.05	14.55	35.50
11/01/07	0.87	3.33	5.78	16.96
24/01/07	1.00	3.57	5.74	20.64
05/02/07	1.26	6.62	10.64	27.27
22/02/07	1.11	4.98	8.27	28.11
05/03/07	0.92	3.52	5.54	15.29
19/03/07	1.06	6.35	11.40	32.27
29/03/07	1.08	4.96	7.72	22.75
12/04/07	1.21	6.46	10.42	35.28
23/04/07	1.41	8.73	12.66	45.15
10/05/07	1.02	5.13	10.08	52.56
21/05/07	1.12	4.57	8.23	45.78
31/05/07	1.19	5.31	8.57	45.70
11/06/07	1.13	5.74	7.57	51.10

Mesures de Na (mg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	13.61	18.47	22.90	61.25
29/09/05	16.27	21.05	24.00	36.85
07/10/05	11.49	15.91	19.31	33.20
17/10/05	15.30	18.97	22.45	41.13
31/10/05	15.50	20.67	22.37	37.30
08/11/05	11.58	16.45	19.18	36.90
18/11/05	14.56	19.81	22.68	34.77
28/11/05	18.03	21.66	24.42	33.94
02/12/05	21.90	25.48	26.88	36.21
19/12/05	14.50	13.98	14.98	21.05
05/01/06	11.84	15.77	16.02	14.55
18/01/06	16.05	21.19	22.35	25.7
01/02/06	14.01	17.9	18.81	21.2
10/02/06	19.23	20.27	21	25.59
20/02/06	10.89	12.27	12.46	11.34
01/03/06	20.41	16.68	17.22	22
13/03/06	11.66	12.69	13.25	11.57
23/03/06	9.97	12.51	13.32	17.48
31/03/06	6.26	8.18	8.72	9.09
11/04/06	9.03	9.54	11.23	16.66
26/04/06	8.92	11.19	12.37	18.34
04/05/06	10.35	13.37	14.40	20.85
19/05/06	7.80	12.78	14.35	20.06
26/05/06	10.07	12.13	13.40	23.01
07/06/06	9.20	11.65	12.62	22.19
16/06/06	12.35	15.73	16.38	22.86
27/06/06	14.388	17.932	20.038	25.940
07/07/06	14.936	18.070	20.940	32.359
21/07/06	16.263	20.561	23.507	33.165
08/08/06	12.143	19.718	22.909	32.362
17/08/06	8.417	11.099	15.756	39.804
25/08/06	10.227	13.027	19.576	78.606
04/09/06	10.25	13.29	13.96	28.03
14/09/06	13.91	18.01	18.49	27.14
25/09/06	5.75	13.78	16.57	41.80
04/10/06	4.39	6.49	5.52	4.25
13/10/06	8.70	10.86	11.67	15.70
23/10/06	9.32	11.28	16.85	30.87
02/11/06	9.39	11.69	12.80	16.80
13/11/06	9.89	14.31	15.83	20.87
23/11/06	6.93	7.94	8.69	8.93
04/12/06	9.33	12.37	13.60	15.48
14/12/06	7.97	10.18	10.86	14.48
22/12/06	9.66	12.10	13.15	17.26
01/01/07	9.84	14.43	16.00	18.99
11/01/07	5.51	6.79	7.34	9.45
24/01/07	6.74	8.37	8.98	12.27
05/02/07	8.93	11.61	12.47	14.12
22/02/07	7.54	9.30	10.40	14.32
05/03/07	5.72	6.77	7.47	8.86
19/03/07	8.00	10.85	12.28	16.57
29/03/07	7.80	10.29	10.77	12.16
12/04/07	8.86	11.18	12.84	18.78
23/04/07	10.53	15.37	16.68	23.50
10/05/07	7.27	13.80	16.17	27.65
21/05/07	7.64	10.31	14.87	44.19
31/05/07	8.81	13.30	14.64	23.60
11/06/07	8.32	11.74	14.52	25.21

