

Table des Matières

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	7
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GENERALE.....	14
1 EVOLUTION DE LA COMPOSITION ARBOREE DE LA FORET FRANÇAISE	15
2 CONSEQUENCES DES MODIFICATIONS DE LA COMPOSITION ARBOREE DE LA FORET.	16
3 APPROCHE DE L'ETUDE : DES ESSENCES SUR UN MEME SOL.....	17
4 OBJECTIFS DE L'ETUDE	18
4.1 Etude de la roche mère et d'un profil de sol « climacique »	18
4.2 Effet du changement d'essence sur les propriétés physico-chimiques et chimiques de la terre fine 18	
4.3 Caractériser les évolutions minéralogiques actuelles en fonction des essences :	19
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
1 RAPPEL SUR LES FLUX D'ÉLÉMENTS AU SEIN DE L'ÉCOSYSTÈME FORESTIER	22
2 ALTERATION DES MINÉRAUX DU SOL.....	24
3 EFFET DES ESSENCES SUR LE CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE.....	27
3.1 Effet des essences sur les flux d'éléments entrants dans l'écosystème (figure II.1)	27
3.2 Effet des essences sur les flux d'éléments sortant de l'écosystème (figure II.1).....	30
3.3 Impact des essences sur les flux internes	31
3.4 Effet des essences sur la microflore et pédofaune	33
3.5 Effet des essences sur la transmittance lumineuse et la température	34
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODE	35
1 PRÉSENTATION DU SITE ATELIER	36
2 MATÉRIEL ÉTUDIÉ ET MOYEN ANALYTIQUE.....	39
2.1 Etude de la roche mère du site	39
2.2 Etude d'un profil de référence.....	40
2.3 Effet des essences	42
2.3.1. Effet des essences sur les propriétés de la terre fine	42
2.3.2. Effet des essences sur les propriétés de la fraction argileuses.....	44
2.3.3. Expérimentation de dissolution de vermiculite en milieu acide.....	44
2.3.4. Effet des essences sur la vermiculite test	45
2.3.5. Effet des essences sur le sol rhizosphérique	45
3 MÉTHODE D'ANALYSES	46
3.1 Etude au microscope optique	46
3.2 Microanalyses : microsonde et microscope électronique à transmission (MET).....	46
3.3 Observations et analyses au microscope électronique à balayage (MEB).....	47
3.4 Analyse thermopondérale.....	47
3.5 Dissolutions sélectives.....	47
3.6 Séparation des fractions granulométriques.....	50
3.7 La diffraction de rayon X	51
3.8 Analyse chimique totale	53
3.9 Carbone et azote total	54
3.10 Phosphore extractible P (Duchaufour and Bonneau, 1959)	54
3.11 pH de la terre fine	55
3.12 Capacité d'échange cationique de la terre fine.....	55
3.13 Quantification de minéraux des fractions granulométriques	56
3.14 Traitement statistique des données.....	57
CHAPITRE 4 ÉTUDE DE LA ROCHE MÈRE ET D'UN PROFIL DE RÉFÉRENCE	59
1 ÉTUDE PETROGRAPHIQUE, MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DE LA ROCHE DU SITE DE BREUIL.	60
1.1 Situation géologique.....	60
1.2 Connaissances générales du massif granitique.....	60
1.3 Résultats et interprétations.....	62
1.3.1. Répartition des faciès sur le site de Breuil et description minéralogique	62
1.3.2. Teneur des différents minéraux dans la roche du site de Breuil.....	64
1.3.3. Analyses chimiques des minéraux de la roche du site de Breuil.....	64
1.3.3.1 La biotite	64
1.3.3.2 La muscovite	69
1.3.3.3 La chlorite	73
1.3.3.4 La perthite : feldspath potassique et albite	74

1.3.3.5	L'albite	75
1.3.4.	Analyse chimique du granite du site de Breuil	76
2	ETUDE D'UN PROFIL DE REFERENCE	77
2.1	Description du profil	77
2.2	Squelette et densité	78
2.3	La terre fine	78
2.3.1.	Distribution granulométrique et surface des particules	78
2.3.2.	Propriétés physico-chimiques et analyses chimiques	79
2.3.2.1	pH, CEC et cations échangeables (tableau IV.19, figure IV.11)	79
2.3.2.2	Carbone, azote et phosphore	81
2.3.2.3	Teneurs en éléments totaux de la terre fine (tableau IV.20)	82
2.3.2.4	Dissolutions spécifiques et dynamique des sesquioxides	83
2.4	Les fractions granulométriques de la terre fine	88
2.4.1.	Capacité d'échange cationique (tableau IV.22 et IV.23)	88
2.4.2.	Eléments totaux (tableau IV.23)	89
2.4.3.	Dissolutions sélectives (figure IV.4)	90
2.4.4.	Minéralogie qualitative	92
2.4.4.1	Fraction argileuse globale	92
2.4.4.2	Fraction argileuse fine 0 - 0,1 µm	101
2.4.4.3	Fraction des limons	103
2.4.4.4	Fraction des sables	104
2.4.5.	Chimie des minéraux secondaires	108
2.4.6.	Minéralogie quantitative des fractions granulométriques (figure IV.32)	110
2.4.6.1	Les minéraux primaires	112
2.4.6.2	Les minéraux secondaires	112
2.4.7.	Localisation des cations nutritifs dans les minéraux porteurs des différentes fractions	113
2.5	Discussion	115
2.5.1.	Processus d'altération des minéraux	115
2.5.2.	Pédogénèse	121
2.5.3.	Quantification des minéraux	124
CHAPITRE 5 EFFETS DES ESSENCES SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES DE LA TERRE FINE.....		127
1	OBJECTIFS	128
2	RESULTATS	128
2.1	Variabilité inter blocs	128
2.1.1.	Granulométrie	128
2.1.2.	Eléments libres	130
2.1.3.	TRB (Réserve Totale en Base)	133
2.1.4.	Carbone et azote	134
2.1.5.	CEC et éléments échangeables	134
2.1.6.	Conclusion sur la comparaison des blocs	135
2.2	Relations entre variables	135
2.3	Effet des essences sur les propriétés de la terre fine	138
2.3.1.	Analyses multivariées	138
2.3.1.1	Approche générale	138
2.3.1.2	Eléments libres	144
2.3.2.	Effet des essences sur la garniture cationique et le pH	146
2.3.2.2	pH des sols (tableau V.5)	148
2.3.2.3	Carbone, azote et phosphore (tableau V.6)	152
3	DISCUSSION	154
3.1	pH et acidité d'échange	154
3.2	Saturation cationique	157
3.3	Eléments libres	158
3.4	Stocks en éléments échangeables, C, N, P	159
3.5	Comparaisons des approches de l'étude de l'effet des essences	160
4	CONCLUSION	161
CHAPITRE 6 EFFET DES ESSENCES SUR L'ALTERATION DES MINERAUX DU SOL.....		163
1	INTRODUCTION	164
2	RESULTATS	165
2.1	Cortège minéralogique et variation avec la profondeur	166
2.2	Variation de la mesure par DRX	167
2.3	Variations intra peuplement	168

2.4	<i>Variation inter-bloc</i>	171
2.4.1.	Minéralogie.....	171
2.4.2.	Extractions sélectives.....	173
2.5	<i>Effet des essences sur la minéralogie</i>	174
2.5.1.	DRX.....	174
2.5.1.1	Argiles <2µm	174
2.5.1.2	Argiles < 0,1 µm	177
2.5.2.	Extractions sélectives.....	178
2.5.3.	Analyses totales	179
2.5.4.	Les limons fins.....	181
3	DISCUSSION	181
3.1	<i>Influence des essences forestières sur les éléments extraits</i>	181
3.2	<i>Influence des essences forestières sur la minéralogie</i>	183
3.2.1.	Smectites hydroxy-alumineuses.....	183
3.2.2.	La chlorite.....	185
3.3	<i>Variation de l'effet essence entre les blocs</i>	186
4	CONCLUSION	187
CHAPITRE 7 EVOLUTION D'UNE VERMICULITE EN MILIEU ACIDE : APPROCHE EXPERIMENTALE IN VITRO ET IN SITU		189
1	CONTEXTE ET OBJECTIFS	190
2	APPROCHE <i>IN VITRO</i> : ARTICLE A.....	191
2.1	<i>Introduction</i>	192
2.2	<i>Materials and Methods</i>	194
2.2.1.	Mineral Sample and Preparation.....	194
2.2.2.	Experimental Procedure.....	195
2.2.3.	Analytical Methods.....	196
2.2.3.1	Liquid Phase Analysis.....	196
2.2.3.2	Solid Phase Analysis	196
2.2.3.3	Calculations.....	198
2.3	<i>Results</i>	199
2.3.1.	Solutions	199
2.3.1.1	Cumulated Release of Elements.....	199
2.3.1.2	Influence of Time on Element Release.....	200
2.3.2.	Solid Phase Analysis.....	202
2.3.2.1	Sample Observations.....	202
2.3.2.2	Total Chemical Analysis	204
2.3.2.3	XRD Analysis	204
2.3.2.4	Cation Exchange Capacity	208
2.4	<i>Discussion</i>	209
2.4.1.	Stoichiometry of Dissolution.....	209
2.4.2.	Dynamics of the Aluminization Process	213
2.4.3.	Calculations of Al and Fe Interlayer Quantities.....	213
2.4.4.	Relationship Between CEC Changes and the Layer Charge.....	215
2.4.5.	Particle Morphology	216
2.4.6.	Comparison with Interlayer Aluminization in the Natural Environment	216
2.5	<i>Summary and Conclusions</i>	218
3	VERMICULITES TESTS	223
3.1	<i>Résultats</i>	223
3.1.1.1	Analyses des grandes tendances.....	223
3.1.2.	Indicateurs d'altération	227
3.1.3.	Evolution générale des minéraux et effet de la profondeur d'incubation.....	230
3.1.4.	Effets essences	234
3.1.4.1	Variables physico-chimiques	234
3.1.4.2	Diffraction de rayons X.....	236
3.1.5.	Effet de l'amendement.....	239
3.2	<i>Discussion</i>	241
3.2.1.	Evolution des minéraux	241
3.2.2.	Equilibre ionique solution du sol/vermiculites.....	245
3.2.3.	Effet essence	246
3.2.3.1	Acidification des vermiculites.....	246
3.2.3.2	Altération des vermiculites test	247
3.2.4.	Effet de l'amendement sur l'évolution des vermiculites	250
3.2.5.	Analyse critique de la méthode.....	252
3.3	<i>Conclusion</i>	254

