

Des repères pour la charge dissoute dans les eaux souterraines

Baselines for dissolved load in groundwater

Jean BARBIER

Indépendant

jean.barbier@noos.fr

I. INTRODUCTION

Le présent travail se situe dans la ligne d'un ancien projet européen, « Baseline » ; celui-ci était destiné à venir en appui aux travaux réalisés dans le cadre de la Directive 2000/60 sur l'eau. Il visait en effet à déterminer la charge naturelle dissoute dans les eaux souterraines, et par comparaison avec les mesures, en déduire le type et l'intensité des pollutions anthropiques.

L'objet de l'article est de montrer qu'aujourd'hui ce but est pratiquement atteint, même si quelques points de détail restent encore à résoudre ; il ne sera question ici, dans le cadre du colloque AIH de La Roche-sur-Yon, que des eaux souterraines en domaine de socle. Par rapport aux aquifères sédimentaires, la différence porte essentiellement sur l'importance des réservoirs calcaires : les principaux en domaine sédimentaire, ce sont rares dans le domaine de socle en France.

Pour évaluer de façon aussi correcte que possible cette charge dissoute naturelle, il était nécessaire de se prémunir a priori contre les influences anthropiques. A cet effet, l'on devait par précaution écarter momentanément les eaux produites par forage, et donc ne s'attacher qu'aux sources, au moins de façon provisoire. Et parmi ces sources, il fallait ne retenir que celles qui avaient le moins d'influences anthropiques manifestes, ou potentielles : les eaux à nitrates, et/ou ne correspondant pas à un environnement de landes, forêts ou alpages, ont donc dans un premier temps été écartées.

D'où le plan adopté dans l'article : la charge dissoute dans les eaux de sources très pauvres en nitrates (hors forages), et les principales « lignes de base » correspondantes. Ensuite, l'incidence des apports anthropiques en azote ; enfin, la mise en évidence de quelques artefacts créés lors de l'exploitation par forage.

Les données viennent presque intégralement de la base ADES, consultées sur le site ades.eaufrance.fr.

II. RAPPELS

Un point important doit être souligné dès maintenant : le comportement au niveau du sol des éléments apportés de façon dissoute par les pluies, de façon particulière par des poussières, ou sous forme d'épandages anthropiques (azote), n'est pas conservatif. En d'autres termes, il y a des échanges entre phases liquides, et phases solides.

Les sols ont en effet une capacité d'Echange Cationique (CEC) importante, qui concerne les éléments porteurs d'une charge électrique positive (K, Na, ...) ou de deux charges (Ca, Mg, Ni, Zn ...). Cette CEC peut ainsi en milieu granitique atteindre ou dépasser 0,1 eq/kg (Righi et Meunier, 1991) : la masse d'un équivalent étant de 20, 12, 12 et 39 g respectivement pour Ca, Mg, Na et K, cela représente (en supposant une masse de sol de 1 t/m²) un total de l'ordre de 20 kg/t et par m², soit 20 kg/m². L'incidence de cette CEC sur la charge dissoute des eaux souterraines, a été décrite récemment (Barbier 2006, 2012).

Sous nos climats, où l'évapotranspiration reste modeste, la charge dissoute n'est que de quelques dizaines de mg/l en domaines non calcaires : en conséquence, leur CEC fait que les sols se comportent comme des adoucisseurs d'eau naturels, pratiquement saturés en ions divalents (Ca, Mg). C'est la « loi du ratio » de Schofield (1947) : en solution diluée les échangeurs concentrent les ions de valence 2, en solution concentrée, ce sont les ions monovalents ; ce dernier cas est celui des sols salins des régions chaudes à forte évapotranspiration, qui fixent Na et expulsent Ca et Mg.

En conséquence, la CEC des sols sera constituée surtout de Ca et Mg, avec K et encore moins Na, très subordonnés. La fixation sur les échangeurs privilégiant les ions de grande taille, on aura souvent K > Na. La remobilisation vers les eaux souterraines, des cations de la CEC, sous diverses influences, équilibre carbonique, pluies acides, apports d'azote organique acidifiant le sol, etc., se fera donc par importance décroissante, Ca, Mg, K et très peu de Na, tout ceci dans les proportions de celles de la CEC des sols.