Mesures de K (mg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	2.36	3.12	3.77	5.76
29/09/05	2.69	3.34	3.99	5.26
07/10/05	2.21	3.02	3.56	5.80
17/10/05	2.52	3.05	3.57	5.11
31/10/05	2.56	3.20	3.65	6.28
08/11/05	1.86	3.03	3.49	6.14
18/11/05	2.33	2.94	3.41	5.91
28/11/05	2.34	3.02	3.68	5.87
02/12/05	2.46	3.16	3.80	5.68
19/12/05	1.52	2.02	2.35	4.34
05/01/06	1.46	1.99	2.32	3.44
18/01/06	1.95	2.8	2.97	3.82
01/02/06	1.94	2.34	2.55	3.25
10/02/06	2.17	2.78	2.84	3.62
20/02/06	1.33	1.74	2.14	3.32
01/03/06	1.82	2.07	2.27	3.07
13/03/06	1.4	1.79	2.04	2.9
23/03/06	1.25	1.67	1.88	3.00
31/03/06	0.93	1.45	1.91	3.01
11/04/06	1.47	1.82	2.03	2.84
26/04/06	1.26	1.68	1.92	2.44
04/05/06	1.53	1.92	2.23	2.66
19/05/06	1.30	2.19	2.65	3.88
26/05/06	1.46	1.90	2.24	3.81
07/06/06	1.27	1.69	2.00	3.46
16/06/06	1.84	2.35	2.57	3.72
27/06/06	2.371	2.891	3.319	4.432
07/07/06	2.459	3.041	3.317	4.700
21/07/06	2.776	3.301	3.979	5.397
08/08/06	2.257	3.084	3.574	5.253
17/08/06	1.411	2.110	2.636	5.728
25/08/06	1.529	1.979	2.412	6.850
04/09/06	1.48	1.82	2.08	6.02
14/09/06	2.10	2.51	2.69	5.61
25/09/06	1.64	2.40	2.50	5.59
04/10/06	1.39	2.90	3.81	5.37
13/10/06	1.51	2.03	2.28	3.47
23/10/06	1.68	2.21	2.62	4.04
02/11/06	1.60	2.12	2.46	3.40
13/11/06	1.80	2.43	2.68	3.49
23/11/06	1.25	1.88	2.48	4.02
04/12/06	1.72	2.06	2.44	3.16
14/12/06	1.34	1.73	2.02	3.19
22/12/06	1.60	2.11	2.26	3.16
01/01/07	1.80	2.31	2.70	4.24
11/01/07	1.01	1.39	1.62	3.20
24/01/07	1.12	1.40	1.64	2.69
05/02/07	1.58	2.03	2.29	2.80
22/02/07	1.26	1.65	1.94	2.71
05/03/07	1.07	1.34	1.61	2.77
19/03/07	1.38	1.90	2.11	2.84
29/03/07	1.26	1.76	1.92	2.54
12/04/07	1.43	1.88	2.05	2.67
23/04/07	1.88	2.37	2.56	3.15
10/05/07	1.33	2.52	2.69	3.88
21/05/07	1.12	1.67	1.88	4.67
31/05/07	1.35	2.09	2.39	4.61
11/06/07	1.41	2.16	2.34	4.58