CHAPITRE 8	EFFET ESSENCE DANS UNE ZONE D'INTERACTION PRIVILEGIEE DU SOL :	
LA RHIZOSPHERE		255
1	CONTEXTE ET OBJECTIFS	256
2	RESULTATS ET DISCUSSION : ARTICLE B	257
2.1	<i>Materials and methods</i>	260
2.1.1.	Study site	260
2.1.2.	Sample collection and soil fractionation	261
2.1.3.	Sample preparation	261
2.1.4.	Mineralogical analyses	262
2.1.5.	Chemical analyses	262
2.1.6.	Statistical analyses	263
2.2	<i>Results</i>	264
2.2.1.	Particle size distribution and soil pH _{water}	264
2.2.2.	XRD analyses	264
2.2.3.	Chemical analyses	267
2.3	<i>Discussion</i>	268
2.3.1.	Clay mineral dissolution in the rhizosphere	269
2.3.2.	Potassium fixation on the clay fraction in the rhizosphere	270
2.4	<i>Conclusion</i>	271
CHAPITRE 9	INTERPRETATION GENERALE	275
1	RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS	276
1.1	<i>Roche et sol</i>	276
1.2	<i>Effet des essences</i>	278
1.2.1.	Modifications physico-chimiques de la terre fine	278
1.2.2.	Minéralogie de la fraction fine	278
1.2.3.	Les vermiculites test	279
1.2.4.	La rhizosphère	279
2	INTERPRETATION DES RESULTATS	280
2.1	<i>Impact des dépôts atmosphériques (figure XIX.3, fonction 1) sur le sol solide sous les différents peuplements</i>	282
2.2	<i>Qualité des restitutions solides et biodégradation (figure XIX.3, fonction 2)</i>	284
2.2.1.	Dynamique des humus et minéralisation : une source d'éléments nutritifs	284
2.2.2.	DOC et aluminium complexé quel rôle dans l'altération ?	288
2.2.3.	Minéralisation de l'azote et nitrification : conséquences sur la phase solide du sol	290
2.2.3.1	Effet des essences sur la nitrification	290
2.2.3.2	Forme d'azote et acidité	291
2.2.4.	Acidolyse et complexolyse	296
2.3	<i>Prélèvement et immobilisation : un puits de nutriments (figure XIX.3, fonction 3)</i>	297
2.4	<i>Bilan des processus et impact sur la phase solide du sol</i>	298
2.5	<i>Remarques sur le site de Breuil</i>	299
3	PERSPECTIVES	300
3.1	<i>Quantification par modélisation du flux de cations issu de l'altération</i>	300
3.2	<i>Isotopie</i>	301
3.3	<i>Approche de l'effet des essences par une étude fine des minéraux argileux</i>	302
3.4	<i>Tests en réacteur à flux</i>	302
3.5	<i>Nitrification</i>	303
3.6	<i>Gestion sylvicole</i>	304
	REFERENCES HORS ARTICLE	306
	ANNEXES	324

Liste des figures et tableaux

LISTE DES FIGURES

Chapitre 2. Synthèse bibliographique

Figure II.1 : Schématisation des principaux flux d'un écosystème forestier.

Chapitre 3. Matériel et Méthode

Figure III.1 : Localisation du site expérimental.

Figure III.2 : Plan du dispositif expérimental du site de Breuil.

Figure III.3 : Organigramme des différents traitements et analyses mis en œuvre dans l'étude du profil de référence.

Figure III.4: Organigramme des différents traitements et analyses, effectués sur les argiles.

Figure III.5. : Mode opératoire utilisé pour la quantification des minéraux de chaque fraction granulométrique.

Chapitre 4. Etude de la roche mère et d'un profil de référence

Figure IV.1 : Cartographie des faciès du granite à 2 micas.

Figure IV.2 : Observation au microscope optique du faciès à gros grains.

Figure IV.3 : Observation au microscope optique du faciès à grains moyens.

Figure IV.4 : ACP de la composition des biotites des 2 faciès du granite.

Figure IV.5 : Position des biotites du massif granitique dans le triangle ternaire $\text{FeO/MnO} + \text{TiO}_2/\text{MgO}$.

Figure IV.6 : Diffractogramme de biotite acquis sur poudre (réflexions en nm).

Figure IV.7 : Position des muscovites du massif granitique dans le triangle ternaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{MgO}$.

Figure IV.8 : Distribution des analyses ponctuelles de micas blancs par rapport à la ligne de substitution phengitique idéale.

Figure IV.9 : Diffractogramme de muscovite acquis sur poudre (réflexions en nm).

Figure IV.10 : Description du profil de sol de référence

Figure IV.11. : Acidité d'échange et garniture cationique de la terre fine

Figure IV.12. : C organique total, N total et P_2O_5 (Duchauffour) de la terre fine en fonction de la profondeur.

Figure IV.13 : Différents états du fer dans le profil de sol.

Figure IV.14 : Extractions sélectives du fer en fonction de la profondeur.

Figure IV.15 : Extractions sélectives de l'aluminium en fonction de la profondeur.

Figure IV.16 : Extractions sélectives de la silice en fonction de la profondeur.

Figure IV.17 : Dissolutions sélectives des fractions granulométriques de la terre fine en fonction de la profondeur.

Figure IV.18 : Diffractogrammes des fractions granulométriques de la terre fine acquis sur poudres à 0-5 cm de profondeur.

Figure IV.19 : Diffractogrammes acquis sur poudres des fractions granulométriques de la terre fine à 120-140 cm de profondeur.

Figure IV.20 : Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles saturées Ca à différentes profondeurs du profil.

Figure IV.21: Diffractogramme de dépôts orientés d'argile (10-15 cm) après saturation Ca, K et K après extraction Tamura.

- Figure IV.22 : (a) Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles saturées Ca, Ca et solvatées EG avant et après extraction tamura et CBD à 0-5 cm de profondeur. (b) diffractogrammes d'argiles après extraction tamura saturées Ca avec et sans solvation EG aux 3 premiers niveaux du profil.
- Figure IV.23 : Diffractogrammes (réflexion 060) de la fraction argileuse saturée Ca acquit sur des poudres à différents niveaux du profil.
- Figure IV.24 : Analyse thermopondérale différentielle de la fraction argileuse.
- Figure IV.25. : Diffractogrammes acquit à partir de dépôts orientés de la fraction argileuse fine saturée Ca.
- Figure IV.26 : Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles fines saturées K avec chauffage progressifs.
- Figure IV .27. : Comparaison de diffractogrammes d'argiles $< 2\mu\text{m}$ (0-5 cm) et $< 0,1\ \mu\text{m}$ saturées Ca et solvate EG après extraction Tamura.
- Figure IV.28 : Kaolinisation de la biotite.
- Figure IV.29 : Précipitation de kaolinite dans les habitus de l'albite.
- Figure IV.30 : Zone de dissolution du feldspath potassique.
- Figure IV.31 : Analyses chimiques de la fraction argileuse (MET) et de la fraction des sables fins (microsonde) reportée dans le triangle K_2O , Al_2O_3 , $\text{MgO} + \text{FeO}$.
- Figure IV.32 : Répartition des minéraux dans les fractions granulométriques du sol en fonction de la profondeur.
- Figure IV.33: Pourcentage des cations nutritifs dans les fractions et leur localisation dans les minéraux.
- Figure IV.34 : Réactions de transformation des phyllosilicates.
- Figure IV.35 : Caractéristiques minéralogiques et physiques pour la libération d'éléments nutritifs.
- Figure IV.36 : Profil d'altération développé sur un granite.

Chapitre 5. Effets des essences sur les propriétés physico-chimiques de la terre fine

- Figure V.1 : Plan des axes I et II de l'ACP prenant en compte l'ensemble des variables granulométrique des blocs 1 et 2 tous niveaux associés.
- Figure V.2 : Teneurs de chaque fraction granulométrique dans les 2 blocs.
- Figure V.3: Plan des axes I et II de l'ACP prenant en compte l'ensemble des éléments.
- Figure V.4 : Spéciation de Al, Fe en phase solide et Sic dans les 2 blocs (moyennes des différents peuplements dans chaque bloc en mg/100g).
- Figure V.5 : Relation entre carbone et azote dans la terre fine des 2 blocs aux 5 premiers niveaux.
- Figure V.6 : Relation entre différentes variables aux niveaux 1, 2.
- Figure V.7 : Relations entre éléments échangeables, pH, CEC et carbone aux niveaux 1.
- Figure V.8 : Relation entre le pH du sol et les formes de l'aluminium.
- Figure V.9a, b, c : Position des essences des blocs 1 et 2 (niveaux 1,2 3) dans les plans des axes I et II des ACP et effet de la réduction du nombre de variables sur le pourcentage d'explication des axes.
- Figure V.10 : Plan des axes I et II des ACP prenant en compte l'ensemble des variables éléments libres pour les blocs 1 et 2.
- Figure V.11 : Différence proportionnelle du pourcentage de saturation en base recensé dans la littérature entre des essences différentes sur un même site.
- Figure V.12 : Variation de classement des essences lors du passage en stocks, exemple du carbone et du potassium au niveau 1 dans les 2 blocs.

Chapitre 6. Effet de essences sur l'altération des minéraux du sol

- Figure VI.1 : Comparaison de diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles $< 2\mu\text{m}$ et $< 0,1\mu\text{m}$ saturées Ca.
- Figure VI.2 : Ratios des intensités des réflexions à 1,4-1,0 nm et 1,0-0,715 nm des différents peuplements entre 0 et 5 cm de profondeur. Les graphiques a et b représentent les argiles $< 2\mu\text{m}$, et les graphiques c et d les argiles $< 0,1\mu\text{m}$.
- Figure VI.3 : Diffractogrammes d'argiles des 4 répétitions du peuplements de TsF bloc 1 (a) et bloc 2 (b).
- Figure VI.4 : Diffractogrammes d'argiles des différents peuplements du bloc 1 (a) et du bloc 2 (b) à 15 cm de profondeur.
- Figure VI.5 : Diffractogrammes des argiles du niveau 0-5 cm du TSF (a) et du Douglas (b) dans le bloc 1 après saturation Ca et solvation EG. La notation (1) indique qu'un échantillon sous Douglas gonfle plus que les autres répétitions.
- Figure VI.6 : Diffractogrammes d'argiles du niveau 0-5 cm du TSF (a) et du Douglas (b) dans les bloc 1 et 2 après saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.7 : Diffractogrammes d'argiles du TSF bloc 1 et 2 suite à l'extraction tamura, saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.8 : Moyennes des extractions sélectives pour chaque bloc.
- Figure VI.9 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons de surface des peuplements du bloc 1 après saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.10 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons de surface des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.11 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons à 5-10 cm de profondeur des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.12 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons à 10-15 cm de profondeur des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG.
- Figure VI.13 : Comparaison des échantillons des peuplements de Douglas et de TSF du bloc 1 après chauffage à 550°C .
- Figure VI.14 : Moyenne par peuplement des extractions sélectives tamura et CBD sur les argiles du bloc 1 et 2.
- Figure VI.15 : Analyses totales des argiles du Bloc 1 et 2 et CEC mesurée avec le baryum dosé.
- Figure VI.16 : Relation entre Al et Si extrait par la méthode tamura dans le bloc 1 (a) et 2 (b).
- Figure VI.17 : Relation entre CEC et AL extrait par la méthode tamura dans le bloc 1 (a) et 2 (b).