Mais il y a aussi une capacité d'échange qui concerne les anions : chlorures, nitrates, sulfates, phosphates ... ; le phénomène a été très étudié en agronomie, puisqu'il concerne les engrais. Les premières études remontent aux années 60 (Schmallfuss, 1960), et d'autres continuent aujourd'hui (Hamdi et al., 2013). Les échanges en cause impliqueraient plusieurs phases solides, dont les hydroxydes de fer et/ou aluminium : Fe et Al étant porteurs de trois charges positives, attireraient les charges négatives des anions ; le phénomène est bien connu dans le cas des arsénates.

Une conséquence est qu'il existe une compétition entre anions, les uns pouvant remplacer les autres : « ... "Nitrate Adsorption : In Competition with Chloride, Sulfate, and Phosphate" (Kinjo et Pratt, 1971) ». Ainsi, il semble que des apports en nitrates, puissent provoquer un certain relargage des chlorures précédemment fixés dans le sol, qui se retrouveraient dans les eaux souterraines (Barbier, 2014). Le « vice-versa » est vraisemblable, les chlorures étant apportés par les pluies.

Ces mécanismes d'échange ne joueraient un rôle sensible, qu'en cas de modification des entrées : c'est ce qui se produit par exemple lors d'apports anthropique en azote (nitrates). Dans les régions non affectées par ces modifications anthropiques, des équilibres centenaires ou millénaires ont pu s'installer : l'échange du liquide vers le solide (adsorption) est alors égal à l'échange en sens inverse du solide vers le liquide (désorption), ce qui peut donner l'illusion d'un comportement conservatif, en l'absence d'apports polluants.

III. LA CHARGE DISSOUE DE L'EAU DES SOURCES PEU MARQUEES PAR LES APPORTS ANTHROPIQUES ET LEURS LIGNES DE BASE

Dans les eaux dont la charge dissoute n'est que peu influencée par les apports anthropiques, deux phénomènes majeurs induisent des « lignes de base », à côté des contributions d'origine géologique : les embruns océaniques, et les poussières atmosphériques continentales. La présence des premiers dans les eaux souterraines se fait sentir très loin à l'intérieur des terres, sur plusieurs centaines de kilomètres ; elle dépend de l'altitude, et concerne surtout la façade atlantique s. l., étant fonction des masses d'air qui amènent les pluies. Celle des seconds n'est pas liée à l'altitude, et concerne tout le territoire : toutefois elle est extrêmement sporadique, ce qui est une caractéristique des retombées de poussières sahariennes (Masson *et al.*, 2005).

III. 1 Les signatures des embruns océaniques et leur emploi

Dans l'eau de mer, les principaux paramètres sont Cl, Na, SO₄ et Mg, le cas du dernier étant un peu particulier, car influencé par les échanges liés à la CEC des sols.

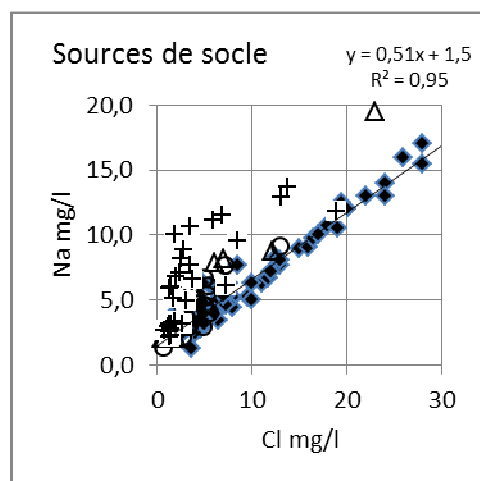


Fig. 1 – Ligne de base Na/Cl dans l'eau des sources de socle (domaine océanique), nitrates < 3 mg/l.
Carrés noirs : quartzites de Bretagne, et leucogranites,
Ronds vides : roches métamorphiques,
Triangles vides : granites et granodiorites,
Croix : volcanites récentes du Massif central,
Ligne : régression pour quartzites et leucogranites