Mesures de Si (mg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	2.91	2.21	2.33	3.39
29/09/05	2.53	1.32	1.57	2.25
07/10/05	3.12	3.09	2.94	3.05
17/10/05	2.81	1.59	1.80	2.25
31/10/05	2.71	1.85	1.85	2.49
08/11/05	2.92	2.75	2.72	3.17
18/11/05	2.78	2.43	2.36	3.13
28/11/05	2.82	2.28	2.33	2.88
02/12/05	2.79	2.14	2.26	2.82
19/12/05	2.90	3.01	2.87	2.89
05/01/06	2.88	2.94	2.89	2.75
18/01/06	2.24	2.99	2.91	2.8
01/02/06	2.93	2.74	2.71	2.67
10/02/06	2.95	2.51	2.27	2.09
20/02/06	2.60	2.68	2.75	2.89
01/03/06	2.89	2.87	2.77	2.57
13/03/06	2.66	2.7	2.71	2.65
23/03/06	2.33	2.53	2.47	2.11
31/03/06	1.86	2.28	2.37	2.58
11/04/06	2.46	2.43	2.34	1.90
26/04/06	2.16	1.34	1.28	1.05
04/05/06	2.06	1.20	0.93	0.08
19/05/06	2.13	2.32	2.25	2.37
26/05/06	2.52	2.58	2.51	2.66
07/06/06	2.62	2.71	2.67	2.83
16/06/06	2.83	2.48	2.18	1.38
27/06/06	2.804	2.417	2.218	2.524
07/07/06	2.958	2.336	1.187	3.858
21/07/06	2.484	1.314	1.696	3.525
08/08/06	2.593	1.876	1.651	3.207
17/08/06	2.570	2.577	2.232	2.883
25/08/06	2.635	2.311	2.290	2.869
04/09/06	2.91	2.67	2.69	3.20
14/09/06	2.79	1.90	1.63	1.42
25/09/06	2.43	3.17	3.15	2.64
04/10/06	2.62	2.71	2.97	3.30
13/10/06	3.29	3.52	3.57	3.74
23/10/06	3.18	3.20	3.35	3.39
02/11/06	3.20	3.30	3.39	3.64
13/11/06	3.12	3.11	3.12	3.06
23/11/06	2.86	3.06	3.10	3.44
04/12/06	3.04	3.07	3.19	3.40
14/12/06	3.06	3.21	3.24	3.37
22/12/06	3.30	3.26	3.25	3.16
01/01/07	3.07	3.08	2.98	2.89
11/01/07	2.59	2.83	2.86	3.04
24/01/07	2.89	2.92	2.98	3.12
05/02/07	3.20	3.36	3.29	2.96
22/02/07	2.92	3.12	3.06	2.91
05/03/07	2.62	2.75	2.76	2.79
19/03/07	2.67	2.93	2.79	2.18
29/03/07	2.56	2.62	2.60	2.45
12/04/07	2.43	1.81	1.55	0.49
23/04/07	2.49	0.66	0.30	< I.D.
10/05/07	2.36	2.67	2.43	0.12
21/05/07	2.65	2.69	2.69	3.10
31/05/07	2.77	2.79	2.69	3.17
11/06/07	2.74	2.75	2.10	3.24

Mesures de Al (µg/l)

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont Saint Vincent
20/09/05	32.391	12.487	11.028	2.141
29/09/05	23.278	11.977	7.470	1.806
07/10/05	45.713	16.507	12.919	1.850
17/10/05	27.789	13.342	23.853	1.511
31/10/05	51.216	8.009	7.948	1.527
08/11/05	34.148	16.200	11.337	1.441
18/11/05	17.924	9.121	8.928	1.399
28/11/05	17.800	8.795	6.839	1.477
02/12/05	16.878	7.149	5.119	2.312
19/12/05	47.351	38.444	27.066	2.666
05/01/06	46.142	36.563	22.282	8.436
18/01/06	64.224	16.692	11.784	3.911
01/02/06	24.735	22.524	18.838	2.526
10/02/06	25.405	17.769	13.635	2.237
20/02/06	61.542	40.074	35.241	8.638
01/03/06	40.280	27.247	21.552	3.022
13/03/06	63.615	37.761	28.545	7.693
23/03/06	74.20	33.44	28.14	3.99
31/03/06	87.82	31.14	26.05	13.30
11/04/06	37.03	27.90	25.76	3.99
26/04/06	46.75	32.39	52.48	3.46
04/05/06	32.36	50.57	38.54	1.59
19/05/06	70.42	22.88	14.71	2.60
26/05/06	33.07	23.37	19.12	1.81
07/06/06	34.41	27.26	26.72	1.83
16/06/06	24.25	29.33	20.17	1.84
27/06/06	24.980	20.792	15.021	2.088
07/07/06	26.210	20.558	13.551	1.042
21/07/06	39.415	17.153	11.587	1.038
08/08/06	36.615	21.051	8.409	1.600
17/08/06	59.441	35.401	30.412	1.985
25/08/06	33.048	25.508	24.023	1.412
04/09/06	30.676	22.805	23.891	2.999
14/09/06	25.396	27.168	18.301	2.847
25/09/06	130.936	23.577	20.426	5.331
04/10/06	162.556	76.392	59.410	46.729
13/10/06	48.498	28.294	29.939	5.008
23/10/06	52.596	27.097	53.153	3.493
02/11/06	37.734	25.599	19.573	3.406
13/11/06	47.212	16.464	15.408	3.786
23/11/06	67.022	66.905	33.200	14.354
04/12/06	41.911	20.632	18.899	4.652
14/12/06	46.363	27.800	26.378	5.566
22/12/06	33.280	21.799	17.487	3.485
01/01/07	31.120	17.943	14.907	8.663
11/01/07	71.720	51.901	46.273	14.568
24/01/07	152.491	44.048	43.751	7.750
05/02/07	41.415	23.913	21.038	5.487
22/02/07	42.797	38.881	22.779	5.411
05/03/07	62.266	39.918	41.451	12.553
19/03/07	53.355	27.515	24.068	6.919
29/03/07	57.551	27.396	22.991	5.534
12/04/07	25.672	35.286	27.002	3.838
23/04/07	20.077	30.669	26.360	12.052
10/05/07	62.023	16.298	15.351	1.567
21/05/07	22.234	21.637	24.805	5.073
31/05/07	33.805	18.897	17.797	2.455
11/06/07	26.735	23.621	17.472	2.447