Chapitre 7. Evolution d'une vermiculite en milieu acide : approche expérimentale *in vitro* et *in situ*

- Figure VII.1 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites aux 3 niveaux.
- Figure VII.2 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -2 cm.
- Figure VII.3 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -5 cm.

- Figure VII.4 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -20 cm.
- Figure VII.5 : Comparaison des quantités d'éléments extraits par la méthode Tamura entre les minéraux incubés aux 3 profondeurs et les témoins.
- Figure VII.6 : Relation entre la teneur en sodium et la diminution de la CEC (a) et entre la quantité d'Al interfoliaire extrait par la méthode tamura et la diminution de CEC (b).
- Figure VII.7 : CEC et saturation en fonction de la profondeur d'insertion.
- Figure VII.8 : Quantité d'Al extrait par la méthode tamm et tamura aux 3 niveaux d'étude.
- Figure VII.9 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K insérée aux 3 niveaux.
- Figure VII.10 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturées K après extraction tamura.
- Figure VII.11 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite insérée aux 3 profondeurs saturée K chauffée à 330°C.
- Figure VII.12: Relation entre Na_{ech} et Ca_{ech} (a) et Na_{ech} et Mg_{ech} (b) des vermiculites test insérées aux 3 niveaux.
- Figure VII.13 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K introduite à -2 cm sous différentes essences.
- Figure VII.14 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K introduite à -5 cm sous différentes essences.
- Figure VII.15 : Diffractogramme des vermiculites introduites à -5 cm, saturées K et chauffées à 330°C cm sous épicéa et Douglas.
- Figure VII.16 : Variation de la CEC et de la saturation sous épicéa (E) / épicéa fertilisé (EF) (a) et sous Douglas (D) / Douglas fertilisé (DF) (b) aux 3 profondeurs.
- Figure VII.17 : Diffractogrammes des vermiculites saturées K introduites à -2 cm sous épicéa et Douglas fertilisé et non fertilisé.
- Figure VII.18 : Diffractogrammes des vermiculites introduites à -2 cm sous Douglas et Douglas fertilisé, saturé K et chauffée à 330°C.
- Figure VII.19 : Relation entre la composition de la saturation des la vermiculite et la composition de la solution du sol.
- Figure VII.20 : Effet essence sur les teneurs en Al extrait par la méthode tamura.
- Figure VII.21 : Effet essence sur la CEC des vermiculites sous différentes essences.
- Figure VII.22 : Relation entre la teneur en Al hydroxylé et la CEC des vermiculites.
- Figure VII.23 : Relation entre le taux d'échange en Na et la diminution de CEC pour les couples d'essence E/EF et D/DF.
- Figure VII.24 : Intégration de la variabilité spatiale lors de la mise en place des minéraux test.

Chapitre 9. Interprétation générale

- Figure XIX.1 : Réactions des transformations minéralogiques.
- Figure XIX.2 : Schématisation de la stratégie d'interprétation.
- Figure XIX.3 : Schéma conceptuel des différents processus affectés par la substitution d'essence.
- Figure XIX.4 : Caractéristiques et dynamiques des humus sous les peuplements du site de Breuil.
- Figure XIX.5 : Concentrations en carbone organique dissous dans les solutions de sol des différents peuplements.
- Figure XIX.6 : Concentrations en aluminium organique dans les solutions de sol des différents peuplements.

Figure XIX.7 : Concentrations en nitrate, aluminium et proton dans les solutions de sol des différents peuplements.

Figure XIX.8 : Relation entre aluminium et nitrates dans les solutions de sol.

Figure XIX.9 : Effet du cycle de l'azote sur le bilan de protons lorsque les nitrates produits ne sont pas consommés (a : Tsf et sapin) ou consommés (b : Douglas et pin).

Figure XIX.10 : Concentrations en Al toxique dans les solutions de sol des différents peuplements.

Figure XIX.11 : Effet du type de nutrition azotée sur le bilan de protons du sol rhizosphérique, cas de et du chêne (a) et de l'épicéa (b).

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 3. Matériel et Méthode

Tableau III.1 : Identification des différents peuplements en fonction des études menées.

Tableau III.2 : Résumé des analyses réalisées sur la terre fine inférieure à 2 mm.

Tableau III.3 : Synthèse de l'action des différents réactifs pour l'extraction des formes libres du Fer et de l'Aluminium.

Tableau III.4 : Clef de détermination des minéraux argileux du sol par DRX après différents tests de comportements.

Chapitre 4. Etude de la roche mère et d'un profil de référence

Tableau IV.1 : Analyses chimique des biotites du granite à gros grains.

Tableau IV.2 : Analyses chimiques des biotites du granite à grains moyens.

Tableau IV.3 : Répartition des cations dans la structure des biotites (base 11 oxygènes ; grains moyens (bm) grains grossier (bg)).

Tableau IV.5 : analyse chimique de muscovites du faciès à grains moyens.

Tableau IV.4 : Analyse chimique de muscovites du faciès à gros grains.

Tableau IV.6 : Répartition des cations dans la structure des muscovites (base 11 oxygènes ; grains moyens (mm) grains grossier (mg)).

Tableau IV.8 : Analyse chimique de chlorite du faciès à grains moyens.

Tableau IV.7 : Analyse chimique de chlorite du faciès à gros grains.

Tableau IV.9 : Répartition des cations dans la structure des chlorites (base 14 oxygènes).

Tableau IV.10 : Analyse chimique de feldspath potassique du faciès à gros grains .

Tableau IV.11 : Analyse chimique de feldspath potassique du faciès à grains moyens.

Tableau IV.12 : Répartition des cations dans la structure des feldspaths potassiques (base 8 oxygènes ; granite à gros grains : fg ; à grains moyens : fm).

Tableau IV.13 : Répartition des cations dans la structure des fuseaux d'albite (base 8 oxygènes granite à gros grains : afg ; à grains moyens : afm).

Tableau IV.14 : Analyse chimique de l'albite du faciès à gros grains.

Tableau IV.15 : Analyse chimique de l'albite du faciès à grains moyens.

Tableau IV.16 : Répartition des cations dans la structure de l'albite (base 8 oxygènes granite à gros grains : ag ; à grains moyens : am).

Tableau IV.17 : Analyse chimique du granite à grains grossier (g) et à grains moyens (m).

Tableau IV.18 : Pourcentage de cailloux, densité et granulométrie de la terre fine (da : densité apparente).

Tableau IV.19 : Analyses physico-chimiques de la terre fine.

Tableau IV.20. : Analyses totales et stocks d'éléments de la terre fine (stock donné par hectare).

Tableau IV.21: Elément extraits par dissolutions sélectives de la terre fine.

Tableau IV.22 : CEC mesurée sur la terre fine et calculée à partir des fractions granulométriques.

Tableau IV.23 : Capacité d'échange cationique et composition chimique des fractions granulométriques de la terre fine.

Tableau IV.24 : Résultat des comptages de points au microscope optique dans la fraction sableuse.

Tableau IV.25 : Formule structurale des phyllosilicates issu de la transformation de la muscovite (base 11 oxygènes).

Chapitre 5. Effets des essences sur les propriétés physico-chimiques de la terre fine

Tableau V.1 : Réserve en base (TRB) dans le sol en fonction des placeaux.

Tableau V.2 : Valeurs des paramètres utilisés et estimation du nombre d'échantillons nécessaires (gras) pour établir une différence significative entre peuplements aux seuil de précision souhaité, ici 5 et 10%.

Tableau V.3 : Effet des essences sur AE/T et S/T aux 4 premiers niveaux des profils.

Tableau V.4 : Effet des essences sur la garniture cationique aux 4 premiers niveaux des profils.

Tableau V.5 : Effet des essences sur le pH aux 7 profondeurs.

Tableau V.6 : Effet des essences sur les teneurs en carbone azote et phosphore aux 5 premiers niveaux.

Tableau V.7 : Quantité d'humus mesuré sous les peuplements du bloc 1 (Ranger *et al.*, 2004).

Chapitre 9. Interprétation générale

Tableau XIX.1 : Immobilisation moyenne annuelle des différents peuplements.

Tableau XIX.2 : Synthèse des processus identifiés sous les différents peuplements comme ayant un impact déterminant sur le sol. Les effets sur le sol sont relatifs entre les essences.

Chapitre 1

Introduction générale

En Europe, la surface des plantations résineuses destinées à rentabiliser les terres en friches ou les peuplements feuillus peu productifs a connu une forte hausse depuis plus d'un siècle. En France, depuis le milieu du siècle passé, le Fond Forestier National (FFN) a encouragé la plantation de conifères hors de leur zone géographique naturelle afin de répondre à la demande croissante de la filière bois. C'est sur les sols forestiers, représentés parmi les classes chimiques les plus pauvres (Badeau *et al.*, 1999), et sur les sols de déprise agricole difficiles d'accès (moyenne montagne) ou présentant une contrainte pédologique forte que la majeure partie des plantations a été installée. Au cours des années 1970, les dégradations environnementales provoquent une prise de conscience de l'opinion publique, et le concept de développement durable apparaît dans les années 1980. Cette évolution a amené la communauté scientifique à évaluer l'impact de l'introduction de résineux sur les écosystèmes. Il est reproché aux résineux, et notamment à l'épicéa commun, d'acidifier le milieu et de réduire la fertilité des sols. Si certaines tendances ont été clairement établies, de nombreux aspects restent sujets à controverse. Quoi qu'il en soit, de nombreux scientifiques ont montré que la substitution d'espèces forestières, résineuses ou feuillues, a un impact sur l'ensemble de l'écosystème. Cette modification du milieu après substitution d'essences intervient notamment sur : i) Les flux entrants et sortants de l'écosystème forestier ii) Les flux internes d'éléments iii) la structuration du sol, le microclimat et le régime hydrique iv) la microflore et la pédofaune.