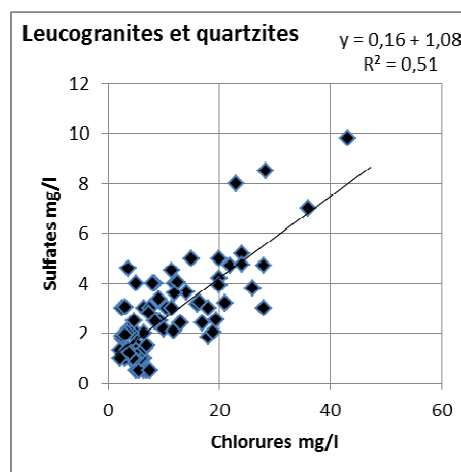
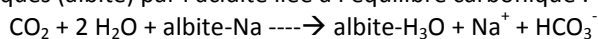


Fig. 2 – Rapport SO₄/Cl, sources de quartzites et de leucogranites, domaine océanique, nitrates < 3 mg/l.
La ligne représente la droite de régression.

En conséquence, dans les milieux où les apports géologiques en Cl, Na et SO₄ aux eaux souterraines sont minimes (quartzites, leucogranites), on observe une inter-corrélation entre ces trois paramètres (ainsi qu'avec l'altitude). Les pentes mutuelles des droites de régression sont alors proches des rapports dans l'eau de mer, ici 0,51 et 0,16 respectivement, pour Na/Cl et SO₄/Cl (figs. 1 et 2). Elles constituent autant de « lignes de base », qui peuvent servir à identifier des contributions géologiques, ou anthropiques.

III.1.1. L'apport à l'estimation des contributions géologiques

Sur le diagramme Na/Cl de la fig. 1, l'ordonnée à l'origine de la régression est de 1,5 mg/l pour Na, dans le milieu des leucogranites et des quartzites de Bretagne. Ceci ne peut correspondre qu'à la moyenne des contributions géologiques ; en effet, un apport en provenance de la CEC des sols est peu vraisemblable, car Na y est très peu présent (cf. plus haut § II). Il est clair que ces apports géologiques sont de second ordre par rapport à ceux d'origine marine, qui peuvent être dix fois supérieurs, Na pouvant dépasser 15 mg/l dans l'eau des sources en Bretagne (fig. 1). Afin de confirmer cet apport géologique, le calcul de Na résiduel par rapport aux chlorures (en soustrayant donc des mesures en Na, une valeur de 0,56 Cl), montre une assez bonne corrélation avec les bicarbonates HCO₃⁻ ; c'est le signe d'une attaque des silicates sodiques (albite) par l'acidité liée à l'équilibre carbonique :



L'existence d'une albite-H₃O dans les leucogranites altérés n'a pas été formellement démontrée, mais les mesures sur les roches y montrent une relation très étroite entre la perte en sodium (ici, Na⁺ dans les eaux), et les Pertes au Feu (PF), correspondant sans doute en partie à la déshydratation (par chauffage à 950 °C) de cette albite-H₃O. Le rapport pondéral de variation entre Na et PF est d'environ 1,2 (Barbier, 1968, 1972), ce qui peut correspondre au remplacement dans l'albite, de Na par H₃O⁺ (rapport pondéral de 23/19 = 1,21).

Selon la réaction donnée ci-dessus, il devrait y avoir égalité dans les eaux (et dans le cas d'une hydrolyse d'albite pure) entre les proportions molaires de Na⁺ et HCO₃⁻. Or dans les eaux souterraines, et toujours dans le cas des leucogranites, le ratio pondéral (fig. 3) entre « Na non marin » (valeur résiduelle de Na, une fois défalquée l'influence des chlorures), et HCO₃, est faible (0,18), alors que selon la formule ci-dessus, il devrait être proche de 23/61, soit 0,38. Cela suggère que l'acidité de l'équilibre carbonique, qui produit les bicarbonates HCO₃⁻, attaque d'autres minéraux que l'albite, à savoir les ions de la CEC des sols, tout comme l'acidité induite par l'azote organique (cf. § IV).