Mesures de NO3

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont-Saint-Vincent
20/09/05	3.4	0 (*)	3.22	2.08 (*)
29/09/05	4.64	0 (*)	3.35	1.57 (*)
07/10/05	3.29	0 (*)	3.06	0 (*)
17/10/05	3.7	0 (*)	3.01	0 (*)
31/10/05	3.7	0 (*)	2.55	0 (*)
08/11/05	2.73	0 (*)	2.3	0 (*)
18/11/05	3.24	0 (*)	3.05	0 (*)
28/11/05	3.16	0 (*)	1.77	0 (*)
02/12/05	3.75	0 (*)	4.09	0 (*)
19/12/05	4.56	0 (*)	4.63	0 (*)
05/01/06	5.17	0 (*)	9.59	5.02 (*)
18/01/06	4.08	0 (*)	5.91	0 (*)
01/02/06	6.3	0 (*)	5.48	0 (*)
10/02/06	5.79	0 (*)	5.43	0 (*)
20/02/06	5.32	0 (*)	7.65	4 (*)
01/03/06	6.11	0 (*)	5.2	0 (*)
13/03/06	5.65	0 (*)	6.19	0 (*)
23/03/06	4.22	0 (*)	4.55	0 (*)
31/03/06	2.22	0 (*)	5.88	0 (*)
11/04/06	4.1	0 (*)	5.56	0 (*)
26/04/06	3.93	0 (*)	2.94	0 (*)
04/05/06	4.06	0 (*)	2.44	0 (*)
19/05/06	2.16	0 (*)	3.74	0 (*)
26/05/06	3.76	0 (*)	3.43	0 (*)
07/06/06	3.39	0 (*)	3.02	0 (*)
16/06/06	4.59	0 (*)	2.61	0 (*)
27/06/06	4.96	0 (*)	2.62	0 (*)
07/07/06	5.16	0 (*)	1.82	0 (*)
21/07/06	4.8	0 (*)	0.56	0 (*)
08/08/06	4.6	0 (*)	1.91	0 (*)
17/08/06	3.51	0 (*)	2.82	0 (*)
25/08/06	4.57	0 (*)	2.74	0 (*)
04/09/06	3.81	0 (*)	2.86	0 (*)
14/09/06	5.39	0 (*)	1.97	0 (*)
25/09/06	2.65	0 (*)	3.66	0 (*)
04/10/06	2.93	0 (*)	5.68	0 (*)
13/10/06	4.15	4.63	6.22	22.49
23/10/06	3.98	4.19	5.59	15.72
02/11/06	4.46	4.87	6.81	19.22
13/11/06	3.98	5.53	6.8	16.04
23/11/06	2.89	4.82	7.42	18.18
04/12/06	4.67	4.99	8.82	19.85
14/12/06	3.76	5.03	6.38	18.17
22/12/06	4.45	5.87	7.38	17.42
01/01/07	5.3	6.19	8.99	17.66
11/01/07	2.57	4.15	5.8	15.54
24/01/07	4.3	4.84	6.21	16.77
05/02/07	5.92	6.09	9.08	16.9
22/02/07	4.49	5.99	7.34	17.39
05/03/07	2.76	4.3	7.66	13.55
19/03/07	4.02	5.95	5.59	16.14
29/03/07	2.74	3.66	5.16	13.37
12/04/07	3.99	4	5.54	12.22
23/04/07	5.15	3.5	4.17	7.85
10/05/07	3.4	5.55	6.01	6.07
21/05/07	1.88	0.77	0.72	10.15
31/05/07	2.43	1.12	0.97	14.74