1 Evolution de la composition arborée de la forêt française

La surface forestière française a connu des variations importantes dans le passé. La forêt occupait environ 40 Mha après la dernière glaciation il y a 12000 ans (de Monza, 1991) pour atteindre 8,5 Mha au milieu du 19^{ième} siècle (Cinotti, 1996). L'homme a souvent eu une action préjudiciable envers la forêt (déforestation, exploitation excessive, pâturage de troupeaux...). Pour faire face à la demande croissante de la filière bois, certains pays ont incité à la plantation de terres agricoles et ont rationalisé la gestion forestière. En France, ces mesures, conjuguées aux effets de la déprise agricole, ont permis un accroissement des surfaces forestières qui atteignent actuellement 14,5 MHa. La productivité a également été améliorée par l'introduction d'essences alloctones (sapin de Douglas, chêne rouge d'Amérique...) et en favorisant certaines essences natives aux rendements élevés.

L'influence de l'homme sur la composition arborée de la forêt a probablement débuté bien avant le 19^{ème} siècle, mais les informations sont fragmentaires avant les premières statistiques forestières (Daubrée, 1912; Mathieu, 1878) ou tiennent compte des nécessités économiques de l'époque (Ningre and Doussot, 1993). Entre 1912 et 1984, des essences telles que l'épicéa commun ou le pin sylvestre sont abondamment plantées notamment en dehors de leur aire naturelle de répartition. Certaines essences exotiques ont par ailleurs été implantées massivement pour leur vitesse de croissance exceptionnelle (*e.g.* sapin de Douglas). L'augmentation de la superficie des peuplements résineux, notamment dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle sous l'impulsion du fond forestier national, s'est faite au détriment de certaines essences feuillues telle que le charme. D'autres feuillus comme le chêne et le hêtre ne subissent qu'une diminution modérée.

Cette évolution se poursuit de nos jours comme les statistiques de la période 1984-1994 le montrent : 25% de la surface plantée en 1993 l'a été en épicéa commun ou en sapin de Douglas (Ministère de l'agriculture, 1996).

En moins d'un siècle, la superficie et la composition de la forêt française ont donc significativement évoluées : la superficie de l'épicéa commun a plus que doublé et le Douglas constitue à présent 2% de la superficie forestière française totale. Bien que l'accroissement des surfaces forestières résineuses soit important, la forêt française reste encore majoritairement peuplée de feuillus (63% selon l'Inventaire Forestier National (IFN)). La situation de certains pays européens est beaucoup plus accentuée comme l'Ecosse où près de 50% de la surface boisée est occupée par une essence allochtone (épicéa de sikta ; Locke, 1987).

2 Conséquences des modifications de la composition arborée de la forêt.

L'accroissement de la surface occupée par des essences résineuses, par ailleurs souvent implantées en peuplements monospécifiques et équiens, a amené le milieu scientifique à s'interroger sur l'impact de ce que certains mouvements non gouvernementaux ont appelé « l'enrésinement de la France ». De nombreuses études ont été menées sur cette problématique sans toutefois répondre à toutes les interrogations et plusieurs aspects restent sujets à controverses (*e.g.* l'effet des essences résineuses vs podzolisation). Certaines études

ont abouti à des conclusions erronées car elles comparent des essences sur des sols différents (Binkley, 1995; Morris and Miller, 1994).

Dans le cadre des résolutions prises en faveur du ‘développement durable’ de nos sociétés par la communauté internationale (conférences de Rio de Janeiro, 1992, d’Helsinki, 1993, de Paris, 2007) ou nationale (Grenelle de l’environnement Paris, 2007), il est légitime d’apporter des réponses aux problèmes écologiques, soulevés par la modification récente de la composition de nos forêts. L’un des problèmes centraux pour le gestionnaire est de savoir si l’introduction de nouvelles essences peut avoir un impact sur la fertilité des sols.

Dans ce contexte, il est apparu opportun d’étudier les effets des principales essences des forêts françaises sur les sols (Bonneau, 1979). Après avoir exposé l’historique de ce phénomène, nous présenterons les approches utilisées au cours de cette étude.

3 Approche de l’étude : des essences sur un même sol

Les observations effectuées sur un sol proviennent en partie des usages passés, c'est-à-dire que l’utilisation préalable exercée sur celui-ci agit sur son fonctionnement actuel. Cet ‘effet mémoire’ a été mis en évidence par différents auteurs (Kalbitz *et al.*, 1999; Kawahigashi *et al.*, 2003; Parfitt *et al.*, 2003). Du fait de la possibilité de voir un effet de l’essence gommé par les propriétés du sol, résultant du passé du site, de la climatologie, de la roche mère, il apparaît nécessaire de mesurer l’impact de différentes essences sur un même sol, le plus homogène possible sans autres facteurs de variation que l’essence introduite. Ce paramètre fondamental qui conditionne la validité des résultats a été discuté dans la littérature : Binkley (1995) rapporte que plusieurs études ont comparé des peuplements résineux et feuillus sur des sols différents ce qui a conduit à des confusions de facteurs et à des conclusions erronées sur les évolutions pédologiques.

L’interaction essence $\times$ milieu peut être interprétée de 2 façons : i) les caractéristiques intrinsèques de l’essence sont stables, l’évolution du sol dépend de son pouvoir tampon. ii) les caractéristiques intrinsèques de l’essence varient en fonction du milieu, l’évolution du sol est fonction du pouvoir tampon et des caractères exprimés par l’essence.

En général, les études de l’effet des essences portent sur des sols relativement pauvres chimiquement (*e.g.* sol acide, désaturé avec faible pouvoir tampon) car les risques de dégradation y sont les plus élevés (Nys, 1987).

Avec le souci de répondre au mieux à ces critères, le site expérimental de la forêt de Breuil-Chenue (Morvan) a été mis en place par la station de recherche sur les sols et la fertilisation

en 1976 sous la direction de Maurice Bonneau (INRA Nancy). L'objectif principal du dispositif est d'étudier l'effet de la substitution d'essence sur le fonctionnement biogéochimique et biologique de l'écosystème. Les essences comparées dans cette étude sont toutes situées sur ce même site en peuplements adjacents.

4 Objectifs de l'étude

Les objectifs de cette étude sont doubles : d'une part il s'agit de caractériser le sol par une étude approfondie axée sur la minéralogie de ses constituants et d'autre part de discriminer les essences forestières vis-à-vis de leur potentiel d'altération et d'acidification sur ce même sol. Le but ultime étant de pouvoir juger *in fine* le caractère durable des différentes plantations. L'amélioration des connaissances sur le sujet est nécessaire en vue de fournir des recommandations pour les aménagistes afin de préserver la fertilité des sols sensibles. Pour répondre à ces objectifs, plusieurs étapes sont requises :

Une étude détaillée de la roche mère et d'un sol de référence a été effectuée pour comprendre le mode de formation du sol ainsi que les processus de transformation des minéraux indépendamment de l'essence. Suite à la compréhension du système roche/sol, l'effet des différentes essences sur la phase solide a été évalué.

4.1 Etude de la roche mère et d'un profil de sol « climacique »

Les objectifs de ce chapitre sont, d'une part, de caractériser la roche mère à l'origine du sol et d'autre part de comprendre la formation du sol d'un point de vue minéralogique. Cet objectif est réalisé en partie par une quantification des différents minéraux dans chaque fraction granulométrique de la terre fine. Dès lors, les stocks d'éléments nutritifs peuvent être calculés et localisés dans les minéraux en fonction de leur taille. Les réactions de transformation et de néoformation sont identifiées. Cette étude est indispensable à la compréhension de l'effet d'une substitution d'essence sur la dynamique actuelle d'évolution des minéraux de ce sol.

4.2 Effet du changement d'essence sur les propriétés physico-chimiques et chimiques de la terre fine

La phase solide possède une 'inertie' importante aux variations de tous ordres, mais en fonction de paramètres intrinsèques de type 'pouvoir tampon', le sol est susceptible d'évoluer

plus ou moins rapidement, et des seuils peuvent être franchis, conduisant à des comportements nouveaux, très généralement moins favorables que ceux correspondant à l'état précédent.

Afin d'évaluer ces évolutions, en fonction des essences, une étude comparative des propriétés de la terre fine est mise en œuvre : il s'agit de caractériser les sols des différentes plantations et leur fonctionnement pédogénétique actuel, en particulier lié aux processus d'acidification et de disponibilité en éléments nutritifs.

4.3 Caractériser les évolutions minéralogiques actuelles en fonction des essences :

Par l'étude des fractions minérales fines des horizons superficiels

L'objectif est de comparer l'évolution des cortèges minéralogiques présents sous les différentes essences. Les fractions fines du sol sont étudiées en raison de leur surface spécifique très élevée leur permettant une réactivité et une intégration efficace des modifications de leur environnement. Ces minéraux ont des propriétés physico-chimiques essentielles au comportement et au fonctionnement du sol et la modification éventuelle des processus d'acidolyse et de complexolyse pourraient les affecter significativement. Cette étude est réalisée à partir d'échantillons prélevés en surface des profils car c'est dans cette zone que l'interaction avec l'essence est la plus forte (humus, densité racinaire...).

Par l'expérimentation *in situ* : les vermiculites test

Il s'agit d'employer des sondes minérales capables d'intégrer les modifications du milieu provoquées par une substitution d'essence. L'évolution des minéraux incubés dans le sol se traduit par une modification de leur garniture cationique initiale et par un blocage des espaces interfoliaires par précipitation d'oxy-hydroxydes alumineux (Augusto *et al.*, 2001). Les minéraux frais réactifs sont des sondes efficaces pour tester les mécanismes actuels du fonctionnement du sol, dont les résultats sont d'autant plus aisés à interpréter que les calibrations ont été effectuées en conditions contrôlées.

Parallèlement à l'étude de l'évolution des vermiculites test incubées *in situ*, une dissolution du même minéral a été réalisée *in vitro* en milieu acide afin de préciser les mécanismes de l'altération.

Par l'étude d'un sous milieu réactionnel : le sol rhizosphérique.

L'objectif est de distinguer pour 2 essences au fonctionnement contrasté (un feuillu et un résineux), l'impact du sous système réactionnel qu'est la rhizosphère vis à vis des propriétés physico-chimiques du sol et de l'altération des minéraux comparativement au sol global (non rhizosphérique). Les interactions à cette interface sont entre autres orientées par la nutrition azotée ammoniacale ou nitrique des essences avec les conséquences connues sur le bilan de protons. La vitesse de réaction du proton conduit à discrimination rapide du sol rhizosphérique par rapport au sol éloigné des racines.