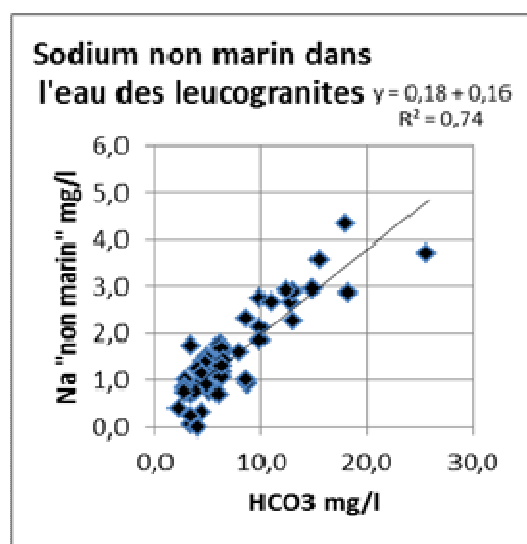


Figure 3 – Rapport entre sodium d'origine non marine et bicarbonates, dans l'eau des sources de leucogranites pauvres en nitrates (< 3 mg/l).

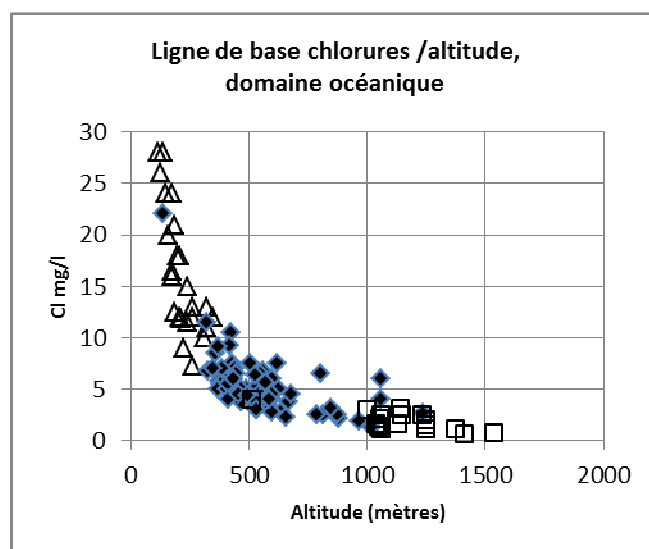


Figure 4 – Ligne de base chlorures /altitude, domaine océanique, pour les eaux sans nitrates (< 3 mg/l).
Triangles vides : quartzites de Bretagne,
Losanges noirs : leucogranites,
Carrés vides : granites de l'est du Massif central.

Ainsi, la ligne de base Na/Cl (fig. 1) met en évidence l'importance des apports géologiques en Na : on voit clairement qu'il y a souvent un excès de Na, par rapport à ce qu'impliquerait la seule influence d'embruns. Les milieux pour lesquels cet excès de Na est maximum, sont ceux des roches les plus altérables, granodiorites, volcanites (basanites en particulier), etc.

III.1.2. L'importance de l'altitude : domaines météorologiques et influences anthropiques

Des travaux antérieurs ont très vite montré, après la thèse pionnière de M. Meybeck (1984), que les embruns (Cl) font sentir leur influence à des centaines de kilomètres à l'intérieur des terres, et que les concentrations correspondantes dans les eaux souterraines sont en relation inverse avec l'altitude (Barbier, 2005). Ainsi, le diagramme Cl/Altitude de la fig. 4 correspond en première approximation à une hyperbole, qui peut servir de « ligne de base » à diverses fins. Ce qui est montré ainsi correspond à un domaine dit « océanique », qui couvre l'ouest de la France : d'autres domaines existent, comme en Corse, où la forte évapotranspiration augmente les concentrations. Il y a aussi un domaine plus « continental », dans l'est, où les concentrations en éléments de l'eau de mer (dont Cl) sont plus faibles, toutes choses égales. Dans le domaine océanique l'humidité des masses d'air provient de l'évaporation de l'eau de mer, et est accompagnée de traces de Cl, Na, SO_4 , apportées par l'écume des déferlantes ; alors que dans le domaine plus « continental », elle provient de l'évapotranspiration des plantes. Nous verrons ci-dessous, que ces masses d'air continentales sont aussi porteuses de pollutions anthropiques aériennes.

Les effets de foehn

La limite entre domaine océanique et domaine plus « continental », est presque nord-sud et va à peu près des Côtes de Meuse, aux Cévennes. Ceci correspond approximativement à des limites administratives, celles des Agences de l'eau Seine-Normandie et Loire-Bretagne d'une part, et Rhin-Meuse ainsi que Rhône-Méditerranée-Corse, d'autre part.