(*) Mesures anormales non utilisées

Mesures de CI

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont-Saint-Vincent
20/09/05	17.68	18.22	19.53	16.97 (*)
29/09/05	20	20.28	27.67	10.21 (*)
07/10/05	15.17	15.52	19.51	9.35 (*)
17/10/05	19.8	18.63	23.8	11.04 (*)
31/10/05	19.42	19.62	25.36	10.38 (*)
08/11/05	15.95	15.74	17.94	10.17 (*)
18/11/05	18.62	18.9	26.65	9.85 (*)
28/11/05	25.28	19.4	25	10.16 (*)
02/12/05	32.49	22.14	31.44	10.71 (*)
19/12/05	24.67	14.29	18.53	6.7 (*)
05/01/06	20.24	10.9	22.37	5.42 (*)
18/01/06	25.79	22.9	20.68	7.89 (*)
01/02/06	28.44	18.58	20.17	6.61 (*)
10/02/06	28.77	20.86	21.21	7.75 (*)
20/02/06	18.21	14.9	16.98	3.45 (*)
01/03/06	19.97	19.33	17.44	6.81 (*)
13/03/06	20.14	15.99	17.54	3.38 (*)
23/03/06	17.05	16.19	15.9	5.21 (*)
31/03/06	10.56	10.81	11.89	2.68 (*)
11/04/06	15.02	12.42	14.62	2.46 (*)
26/04/06	17.71	12.87	16.3	2.61 (*)
04/05/06	16.95	14.89	19.53	6.46 (*)
19/05/06	11.5	14.71	18.15	5.36 (*)
26/05/06	15.46	14.17	17.17	6.93 (*)
07/06/06	14.41	11.76	15.71	6.59 (*)
16/06/06	18.83	16.36	20.17	6.87 (*)
27/06/06	23.12	19.04	24.69	7.25 (*)
07/07/06	22.04	18.9	24.54	9.7 (*)
21/07/06	23.82	22.29	27.97	9.85 (*)
08/08/06	18.74	18.65	23.92	9.57 (*)
17/08/06	12.83	11.21	18.2	11.13 (*)
25/08/06	16.27	13.46	23.44	23.67 (*)
04/09/06	15.8	12.98	15.76	8.25 (*)
14/09/06	20.67	14.92	20.32	8 (*)
25/09/06	7.88	17.51	17.83	11.01 (*)
04/10/06	5.62	6.14	5.32	0.84 (*)
13/10/06	10.88	13.19	14.85	24.89
23/10/06	11.27	13.17	22.47	54.82
02/11/06	12.14	14.45	16.72	26.92
13/11/06	12.31	15.67	19.64	33.62
23/11/06	8.29	8.61	10.27	14.21
04/12/06	11.16	13.99	17.27	25.18
14/12/06	9.14	10.73	12.91	23.74
22/12/06	11.41	13.72	15.85	28.71
01/01/07	12.79	16.63	21.45	29.89
11/01/07	6.51	8.02	9.28	13.93
24/01/07	8.32	9.8	11.22	19.44
05/02/07	11.38	13.94	16.29	23.18
22/02/07	9.55	11.35	13.27	22.1
05/03/07	6.95	7.51	15.7	13.54
19/03/07	9.4	12.42	9.48	28.1
29/03/07	9.91	12.64	13.94	19.37
12/04/07	10.95	13.27	16.49	30.99
23/04/07	13.06	16.87	20.56	38.34
10/05/07	8.3	15.48	19.26	46.8
21/05/07	9.23	10.8	18.87	80.03
31/05/07	10.11	13.35	15.73	39.92