Interprétation de l'effet essence sur la phase solide du sol

Le site atelier de Breuil a été mis en place avec pour objectif principal l'étude de la substitution d'essence sur le fonctionnement biogéochimique et biologique de l'écosystème: les observations visent à identifier les changements au niveau des sols (biologie, phase solide, solutions, phase minérale et phase organique) et à conclure quant aux conséquences possibles pour les différentes fonctions du sol et de l'écosystème en général.

Dans ce cadre, l'interprétation des résultats acquis dans cette thèse sur le sol solide se fera en liaison étroite avec les différents travaux réalisés ou en cours sur le site. Les résultats contribuant à cette interprétation porteront essentiellement sur 3 compartiments de l'écosystème : la végétation, la matière organique du sol et les solutions du sol. Cette interprétation sera l'objet de la discussion générale.

Chapitre 2

Synthèse bibliographique

1 Rappel sur les flux d'éléments au sein de l'écosystème forestier

Un écosystème peut être modélisé par une série de différents compartiments biotiques et abiotiques. Ces compartiments sont reliés par des flux internes d'éléments et d'énergie. L'ensemble de ces flux définit le cycle biogéochimique qui, lorsqu'il est équilibré, est un mécanisme performant pour le maintien de la qualité du sol par recyclage permanent des éléments nutritifs dans l'écosystème. Ces différents flux sont représentés dans la figure I.1. Son économie en éléments et en énergie est ouverte, des apports et des pertes se font par l'intermédiaire des phases gazeuses et liquides.

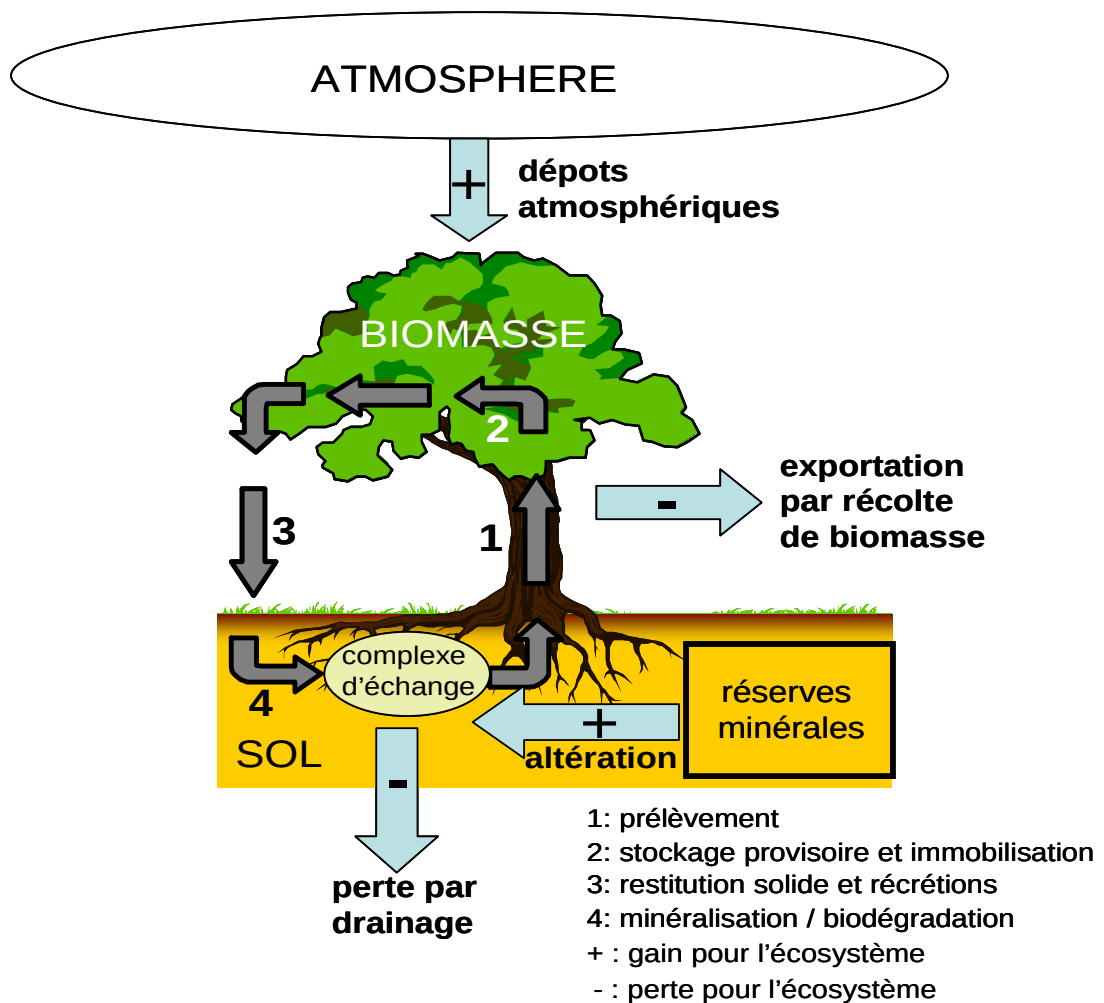


Figure II.1 : Schématisation des principaux flux d'un écosystème forestier.

Dans une certaine mesure, les écosystèmes sont stables et résilients. Un déséquilibre d'origine naturel ou anthropique peut être donc être 'absorbé' de façon plus ou moins efficace selon la nature de l'écosystème et l'intensité du déséquilibre (*e.g.* systèmes tampons vs acidification).

Dans un écosystème simple, deux flux d'entrée et deux flux de sortie peuvent modifier la quantité d'éléments disponibles dans un écosystème non amendé et non fertilisé (Bormann and Linkens, 1979; Ranger and Turpault, 1999). Les apports atmosphériques et le flux de cation issu de l'altération des minéraux du sol constituent les entrées. La perte d'éléments dans les eaux de drainage et l'immobilisation dans la biomasse constituent les sorties (figure II.1) :

1. Les dépôts atmosphériques (secs et humides) fournissent une part importante des apports en éléments. Dans certains sites oligotrophes, ces apports sont primordiaux au maintien de la productivité de l'écosystème (par exemple apport de calcium). L'origine de ces dépôts est à la fois naturelle (*e.g.* d'origine marine, volcanique, poussières liées à l'érosion etc) et anthropique (*e.g.* NO_x et SO₂ produits par le trafic automobile et plus généralement par la combustion d'énergies fossiles). Dans ce cas, les dépôts sont potentiellement acides car l'azote et le soufre peuvent rentrer dans l'écosystème sous forme d'acide nitrique et sulfurique et représenter une contrainte pour l'écosystème.
2. L'altération des minéraux du sol libère leurs éléments constitutifs, qui étaient jusque là non disponibles pour les différents organismes de l'écosystème. La quantité de minéraux contenant des éléments nutritifs d'un sol dépend des caractéristiques du matériau parental et de son degré d'évolution. Cette ressource est limitée et non renouvelable (Ezzaim, 1997 ; Fichter, 1997). Des caractéristiques de la phase minérale, dépend en large partie, la capacité d'un sol à neutraliser l'acidité en se comportant comme un puits de protons par échange d'ions et par dissolution ou transformation des minéraux.
3. Lorsque des précipitations suffisantes atteignent l'écosystème, la lixiviation et le lessivage se produisent et drainent en profondeur éléments et particules. Ce flux de drainage peut aller soit vers les nappes soit rejoindre les eaux de surface. Il représente une perte pour le sol et un apport d'éléments pour les écosystèmes avals.

4. Le prélèvement de cations par le système racinaire des arbres et leur fixation dans la biomasse représente un flux important dans les cycles biogéochimiques.

Le prélèvement de nutriments sous forme de cations se traduit par un bilan positif de protons excrétés dans le sol puisque l'arbre prélève en général un excès de cations par rapport aux anions (Bonneau *et al.*, 1987). Cela se traduit directement au niveau de l'environnement racinaire des essences. De plus, l'alimentation nitrique ou ammoniacale des arbres a un rôle très fort quant à l'acidification du sol autour des racines (Chaignon *et al.*, 2002; Zaccheo *et al.*, 2006).

L'exportation de biomasse lors de l'exploitation d'une parcelle conduit à un appauvrissement en cations et produit une acidification du sol dont l'importance dépend à long terme de la méthode de récolte (Glatzel, 1991; Sverdrup and Warfvinge, 1990). Dans les régions soumises à une faible pollution atmosphérique, ces pertes en cations alcalins et alcalino-terreux peuvent être beaucoup plus acidifiantes que l'effet des apports atmosphériques (Abrahamsen, 1987; Federer *et al.*, 1989).

Le même schéma général s'applique à toutes essences, avec des petits compartiments de biomasse (feuilles ou aiguilles, rameaux, jeunes branches, petites racines) plus concentrés que les gros (grosses branches, grosses racines, tronc). Les récoltes des seuls troncs, notamment après écorçage, sont donc relativement peu contraignantes pour le sol. A l'inverse, la récolte des petits compartiments (rémanents), très coûteuse pour la fertilité du sol est à proscrire dans une majorité de situations (Cacot *et al.*, 2006).

L'échelle spatiale de mesure de ces flux est la placette forestière ou le bassin versant

2 Altération des minéraux du sol

Les processus d'altération supergène d'un matériau donnent naissance à un ensemble de composés très spécifiques, le complexe d'altération. Les cations alcalins et alcalino-terreux sont lixiviés en dehors du profil (Tardy, 1969). Le fer, l'aluminium et la silice ainsi qu'une proportion de cations alcalins et alcalino-terreux encore présents détermine la minéralogie du complexe d'altération (Pédro, 1993). Les minéraux secondaires et leurs propriétés permettent de caractériser le type d'altération. Le degré d'altération d'un matériau est défini par la quantité de minéraux primaires altérables qui a déjà disparu lors de l'évolution (Pedro, 1993). Quatre types de réactions sont mises en jeu lors de l'altération supergène des minéraux du sol : microdivision, dissolution, transformation et néoformation. En sols acides, sous climats tempérés, les minéraux secondaires sont essentiellement représentés par des phyllosilicates et

des minéraux à organisation à courte distance, le phénomène d'aluminisation des espaces interfoliaires des phyllosilicates 2/1 expansibles est courant et se traduit le plus souvent par la formation d'une couche discontinue d'oxy-hydroxydes d'aluminium.