Il ne s'agit pas d'un hasard : les limites administratives des Agences correspondent à des lignes de partage des eaux, donc à des reliefs. Ces mêmes reliefs jouent un rôle dans les précipitations, induisant des pluies sur les versants au vent : ce seront des pluies océaniques sur les versants exposés à l'ouest, apportant donc Cl, Na et SO_4 ; et des pluies plus « continentales » sur les versants exposés à l'est, de façon possible contaminées par des pollutions industrielles.

Une autre ligne « de base » : SO_4 /altitude

Ainsi un autre diagramme (fig. 5) montre dans l'eau des sources de leucogranites, milieu géologique dépourvu de soufre ou presque, un lien assez vague entre altitude et le paramètre SO_4 . La tendance est inverse, ce qui est normal : SO_4 est associé à Cl dans les embruns (fig. 2), et Cl est inverse de l'altitude (cf. fig. 4).

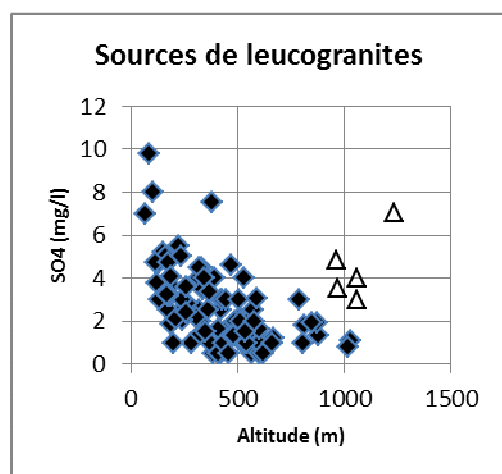


Figure 5 – Relation SO_4 – altitude dans les eaux de leucogranites, sans nitrates (< 3 mg/l).

*Losanges noirs : domaine atlantique,
Triangles vides : est de la France, Vosges et forez.*

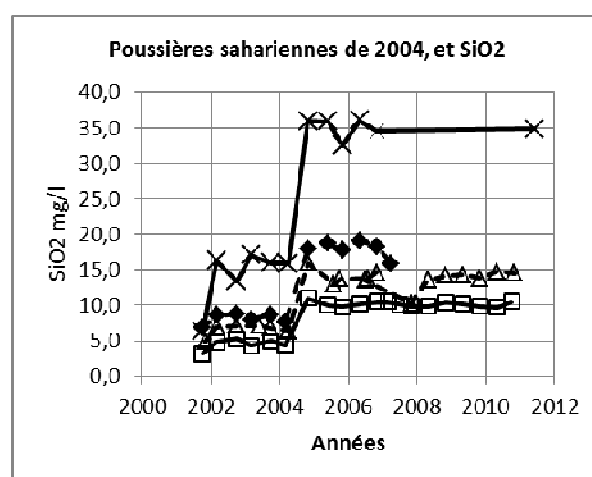


Figure 6 – Incidence des retombées de poussières sahariennes de février 2004, sur la silice.

*Croix : Isserpent (63), losanges noirs : Dun (23),
triangles vides : Echandelys (63), carrés vides : St
Sulpice Laurière (87).*

Toutefois, certains points s'éloignent de la tendance générale : ce sont ceux qui correspondent à des sources en milieu « continental », Vosges et Forez. Des travaux d'agronomie, sans doute en liaison avec la question des « pluies acides », ont montré dans le cas des Vosges, qu'il s'agit de pollutions atmosphériques, induites par des fumées industrielles (Viville *et al.*, 1988). D'après la fig. 5, les apports anthropiques correspondants en SO_4 seraient de 2 à 5 mg/l : c'est peu, mais dans des eaux faiblement minéralisées, cela peut représenter quelques pour cent de la charge dissoute.

III.2 La signature des apports éoliens

Les retombées de poussières atmosphériques sahariennes ont une incidence sur la charge dissoute des eaux. Cette incidence est de deux sortes, l'une à très court terme, l'autre à plus long terme.