(*) Mesures anormales non utilisées

Mesures de SO4

Date	Moselle			Madon
	Epinal	Messein	Maron	Pont-Saint-Vincent
20/09/05	9.99	50.92	63.62	60.8 (*)
29/09/05	13.14	74.27	107.11	60.96 (*)
07/10/05	6.97	39.46	69.14	64.68 (*)
17/10/05	10.7	55.65	89.43	66.1 (*)
31/10/05	11.49	61.35	95.15	70.9 (*)
08/11/05	7.41	43.12	66.17	71.76 (*)
18/11/05	10.13	63.69	106.14	63.23 (*)
28/11/05	9.51	62.92	99.39	65.79 (*)
02/12/05	10.05	64.72	144.55	76.19 (*)
19/12/05	6.75	22.86	42.55	39.31 (*)
05/01/06	5.76	13.37	34.66	14.97 (*)
18/01/06	5.59	32.57	55.1	32.76 (*)
01/02/06	6.92	33.68	42.89	29.09 (*)
10/02/06	7.65	43.01	63.53	38.35 (*)
20/02/06	5.15	14.89	21.61	10.75 (*)
01/03/06	7.52	26.33	30.25	21.82 (*)
13/03/06	5.35	13.58	19.24	10.84 (*)
23/03/06	4.82	15.79	24.15	23 (*)
31/03/06	3.58	9.3	20.59	10.99 (*)
11/04/06	5.51	14.04	35.54	12.64 (*)
26/04/06	5.59	20.92	34.25	14.49 (*)
04/05/06	6.06	31.31	50.77	37.05 (*)
19/05/06	4.81	19.41	50.75	30.68 (*)
26/05/06	5.95	26.13	43.3	35.83 (*)
07/06/06	5.62	20.13	34.27	30.57 (*)
16/06/06	8.18	40.57	55.95	39.48 (*)
27/06/06	8.75	63.07	97.8	54.16 (*)
07/07/06	9.5	61.1	73.11	63.33 (*)
21/07/06	11.2	72.74	105.66	58.83 (*)
08/08/06	8.56	40.09	78.24	71.19 (*)
17/08/06	5.59	22.11	54.01	74 (*)
25/08/06	6.2	27.19	45.69	50.86 (*)
04/09/06	6.25	24.85	34.81	43.74 (*)
14/09/06	8.06	37.34	57.8	58.09 (*)
25/09/06	4.32	43.67	48.25	63.22 (*)
04/10/06	4.55	15.87	16.43	3.41 (*)
13/10/06	5.53	27.15	36.71	115.23
23/10/06	6.06	30.83	65.71	273.87
02/11/06	6.16	37.42	51.14	149.44
13/11/06	6.31	38.23	68.62	251.23
23/11/06	4.95	20.38	35.39	88.46
04/12/06	5.82	39.07	62.24	140.29
14/12/06	5.69	26.93	41.92	144.71
22/12/06	6.37	41.55	62.18	200.59
01/01/07	6.3	54.71	98.02	214.44
11/01/07	4.35	16.5	25.08	65.71
24/01/07	4.91	16.57	24.59	78.56
05/02/07	6.76	36.52	52.24	113.77
22/02/07	5.69	26.35	39.53	111
05/03/07	4.66	15.45	63.43	53.21
19/03/07	6.16	36.84	23.28	176.79
29/03/07	5.54	25.36	35.5	90.84
12/04/07	6.77	40.27	64.53	206.63
23/04/07	8.23	62.09	88.18	303.18
10/05/07	4.89	32.21	68.72	412.76
21/05/07	5.02	27.34	53.17	349.67
31/05/07	6.01	34.88	54.35	338.11

(*) Mesures anormales non utilisées

Mesures isotopiques en deuterium (δD en ‰)