La microdivision est une transformation physique importante qui conduit à une augmentation de la surface exposée aux solutions du sol. Dejou *et al.*, (1977) ont montré que ce mécanisme est intense sous climat tempéré.

Trois réactions, (dissolution, transformation et néoformation) participent positivement ou négativement au flux d'élément libéré dans l'écosystème. Lors de la dissolution, les éléments constituant le réseau cristallin du minéral sont solubilisés. Lors de la réaction de transformation seule une partie des ions constitutifs du minéral d'origine est extraite, l'autre partie va servir à la formation d'un minéral secondaire avec une restructuration partielle du réseau silicaté du minéral primaire. La néoformation ou précipitation, au contraire, soustrait des ions au milieu pour former une phase thermodynamiquement stable dans le sol. Le bilan de ces différentes réactions constitue le flux d'altération.

Les échanges ioniques n'interviennent pas directement dans le flux d'altération, ils sont la résultante de l'équilibre entre les ions en solution et les ions présents sur le complexe d'échange (principalement les phyllosilicates et la matière organique dans l'horizon A et les phyllosilicates seuls dans les horizons 'minéraux'). Ils sont régis par les lois d'échange d'ions en fonction des propriétés du solide (sélectivité d'adsorption, charge) et de la solution (composition, force ionique, vitesse de transfert...). La recharge en éléments nutritifs du complexe d'échange se réalise en partie à travers le flux d'altération. L'état de la garniture cationique du complexe absorbant et son évolution rendent compte de l'état d'équilibre de l'écosystème.

Les horizons de surfaces des sols sont intensément colonisés par les organismes vivants (racines des végétaux supérieurs, champignons, bactéries, pédofaune...). Ceux-ci produisent du gaz carbonique et excrètent des substances organiques issues de leur propre métabolisme ou par le résultat de leur activité de biodégradation de la matière organique. En effet, la vie d'une chaîne de décomposeurs est assurée par l'énergie chimique apportée par la litière et les racines mortes. L'altération biochimique domine la pédosphère (Berthelin *et al.*, 1994). Les effets d'une végétation forestière sur l'altération et la néoformation sont multiples. L'action consécutive de différentes espèces de métabolites microbiens distingue entre autres les sols forestiers acides (Rehfuess, 1981). Par exemple, l'action directe des mycorhizes peut être

particulièrement efficace dans l'altération des minéraux : sur un temps court, les champignons symbiotiques peuvent provoquer une vermiculitisation de phlogopites par extraction du potassium (Hinsinger and Jaillard, 1990; Paris *et al.*, 1995) ou encore une mobilisation du fer via la production de sidérophores (Liermann *et al.*, 2000b). La rhizosphère est considérée comme un environnement spécifique où les flux de matière et d'énergie entre le sol et la plante sont particulièrement intenses, affectant les conditions physico-chimiques et les conditions microbiologiques du sol. Dans ce milieu, la plante absorbe l'eau et les éléments minéraux nécessaires à son développement et à sa croissance induisant ainsi des modifications importantes du potentiel de l'eau et des concentrations ioniques du sol rhizosphérique (Hinsinger, 1998). La respiration racinaire augmente la pression partielle de CO₂ dans la rhizosphère ce qui conduit à une source importante de protons lorsque l'acide carbonique est significativement dissocié (> pH 5) (Reuss and Johnson, 1986). Ces échanges ioniques et gazeux entre les racines des végétaux et le sol contribuent à modifier de façon notable le pH (Hinsinger *et al.*, 2003; Hoffland, 1992; Nye, 1981) et le potentiel d'oxydo-réduction (Bienfait *et al.*, 1983; Brown and Ambler, 1973; Marschner, 1995) de la rhizosphère et, par la suite, la biodisponibilité de nombreux éléments minéraux nutritifs ou non (Hinsinger, 1998; Jones *et al.*, 2003; Marschner, 1995). De plus, les racines des plantes libèrent divers composés organiques dans le sol environnant. Les exsudats racinaires influencent de façon sensible les propriétés chimiques du sol. Leurs effets peuvent être comparés à celui des métabolites microbiens et fongiques. Ce processus, nommé rhizodéposition, comprend les cellules détachées de la coiffe, les lysats, les mucilages et les exsudats. De nombreux travaux ont déjà clairement montré l'influence de l'activité rhizosphérique sur le sol et notamment dans les processus d'altération de la phase minérale (Bakker *et al.*, 2004; Berthelin and Leyval, 1982; Boyle and Voigt, 1973; Callot *et al.*, 1982; Hinsinger *et al.*, 1992; Jackson and Voigt, 1971; Leyval and Berthelin, 1991; Spyridakis *et al.*, 1967). Cependant, la majorité de ces travaux porte sur des plantes agricoles et sont réalisés en laboratoire afin de s'affranchir de la complexité du fonctionnement des écosystèmes. Ainsi, la rhizosphère et plus encore ses propriétés minéralogiques n'ont été, jusqu'à présent, que très peu étudiées *in situ* dans les écosystèmes forestiers.

3 Effet des essences sur le cycle biogéochimique

Il a été mis en évidence depuis longtemps que les essences influençaient les caractéristiques physico-chimiques et biologiques des sols (Binkley, 1995; Binkley and Giardina, 1998; Breemen, 1995; Duchaufour and Bonneau, 1961; Flanagan and Cleve, 1983; Nys, 1987; Oulehle and Hruska, 2005; Ranger *et al.*, 1995; Raulund-Rasmussen and Vejre, 1995; Turner and Franz, 1985; Zinke, 1962). D'après Van Breemen (1995), les transformations des sols induites par les facteurs biotiques affectent les propriétés physiques du sol (pédoclimat, structure, capacité de rétention en eau...), les propriétés chimiques (pH, saturation, éléments prélevés et recyclés...), biochimiques (qualité des restitution solide : teneurs en tanins, lignines celluloses azote...) et les propriétés biologiques (biodégradation, stimulation/inhibition de fonctions...). Les origines de ces modifications sont multiples et leurs intensités varient en fonction des essences (Ranger *et al.*, 1995). Elles sont d'ordre biologique, biochimique, physico-chimique et climatique.

3.1 Effet des essences sur les flux d'éléments entrant dans l'écosystème (figure II.1)

Les apports atmosphériques

L'interception des dépôts atmosphériques est pour une essence directement liée à sa morphologie, ainsi qu'à son cycle végétatif annuel. Les caractères favorisant l'interception sont la taille de l'arbre, son indice foliaire, la durée de feuillaison la géométrie du houppier, la morphologie des feuilles ou des aiguilles et la position du peuplement par rapport au relief ou à la lisière (Augusto, 1999). Certaines différences distinguent les résineux des feuillus : Ils sont généralement plus grands (Vannière, 1984), ont un indice foliaire plus important (Bréda, 1999), et sont sempervirents. Ces caractéristiques font que les conifères captent plus d'éléments tel que le soufre (Bergkvist and Folkeson, 1995; Brown and Iles, 1991; Miller *et al.*, 1991). Les pluvioléssivats sous résineux sont plus acides que sous feuillus (Balsberg-Pahlsson and Berkvist, 1995; Brown and Iles, 1991; Miller *et al.*, 1991; Nys, 1987). Les phénomènes d'échange d'ions ou de transformation au niveau du feuillage ne permettent pas d'établir une relation directe entre la quantité de dépôts atmosphériques et l'acidité des pluvioléssivats (Augusto, 1999). L'âge du peuplement est une variable importante qui

influence directement l'indice foliaire et la hauteur des arbres. Certains auteurs ont mis en évidence une augmentation de l'interception avec l'âge des peuplements (Hughes *et al.*, 1994; Marques, 1996).

Altération des minéraux du sol et acidité

Peu d'études ont été réalisées sur l'impact des essences sur le flux d'altération et c'est une variable difficile à mesurer *in situ* (Kolka *et al.*, 1996).

Plusieurs méthodes ont été utilisées apportant des éléments de réponse qualitatifs (divergence dans les réactions de transformation des minéraux) ou quantitatifs (dissolution, variation de paramètres). Plusieurs échelles d'études ont été adoptées du bassin versant au profil de sol. Les méthodes utilisées pour mettre en évidence l'effet essence sont variées :

Les bilans entrées - sorties d'éléments ont été utilisés (Bergkvist and Folkeson, 1995; Fichter *et al.*, 1998; Lelong *et al.*, 1990) et nécessitent 2 hypothèses majeures : altération = (exportation de biomasse + drainage) - apports atmosphériques ainsi que l'hypothèse d'équilibre de l'écosystème.

Le bilan iso-éléments, méthode transposée de la géologie à la pédologie, calcule l'altération en considérant que les horizons profonds n'ont été ni altérés ni enrichis et prend un élément ou un minéral comme invariant au sein des horizons altérés (Lelong and Souchier, 1979; Nys, 1987; Sohet *et al.*, 1988).

Ces méthodes semblent montrer que l'épicéa favorise l'altération des minéraux par rapport au hêtre. L'ordre de grandeur de la différence est variable selon l'élément considéré : entre 0 et 5 fois plus sous épicéa par rapport au feuillu.

Les minéraux test mettent en évidence un effet essence dans les réactions de transformation (phyllosilicates) et de dissolution (feldspaths). L'effet altérant et acidifiant des essences a été démontré en laboratoire en utilisant des phyllosilicates (Leyval, 1988) et *in situ* (Augusto *et al.*, 2001; Ranger *et al.*, 1990; Sadio, 1982). Augusto *et al.*, (2000) ont montré une accélération de la vitesse de dissolution d'un plagioclase sous résineux (épicéa, pin sylvestre) par rapport aux feuillus (chêne et hêtre).

Raulund-Rasmussen *et al.*, (1998) ont mis en évidence en laboratoire que les solutions de sol prélevées sous épicéa dissolvaient plus fortement un feldspath que ne le font des solutions obtenues sous chêne et hêtre. L'acidification est favorisée sous épicéa et sous pin sylvestre comparativement aux feuillus ce qui augmente le degré d'altération des minéraux par ces essences (Bonneau, 1979; Dupraz *et al.*, 1986; Nys, 1987; Ovington and Madgwick, 1957).

Ces variations sont souvent reliées aux litières, celles des résineux produisant plus d'acidité organique (Ovington, 1953; Priha and Smolander, 1997; Raulund-Rasmussen and Vejre, 1995), et à la capacité d'interception des dépôts atmosphériques potentiellement acides plus importante (Hornung *et al.*, 1990).