La première concerne SiO_2 dans l'eau des sources, qui augmente très rapidement après l'arrivée des poussières (fig.6) : cinq semaines après les retombées de février 2004 à Eymoutiers(87), et d'une façon générale, moins de 8 mois. On peut y voir une possible stratification chimique des aquifères, la partie la plus superficielle touchée par les apports en SiO_2 , s'écoulant plus vite vers les sources de débordement, que celle plus profonde du reste de l'aquifère. Cette hypothèse a déjà été envisagée dans les Vosges : « ... the existence in the catchment of distinct contributive areas and reservoirs » (Aubert *et al.*, 2002).

La seconde concerne Ca et Mg, l'arrivée de poussières se manifestant sur un an ou deux, par l'augmentation progressive des concentrations, entre autres exemples dans un milieu de leucogranites, à Dun (23) ; il en résulte dans les chroniques de mesures, une forte corrélation Mg/Ca. Celle-ci dépend de l'altitude : de 0,16 vers 1 000 m (Echandelys, 63), elle monte à 0,23 dans les captages vers 400 m ; il est très raisonnable d'y voir le signe d'une contribution marine apportant Mg (à côté de Cl) et s'affaiblissant lorsque l'altitude augmente (fig. 7).

Ces rapports Mg/Ca sont ceux de la CEC des sols du bassin versant des sources, et représentent donc un caractère local : l'arrivée de cations échangeables (calcium lié aux carbonates) induites par les retombées de poussières plus ou moins calcaires, mobilise ceux précédemment fixés dans les sites d'échange, qui passent ainsi en solution dans les eaux souterraines.

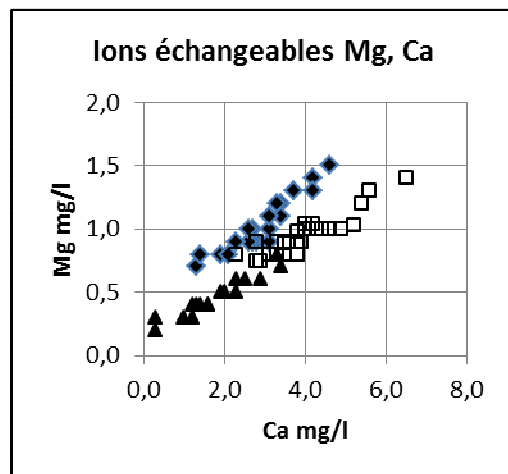


Figure 7 – Variations de Mg et Ca, suite aux retombées de poussières sahariennes de 2004 (eaux sans NO_3).
Losanges noirs : Dun (87), leucogranite, altitude 375 m
Carrés vides : Anost (71, volcanosédimentaire, 688 m
Triangles noirs, Echandelys (63), leucogranite, 1027 m.

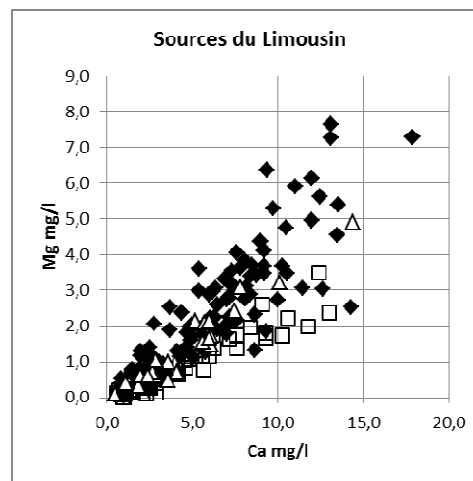


Figure 8 – Rapport (Mg non marin /Ca) dans l'eau des sources, Limousin, avec NO_3 variable (2-40 mg/l).
Losanges noirs : roches métamorphiques,
Triangles vides : granites,
Carrés vides : leucogranites.