Débit	Moselle			Madon
	Ep	Me	Ma	PSV
20/09/05	-55.3	-53.3	-52.68	-52.5
29/09/05	-55.2	-52.49	-52.31	-52.29
07/10/05	-54.8	-52.86	-52.84	-52.27
17/10/05	-55.4	-53.71	-53.26	-50.91
31/10/05	-55.5	-50.5	-52.4	-50.8
08/11/05	-52.2	-54.7	-51.63	-48.7
18/11/05	-54.2	-53.3	-53.71	-51
28/11/05	-55.5	-54.9	-53.7	-51.7
02/12/05	-55.41	-52.4	-51.9	-49.6
19/12/05	-54.4	-52.75	-52.46	-49.4
05/01/06	-54.5	-53.15	-54.4	-54.5
18/01/06	(*)	-57.6	-55.75	-56.18
01/02/06	-56.4	-55.73	-55.5	-53.11
10/02/06	-55.43	-55.44	-53.73	-51.97
20/02/06	-59.5	-59	-59.6	-57
01/03/06	-57.73	-57.45	-55.54	-53
13/03/06	-59.71	-59.55	-61.14	-58.45
23/03/06	-62.91	-60.85	-60.77	-55.58
31/03/06	-65.38	-64.14	-61.74	-57.6
11/04/06	-66.25	-64.95	-62.11	-57.35
26/04/06	-62.37	-61.58	-61.08	-55.49
04/05/06	-62.65	-61.15	-59.75	-55.31
19/05/06	-56.6	-58.21	-54.91	-53.27
26/05/06	-57.4	-56.15	-55.72	-48.77
07/06/06	-58.16	-56.95	-56.33	-50.02
16/06/06	-57.62	-55.85	-55.12	-50.89
27/06/06	-55.86	-53.2	-52.9	-49.33
07/07/06	-56.64	-53.82	-53.04	-47.99
21/07/06	-55.95	-52.82	-51.51	-47.38
08/08/06	-55.65	-55.07	-52.23	-49.09
17/08/06	-57.58	-58.32	-57.49	-50.41
25/08/06	-56.25	-54.9	-55.29	-53.4
04/09/06	-57.48	-56.53	-55.6	-50.77
14/09/06	-57.44	-56.76	-55.2	-51.04
25/09/06	-53.39	-54.58	-54.26	-49.67
04/10/06	-52.65	-47.03	-45.95	-44.13
13/10/06	-55.22	-54.52	-53.42	-49.92
23/10/06	-55.65	-54.17	-53.99	-51.1
02/11/06	-54.92	-55.07	-53.18	-49.94
13/11/06	-55.15	-54.25	-53.6	-50.74
23/11/06	-54.72	-54.1	-52.99	-49.02
04/12/06	-55.53	-53.73	-53	-49.71
14/12/06	-55.02	-54.78	-53.13	-49.96
22/12/06	-55.37	-53.65	-53.26	-50.21
01/01/07	-53.24	-53.59	-52.89	-49.22
11/01/07	-51.46	-51.41	-51.16	-46.22
24/01/07	-50.91	-49.68	-49.42	-44.78
05/02/07	-52.16	-51.73	-51.15	-49.44
22/02/07	-51.55	-51.09	-51.14	-49.64
05/03/07	-54.04	-54.33	-53.77	-49.75
19/03/07	-54.39	-53.14	-52.87	-51.3
29/03/07	-54.12	-53.19	-52.8	-51.67
12/04/07	-53.77	-52.85	-52.52	-50.88
23/04/07	-53.78	-52.83	-52.17	-51.27
10/05/07	-47.24	-50	-49.61	-49.6
21/05/07	-53.32	-52.25	-51.77	-48.63
31/05/07	-52.39	-51.73	-50.67	-48.15
11/06/07	-52.35	-51.43	-51.17	-49.14

(*) Echantillon manquant

Mesures sur es sites secondaires du Madon.

Site	Date	Ca	Mg	Na	K	Al	Si	Cl	NO3	SO4	δD
La Gitte à Velotte	05/03/07	105.93	7.70	8.33	2.71	3.946	2.78	9.6	13.0	59.7	-51.02
	10/05/07	93.48	8.52	14.09	5.91	1.932	1.97	14.1	9.9	219.8	-48.87
	11/06/07	113.94	13.24	23.33	7.22	2.177	1.82				-51.69
Le Madon à Mirecourt	05/03/07	87.14	26.30	4.61	2.62	346.872	3.40	8.1	12.8	62.4	-52.69
	10/05/07	133.91	42.76	7.52	4.46	1.602	2.56	13.0	12.0	299.4	-47.41
	11/06/07	164.04	49.83	7.86	4.01	2.163	3.91				-52.23
Le Colon à Xaronval	05/03/07	87.46	18.49	9.05	2.70	9.374	2.80	23.7	10.7	296.6	-50.95
	10/05/07	152.22	54.38	27.35	3.80	< L.D.	0.81	43.2	11.4	689.4	-49.81
	11/06/07	151.67	49.11	24.65	4.84	4.522	3.32				-52.33
Le Madon à Pulligny	05/03/07	91.57	28.20	5.36	2.32	8.566	2.73	15.7	13.1	56.3	-49.72
	10/05/07	113.43	42.67	8.22	4.19	3.107	2.88	46.6	7.0	436.4	-49.71
	11/06/07	136.83	47.99	8.67	3.66	3.279	3.36				-49.19
Le Brenon à Autrey	05/03/07	133.51	57.58	12.63	3.01	4.197	3.58	12.3	14.2	38.0	-49.81
	10/05/07	194.57	87.84	20.40	4.06	1.108	3.90	18.4	8.2	48.7	-43.4
	11/06/07	235.57	107.76	27.32	3.90	2.582	4.61				-47.36