La quantité des hyphes colonisant les minéraux test ne semble pas varier en fonction de l'essence bien que leur composition spécifique soit modifiée (Tyler, 1992). Le fait que les différentes espèces de champignons et bactéries de sol n'aient pas le même pouvoir altérant (Calvaruso, 2006; Paris *et al.*, 1995), et que les cortèges soient variables selon les essences, suggère que l'effet d'une essence sur les minéraux se produit en partie via la microflore du sol.

Si un effet essence est significatif, il est le plus important dans la première dizaine de centimètres du sol (Binkley and Valentine, 1991; Tice *et al.*, 1996) et reste néanmoins inférieur à l'effet d'autres facteurs tel que le type de roche mère et la profondeur d'insertion (Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995).

Il est à noter que toutes les essences excrètent des cations (et notamment des protons) par leur système racinaire pour maintenir leur équilibre ionique interne. Cette excrétion est due à une absorption plus importante de cations que d'anions à partir de la solution du sol (Gijsman, 1990; Johnson, 1992). C'est ainsi que des essences produisant plus de biomasse comme l'épicéa par rapport au hêtre acidifient plus le milieu (Matzner and Ulrich, 1983). La nutrition azotée influe fortement sur les flux de protons : une espèce consommatrice de NH_4^+ excrète plus de protons pour conserver son équilibre ionique qu'une espèce absorbant majoritairement du NO_3^- . L'acidification du sol par une essence est en forte interaction avec le milieu (intensité des flux d'eau, dépôts atmosphériques, pouvoir tampon du sol (Reuss and Johnson, 1986). Raulund-Rasmussen et Vejre, (1995) et Skeffington (1983), ont montré par une méta analyse portant sur 26 cas, une acidification significativement plus forte sous résineux. L'écart de pH entre l'épicéa d'une part et le hêtre, le chêne et le bouleau verruqueux d'autre part est de 0,4 unité pH supérieur pour les feuillus (Augusto, 1999). Les comparaisons intra feuillus et intra résineux ainsi que pour d'autres essences telle que le pin et le douglas sont rendues hasardeuses par le faible nombre d'études adéquates.

3.2 Effet des essences sur les flux d'éléments sortant de l'écosystème (figure II.1)

Exportation d'éléments par la récolte des bois

Les concentrations en éléments dans le bois des différentes essences sont variables. Il est admis que les feuillus produisent un bois plus concentré en éléments que les résineux (Cole and Rapp, 1980; Perala and Alban, 1982; Wilson and Grigal, 1995) du fait de leur moindre efficacité. Bien que ces différences soient réelles, il est établi que le mode d'exportation et de récolte est le facteur le plus important vis-à-vis de l'exportation d'éléments (fréquence et élément de l'arbre exporté).

En effet, le feuillage, les branches et l'écorce sont enrichis en élément comparativement au tronc. La récolte de ces compartiments en plus du tronc provoque une perte en éléments très supérieure à la récolte du tronc seul (Fahey *et al.*, 1991; Gower and Son, 1992; Yanai, 1998) et favorise l'acidification du milieu (Olsson *et al.*, 1996). L'âge du peuplement récolté conditionne lui aussi le niveau de l'exportation d'éléments. Les tissus des jeunes arbres sont en moyenne plus concentrés en éléments ce qui implique qu'une révolution forestière courte sera plus déficitaire en éléments qu'une révolution plus longue (Krapfenbauer and Buchleitner, 1981; Ranger *et al.*, 1995). Ce problème est donc complexe et aucune hiérarchie d'exportation d'éléments n'a été proposée pour différencier les essences. A biomasse égale, les feuillus possèdent une minéralomasse plus importante que celle des résineux mais leur production de biomasse est moindre (Vannière, 1984) et le temps de révolution est par conséquent plus long.

Régime hydrique et perte par drainage

Les résineux favorisent l'interception des précipitations par rapport aux feuillus (Ahmad-Shah and Rieley, 1989; Aussenac and Boulangeat, 1980; Bergkvist and Folkesson, 1995; Heinrichs and Mayer, 1977; Noirfalise and Vanesse, 1975). En moyenne, le chêne et le hêtre interceptent entre 25% des précipitations alors que le sapin, l'épicéa, le pin et le Douglas interceptent entre 35 et 45% (Norden, 1994).

Le mode d'arrivée au sol des précipitations diffère selon les essences : le rapport pluie/sécheresse/écoulement de tronc varie avec l'essence. Aussenac (1975) distingue 2 groupes,

l'un à fort écoulement de tronc comprenant le hêtre et le Douglas et l'autre avec faible écoulement de tronc comprenant le pin, le sapin, l'épicéa et le chêne.

Les travaux sur évapotranspiration réelle (ETP) n'ont pas permis de distinguer un effet des essences sur cette variable parce que plusieurs facteurs non spécifiques contrôlent l'intensité de l'ETP. Néanmoins, certains auteurs ont montré que le facteur le plus important contrôlant l'ETP est l'indice foliaire (Breda *et al.*, 1993; Granier *et al.*, 1999). Les résineux ayant en moyenne un indice foliaire plus élevé que les feuillus, il est possible que l'ETR de ces peuplements soit supérieure à celle des peuplements feuillus. Certaines études ont mesuré des humidités plus faibles sous épicéa que sous hêtre (Benecke and Mayer, 1971; Nihlgard, 1969) ce qui peut être la conséquence d'une interception et d'une ETR supérieure sous cette essence. Les essences ont un effet sur la quantité d'éléments perdue par drainage. Il a été montré que l'épicéa perd plus d'éléments que le hêtre (Bergkvist and Folkeson, 1995; Fichter *et al.*, 1998; Lelong *et al.*, 1990; Matzner, 1988; Nys, 1987). En moyenne l'épicéa perd 2 à 4 fois plus d'éléments par drainage que le hêtre. Cependant, selon le site et l'élément considéré, les flux d'éléments perdus par drainage peuvent varier jusqu'à un facteur 10.

3.3 *Impact des essences sur les flux internes*

La matière organique

La chute des feuilles et des aiguilles fournit un stock considérable de matière organique au sol. La masse de litière qui atteint le sol chaque année est relativement indépendante du type de végétation forestière. Les retombées solides annuelles moyennes sont de l'ordre de 3,5 à 4 tonnes par hectare (Augusto, 1999). Pour des éléments tel que Mg, Ca, K et N, les essences feuillues présentent des litières plus riches que celles des résineux. L'accumulation des litières sur le sol dépend de plusieurs facteurs : le type de sol (*e.g.* l'acidité), le climat, l'humidité etc. Sur un site donné, l'accumulation de litière est en moyenne deux fois plus importante sous résineux que sous feuillus (Augusto, 1999). La vitesse de décomposition dépend en effet de la qualité de la MO apportée : dureté, forme des retombées, teneurs en composés labiles, rapport lignine/N (Bauzon *et al.*, 1969; Gower and Son, 1992; Harmon *et al.*, 1990). Des différences histochimiques caractéristiques des litières de résineux expliquent leur accumulation plus importante que sous feuillus : des rapports C/N plus élevés (Bauzon *et al.*, 1969; Moukoui, 2006; Nihlgard, 1971; Ovington, 1954), moins de composés labiles (Nykvist, 1963). L'incubation de cellulose *in situ* sous différentes essences a permis de mettre en évidence des

conditions de dégradation moins favorable sous épicéa que sous feuillus (Mikola, 1985; Moukoui, 2006; Nys and Howson, 1985). L'accumulation et la mauvaise dégradation des litières est une source importante d'acidité organique sous résineux. L'essence forestière est donc un facteur important qui est en forte interaction avec les conditions du milieu (Meentemeyer and Berg, 1986; Toutain, 1974).

La quantité de matière organique dans le sol semble en relation directe avec l'accumulation de litière. D'après les données de la littérature, Gårdenäs (1998) a pu définir un classement des essences suivant les teneurs en MO des sols : épicéa > (pin ; hêtre) > (Douglas ; bouleau ; chêne).

La nitrification

Dans les sols forestiers, l'azote minéral est essentiellement fourni au sol par les dépôts atmosphériques et par la minéralisation de l'azote organique, car la pratique de la fertilisation azotée est très rare.

Les bactéries, les champignons et certains animaux sont capables de transformer l'azote organique en ammonium. L'ammonium peut être oxydé en nitrate par des bactéries chémo-autotrophes, utilisant le CO₂ comme source de C. Ces bactéries nitrifiantes autotrophes sont généralement considérées comme acido-sensibles. Certains organismes nitrifiants des sols très acides sont hétérotrophes et utilisent le C organique comme source de C (Brierley *et al.*, 2001; De Boer and Kowalchuk, 2001). Des champignons en particulier, dans les sols forestiers acides et riches en carbone, pourraient transformer directement l'azote organique en nitrate (De Boer & Kowalchuk 2001) mais l'importance de ce processus est encore discutée. La production nette de nitrate dans les humus forestiers est positivement liée au pH et négativement au rapport C/N, qui définit la disponibilité relative de l'azote et du carbone (Persson *et al.*, 2000). Par contre, dans les horizons minéraux, ces relations sont moins claires. En effet, si le nitrate est présent dans la plupart des sols forestiers dont le pH est neutre ou faiblement acide, et dont le rapport C/N prend une valeur modérée (<15), sa présence ou son absence est beaucoup plus aléatoire, et encore mal expliquée dans les sols très acides à C/N élevé. Une longue série d'observations montre une forte influence des espèces végétales sur la nitrification. Il a été reconnu de longue date que le nitrate est plus abondant sous feuillus que sous résineux, cette différence a été mise au crédit de la meilleure biodégradabilité des litières de feuillus. Les dépôts atmosphériques d'azote sont à l'inverse plus élevés sur les feuillages sempervirents (Nys 1987). Des comparaisons rigoureuses sur le même sol montrent que les

essences feuillues, par rapport aux résineux, et l'âge du peuplement favorisent généralement la nitrification dans les sols (Côté *et al.*, 2000; Jussy *et al.*, 2002; Ranger *et al.*, 2003). Des composés inhibant la nitrification ont été isolés (Northup *et al.*, 1995) dans les litières de Pin sylvestre, mais l'influence de tels composés n'a pas été mise en évidence chez d'autres essences forestières.

Au niveau de la rhizosphère, la quantité d'ammonium est augmentée par rapport au sol global (Colin-Belgrand *et al.*, 2003; Schottelndreier and Falkengren-Grerup, 1999) mais pas la nitrification.