IV. LES APPORTS EN AZOTE ET LEURS CONSEQUENCES

Le déplacement des cations de la CEC est encore plus évident lors d'apports anthropiques en azote, qui se traduisent dans les eaux par des concentrations élevées en nitrates. En effet l'on constate alors un rapport presque constant entre ions échangeables (Barbier, 2012), quelles que soient les valeurs en nitrates. C'est dû à l'acidité induite par l'oxydation de l'azote organique (urée, NH_4 ...), les ions H^+ « déménageant » les cations échangeables, sans trop de discernement, ou plutôt, de fractionnement. Cela a plusieurs conséquences :

- Il est presque impossible de mettre en évidence, la plupart du temps, des contaminations par des cations d'origine anthropique. En effet la CEC des sols correspond, en masse, à quelque chose de l'ordre de 20 kg/t soit 20 t/ha : elle peut largement « tamponner » et absorber les pollutions diffuses, seules quelques pollutions ponctuelles pourront être constatées,
- Il y a deux pôles pour cette CEC des sols : une origine presque exclusivement géologique, et une origine presque entièrement éolienne. Le premier cas correspond surtout aux milieux calcaires, le second cas correspond aux cas évoqués ici, dans les leucogranites par exemple (fig. 7). Les terrains volcaniques constituent un cas intermédiaire. Ainsi, la contribution essentiellement éolienne (marine et saharienne) comme celle que l'on rencontre dans l'eau des sources de leucogranites, peut servir de « ligne de base » pour apprécier l'importance des apports géologiques. La fig. 8 montre ainsi, dans le cas du Limousin, la différence entre les ions échangeables Mg et Ca, dans les sources de leucogranites (considérées comme ligne de base) d'une part, de granites, et de roches métamorphiques d'autre part ; ces dernières étant en général, d'anciennes roches volcaniques métamorphisées. La contribution géologique plus ou moins importante de ces milieux, est clairement mise en évidence : dans les sources issues d'anciennes roches volcaniques, le rapport Mg/Ca (déduction faite de la composante marine) est bien plus élevé que dans les sources issues autres roches.

Les apports en azote ne modifiant pas en première approximation les rapports mutuels Ca/Mg/K/(Na) etc., (ions échangeables, Barbier, 2012), il est parfaitement possible de déterminer les valeurs naturelles de ces paramètres pour des eaux riches en nitrates, en faisant une péréquation en fonction du paramètre NO_3 . Il est seulement nécessaire de prendre en compte également la probable désorption de Cl induite par les nitrates (Barbier, 2014), ce qui revient à faire le calcul non seulement sur NO_3 , mais sur une somme ($\text{NO}_3 + \text{Cl}$ désorbé).

V. LES ARTEFACTS DANS LES EAUX PRODUITES PAR FORAGE

En comparant leur charge dissoute à celles de l'eau des sources estimées comme « naturelles », plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence dans les eaux produites par forage. En effet, les paragraphes précédents ont montré qu'il est tout à fait possible de dresser le « profil » géochimique naturel de la charge dissoute, que les eaux soient polluées par les nitrates ou pas, en tenant compte des diverses lignes de base qui ont pu être mise en évidence. Deux de ces phénomènes sont la dénitrification d'une part, et la corrosion de corps métalliques de l'autre.

V.1. Les signes de dénitrification

Certaines eaux produites par forage, montrent des concentrations inférieures à 1 mg/l, assez nettement plus basses que la médiane de 2-3 mg/l déterminée sur l'ensemble du territoire pour les eaux peu polluées (Barbier, 2014). Il ne s'agit pourtant pas d'eaux indemnes d'influences anthropiques : les rapports Na/Cl sont très différents de ceux de la ligne de base montrée fig. 1, de même qu'en milieu granitique les rapports SO_4/Cl (fig. 2). Ce sont donc un signe de dénitrification.

V.2. La corrosion des métaux

Certaines eaux présentant des signes de dénitrification, sont accompagnées évidemment de concentrations anormalement élevées en Fe, Mn, mais aussi en SiO_2 (>30 mg/l), F (100 – 1 800 $\mu\text{g/l}$), parfois Ni (10 – 120 $\mu\text{g/l}$!), ce qui est moins classique. Il est légitime d'y voir le résultat de la corrosion de pièces métalliques dans les ouvrages, avec mise en solution des silicates calciques fluorés présents dans les traces de laitier (1-2 % dans les fontes ou aciers). Selon les mesures relevées, cette corrosion supposée ne se ferait qu'à moins de 170 m d'altitude (départements 29, 22, 35), avec des concentrations en chlorures dans les eaux dépassant 15 mg/l : les chlorures sont en effet connus pour favoriser la corrosion du fer.