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jérôme GAILLARDET, Professeur, IPGP, Paris

Monsieur Yves GODDERIS, Directeur de Recherche, LMTG, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BUREAU Mathieu

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

« **Modélisation hydrogéochimique du bassin supérieur de la Moselle** »

en vue de l'obtention du titre de :

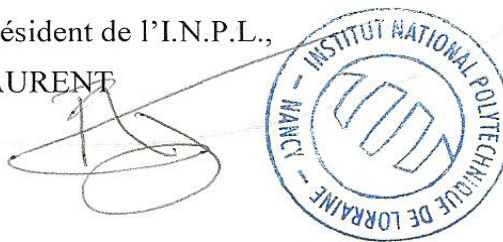
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 22 mars 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Modélisation hydro-géochimique du Bassin supérieur de la Moselle

Ce travail explore la possibilité de passer d'un couple de modèles développés pour de petits bassins versant, à un modèle capable de simuler un bassin de plus grande superficie (« upscaling »). Il étudie en parallèle l'adaptation du couple de modèles ASPECTS/WiTCh à deux petits bassins versants à la géologie contrastée et le comportement hydrochimique du bassin supérieur de la Moselle.

Le premier volet de ce travail est l'étude du couple de modèle ASPECTS/WiTCh et des adaptations à y faire pour pouvoir l'utiliser sur des sites contrastés des Vosges. Le premier site est situé sur les grès, le deuxième sur la partie granitique du massif. Le modèle s'est révélé capable de reproduire les débits journaliers ainsi que les concentrations moyennes observées dans les ruisseaux sur les deux sites, sauf pour quelques éléments sur granite. On a pu montrer que les variations saisonnières d'acidité de la rivière étaient très dépendantes du cycle de l'azote dans le modèle.

Le second volet est l'étude des variations saisonnières de la composition chimique et isotopique de l'eau de la Moselle à un pas de temps de 2 semaines. Les valeurs enregistrées le long de la rivière confirment qu'il s'agit d'un mélange entre deux pôles chimiques et montrent que ses variations saisonnières sont principalement liées au débit. On pourrait modéliser le bassin par un modèle à deux couches, l'une profonde correspondant à l'étiage, l'autre superficielle correspondant aux crues. Les analyses isotopiques permettent de préciser les contributions relatives de ces deux couches lors de la fonte des neiges, mais nécessiteraient des mesures très précises de l'eau de pluie pour être utilisées lors des crues.

Mots clés : modélisation, végétation, géochimie, ASPECTS, WiTCh, Vosges, Moselle

Hydro-geochemical modeling of the upper Moselle river basin

This work investigates the possibility of using a pair of numerical models scaled for small watersheds to model greater scale basins (upscaling). It deals with two complementary approaches: the adaptation of the ASPECTS/WiTCh model pair to two small watersheds displaying contrasted geology and the study of the global behavior of the upper Moselle river basin.

The first part of this project is the study of the ASPECTS/ WiTCh model pair behavior and the adaptations it needs to produce satisfying results for two contrasted watershed in the Vosges mountains. The first site is located on the sandstones part of the mountain while the other one is on the granitic part. The model proved capable of predicting the daily water flows as well as the average annual concentrations measured in the streams on both sites but for a few elements on the granitic one. Seasonal variation in stream water acidity has been shown to be heavily contingent on the nitrogen cycle model.

The second part of this project studies seasonal variations in the chemical and isotopic composition in the Moselle river on a two-week basis. Samples collected along the river confirm that the water composition is the product of two chemical poles mixing in and indicate that seasonal variations are mainly due to changes in the water flow. The basin could be represented by a two-layer model, the lower one for the low water periods, the upper one for the floods. Isotopic analysis let us characterize the relative contribution of these two layers during snow-melt but more precise rainwater data are needed for these samples to be used with flood analysis.

Keywords : modeling, vegetation, geochemistry, ASPECTS, WiTCh, Vosges, Moselle