CONCLUSIONS

Prédire l'état naturel de la charge dissoute dans les eaux souterraines, s'est avéré effectivement faisable : c'était le but du programme européen « Baseline ». Pour les paramètres majeurs, c'est possible avec une précision qui peut atteindre quelques mg/l.

Toutefois, c'est sans doute un exercice dangereux : on risque ainsi de montrer la présence dans des eaux supposées très pures, de résidus de fumées industrielles (fig. 5). Or, les pollutions atmosphériques peuvent être transfrontalières, ce qui peut poser problème d'une façon que l'on comprend aisément : quid de la façon de régler les litiges en question, entre Etats ?

Par ailleurs, l'étude des chroniques de mesures sur les nitrates et les chlorures, permet d'envisager comme probable un phénomène de fixation puis de relargage des nitrates. Cela devra être pris en compte dans le cadre de la Directive CCE « Nitrates » : même en cas de suppression totale des apports en nitrates, les eaux souterraines pourraient encore alimenter les rivières en ces nitrates, non pas à cause de questions hydrauliques, mais à cause de phénomènes physico-chimiques de sorption-désorption.

Références bibliographiques :

Aubert D., Probst A., Stille P., Viville D. (2002). Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry, Elsevier, 17, 3, 285-300.*

Barbier J. (1968). Altération chimique et remaniement de l'uranium dans le granite à deux micas des Monts de Blond (Limousin, France). *Sciences de la Terre, XIII, n° 4, pp. 359-378.*

Barbier J. (1972). Altération superficielle et mobilisation du sodium dans certains granites à deux micas. *Bull. BRGM, Section IV, n° 4, pp. 33-48.*

Barbier J. (2005). Altitude et géochimie des eaux de sources, Nord-Ouest du Massif central, France. *C.R. Geosciences, 337 (2005) 763-768.*

Barbier J. (2006). Echanges de cations et sorption dans les eaux de nappes aquifères en socle cristallin, Massif central, France. *La Houille Blanche, 3, 71-73.*

Barbier J. (2012). Incidence des apports en azote sur les cations échangeables dans l'eau des sources. La question des métaux lourds. *Eur. j. water qual. 43 (2012) 149-166.*

Barbier J. (2014). Les apports en azote dans l'eau des sources : Les conséquences sur les anions. *Eur. j. water qual. 45 (2014) 15-36.*

Hamdi W., Gamaoun F., Pelster D.E. and Seffen M. (2013). Nitrate Sorption in an Agricultural Soil Profile. *Applied and Environmental Soil Science, Article ID 597824, 7 pp.*

Kinjo T. and Pratt P.F. (1971). Nitrate adsorption. II. In competition with chloride, sulphate and phosphate. *Soil Sci. Soil Am. Proc., 35, 728-732.*

Masson O., Pourcelot L., Gurriaran R., Paulat P., 2005. Impact radioécologique des retombées de poussières sahariennes. Episode majeur du 21/02/2004 dans le sud de la France. *Rapport DEI/SESURE n°2005-04, 58 p.*

Meybeck M., 1984, Le fleuve et le cycle géochimique des éléments. *Thèse Univ. Paris-6 (pag. mult.).*

Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B., Dambrine E., 1992. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition : the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air Soil Pollut., 62, 337-347.*

Righi D., Meunier A. (1991). Characterisation and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granitic saprolite. *Clays and Clay Minerals, 39, 5, 519-530.*

Schmalzfuss K., 1960. Mineraldüngung, Pflanzenertrag und organische Bodensubstanz.

Vingtièmes journées techniques du Comité Français d'Hydrogéologie
de l'Association Internationale des Hydrogéologues.

« Aquifères de socle : le point sur les concepts et les applications opérationnelles » La Roche-sur-Yon, juin 2015

Zeitschrift Für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 90(1-2), 50-58.

Schofield, R. K., 1947. A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution. *International Congress of Applied Chemistry, Proc. 11th Meeting (London), 3, 257-261.*

Viville D., Ambroise B., Probst A., Fritz B., Dambrine E., Gelhaye, D., Deloze C. (1998). Le Bassin Versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin, France). Pour L'étude du Dépérissement Forestier dans les Vosges (Programme Deforpa): Equipement Climatique, Hydrologique, Hydrochimique. *Air Pollution and Ecosystems, 1988, pp 823-828.*