Comme le nitrate, produit par nitrification, ou apporté par les pluies ou dépôts secs, est facilement lixiviable, car non retenu sur le complexe absorbant des sols, l'écosystème forestier doit 'gérer' au mieux ce pool sous peine de voir se réduire son stock d'azote organique, et donc sa fertilité.

3.4 Effet des essences sur la microflore et pédofaune

La microflore du sol est fortement influencée par l'essence forestière (Bauzon *et al.*, 1969). Les essences sont susceptibles d'émettre des composés chimiques issus du métabolisme secondaire capable d'activer ou d'inhiber une fonction telle que la nitrification chez les micro-organismes (allélopathie) (Rice et Pancholy, 1972). La microfaune peut aussi être affectée par des processus de ce type : un effet direct lié à un médiateur chimique (terpénoïdes) a été observé sur la croissance de parasites ('les vers de bourgeons de l'épicéa') par Zou et Cates, (1997). Ces processus sont mal connus. En tout état de cause, l'effet des mycorhizes et des bactéries est variable : ces organismes peuvent réduire l'altération des silicates en dégradant des composés organiques altérants (Lundström et Öhman, 1990) ou au contraire amplifier l'altération en émettant des acides organiques ou minéraux (Berthelin et Dommergues, 1976; Leyval, 1988). Tyler (1992), montre qu'un nombre important de champignons mycorrhiziens sont dépendants de l'essence forestière. Le cortège spécifique de micro-organismes est, au moins en partie, subordonné à l'espèce végétale tant quantitativement que qualitativement (Elmer *et al.*, 2004; Smolander et Kitunen, 2002). Cette sélection peut avoir plusieurs causes : émission probable de messagers moléculaires par l'arbre, effet du substrat d'origine fourni au sol (histochimie des litières), conditions environnementales imposées par l'essence (pH, microclimat etc).

La pédofaune est elle aussi fortement affectée par l'essence dominante et en particulier la microfaune broyeuse et fouisseuse (Deharveng, 1996; Ponge *et al.*, 1986). Plusieurs auteurs

ont noté une diminution des populations de lombriciens sous certains résineux, l'épicéa et le pin notamment (Bonneau, 1983; Graham and H.B., 1991; Saetre, 1998).

3.5 Effet des essences sur la transmittance lumineuse et la température

La dépendance de la transmittance lumineuse vis-à-vis de l'essence a été constatée par divers écologues de manière empirique (Pigott, 1990) ou mesurée (Canham *et al.*, 1994). En effet, la transmittance lumineuse est négativement corrélée au taux de couverture la canopée et à l'indice foliaire (Bolstad and Gower, 1990; Canham *et al.*, 1994), variables qui sont elles-mêmes dépendantes de l'essence (taux de recouvrement de la canopée : Canham *et al.*, 1994 ; Klinka *et al.*, 1996 ; Indice foliaire : Bolstad et Gower, 1990 ; Bréda, 1999). Pour les espèces nord-américaines, les essences résineuses interceptent plus la lumière que les essences feuillues (Bolstad et Gower, 1990 ; Canham *et al.*, 1994). Pour sa part, (Nihlgard, 1969) a mesuré une transmittance lumineuse inférieure sous l'épicéa par rapport au hêtre.

Cependant, le mode de gestion sylvicole et notamment l'intensité des plantations et des éclaircies modifient considérablement cette variable (Cutini, 1996; Smith, 1993).

Il semble que, du fait de la moindre transmittance lumineuse de son houppier, l'épicéa conduise à une température de l'air légèrement inférieure à d'autres essences. Ainsi, il a été mesuré des températures sous épicéa inférieures à celles de peuplements de hêtres (Nihlgard, 1969) ou de pins (Aussenac, 1975). (Pasak, 1960) fait état d'une diminution des amplitudes thermiques sous l'épicéa par rapport à un peuplement mixte de chênes et pins. A l'inverse, (Vanseren, 1975) n'observe pas de différence de température significative entre une pessière et une hêtraie.

Outre le facteur essence, le traitement du peuplement exerce un rôle fondamental : les peuplements denses exacerbent l'effet essence.

Chapitre 3

Matériel et Méthode

1 Présentation du site atelier

La situation géographique : le dispositif expérimental est situé à environ 200 km à l'ouest de Dijon au sein du parc naturel régional du Morvan (figure III.1), dans les parcelles 7 et 8 de la forêt domaniale de Breuil-Chenue (Nièvre-Morvan) (coordonnées lat. 47° 18'10'', Long. 4° 4'44''). L'altitude est de 638 m et la situation morphologique locale du terrain est un plateau légèrement incliné vers le sud.

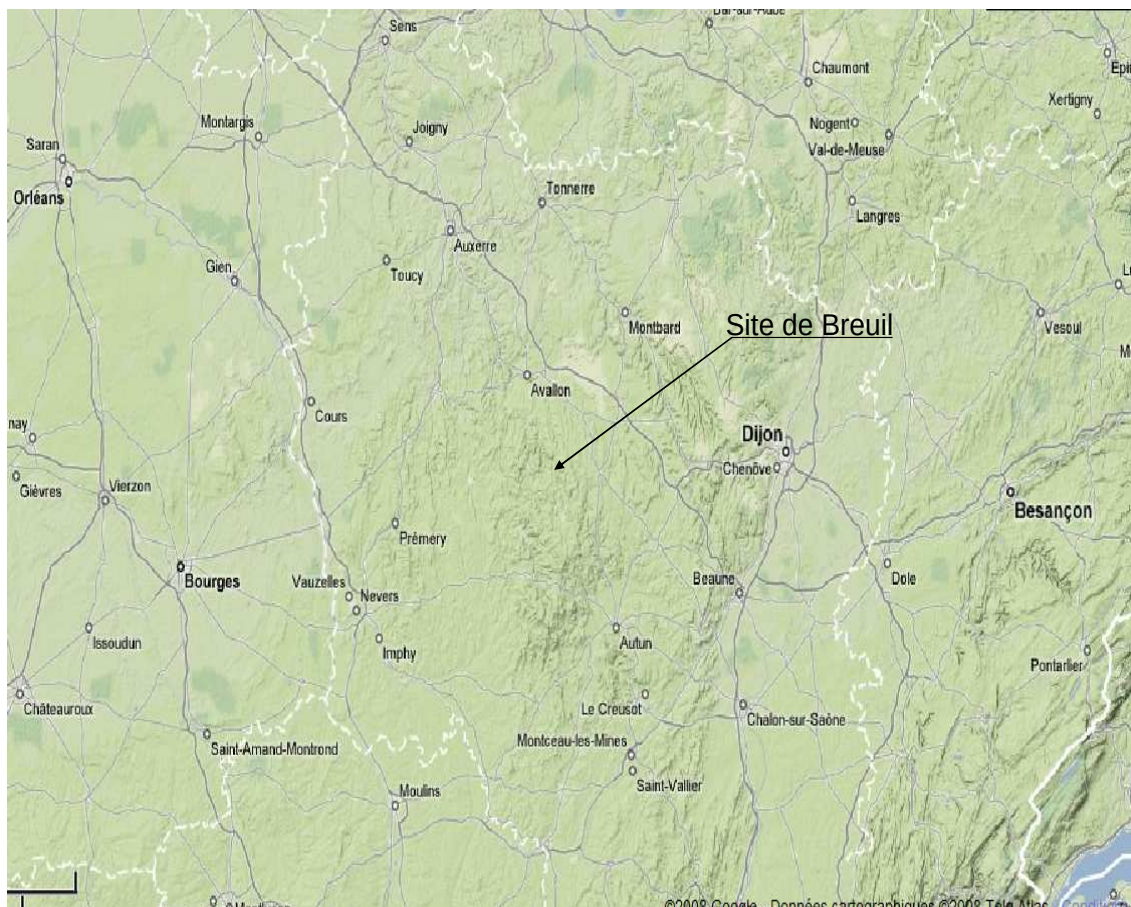


Figure III.1 : Localisation du site expérimental à l'échelle régionale.

Le climat général : la pluviométrie moyenne annuelle trentenaire à Château-Chinon est de 1280 mm (dominante hivernale, et minimums relatifs en avril et juillet), la température moyenne annuelle de 9°C (5,4°C de moyenne des minimas mensuels, et 12,5°C de moyenne des maximas mensuels) et l'évapotranspiration (ETP) de 640 mm (Kessler and Chambraud, 1986).

La géologie et les sols : le substrat géologique est constitué par le granite à deux micas de la Pierre-qui-Vire. Les sols sont acides et désaturés de type Alocrisols (AFES, 1995). Les blocs de granulite altérée sont répartis de manière erratique dans le sol. L’humus de la forêt native est très dégradé (dysmoder épais) et l’enracinement profond. Une cryptopodzolisation apparaît en surface, morphologiquement marquée par un horizon brun chocolat discontinu.

Les peuplements : la forêt native, un Taillis-sous-futaie (TsF) vieilli à réserves de hêtre (dominant) (*Fagus sylvatica* L.) et de chêne (*Quercus sessiliflora* Smith) et taillis de diverses essences (*Quercus sessiliflora* Smith, *Betula verrucosa* Ehrh., *Corylus avellana* L.), a été coupée à blanc et remplacée par des plantations de diverses essences feuillues et résineuses : le chêne (*Quercus sessiliflora* Smith), le Hêtre (*Fagus sylvatica* L.), l’épicéa commun (*Picea abies* Karst.), le Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco), le sapin de Nordmann (*Abies nordmanniana* Spach.), le pin laricio de Corse (*Pinus nigra* Arn. ssp *laricio* Poiret var *corsicana*).

Au plan historique, la forêt native est une ancienne forêt Royale, Domaniale depuis 1789, acquise par l’Etat en 1923. Elle fût traitée au Moyen Age en futaie de fruitiers pour nourrir le bétail, puis ramenée à l’état de taillis fureté de hêtre pour l’approvisionnement en bois de la ville de Paris. Ce mode d’exploitation s’est maintenu jusqu’au début du XX^e siècle. L’évolution vers le taillis-sous-futaie a commencé au XIX^e siècle, avec une zone de 100 ha traitée en futaie (extrait de l’aménagement de la forêt de Breuil-Chenue, ONF 2003).

Le dispositif expérimental : il s’agit d’un dispositif en deux ‘faux’ blocs (appelés bloc 1 et bloc 2) comprenant chacun les traitements suivants (figure III.2):

- Une parcelle représentant la forêt initiale qui n’est pas un témoin expérimental puisqu’elle n’a pas subi la préparation par andainage (bloc 1) ou brûlage (bloc 2) des rémanents d’exploitation.

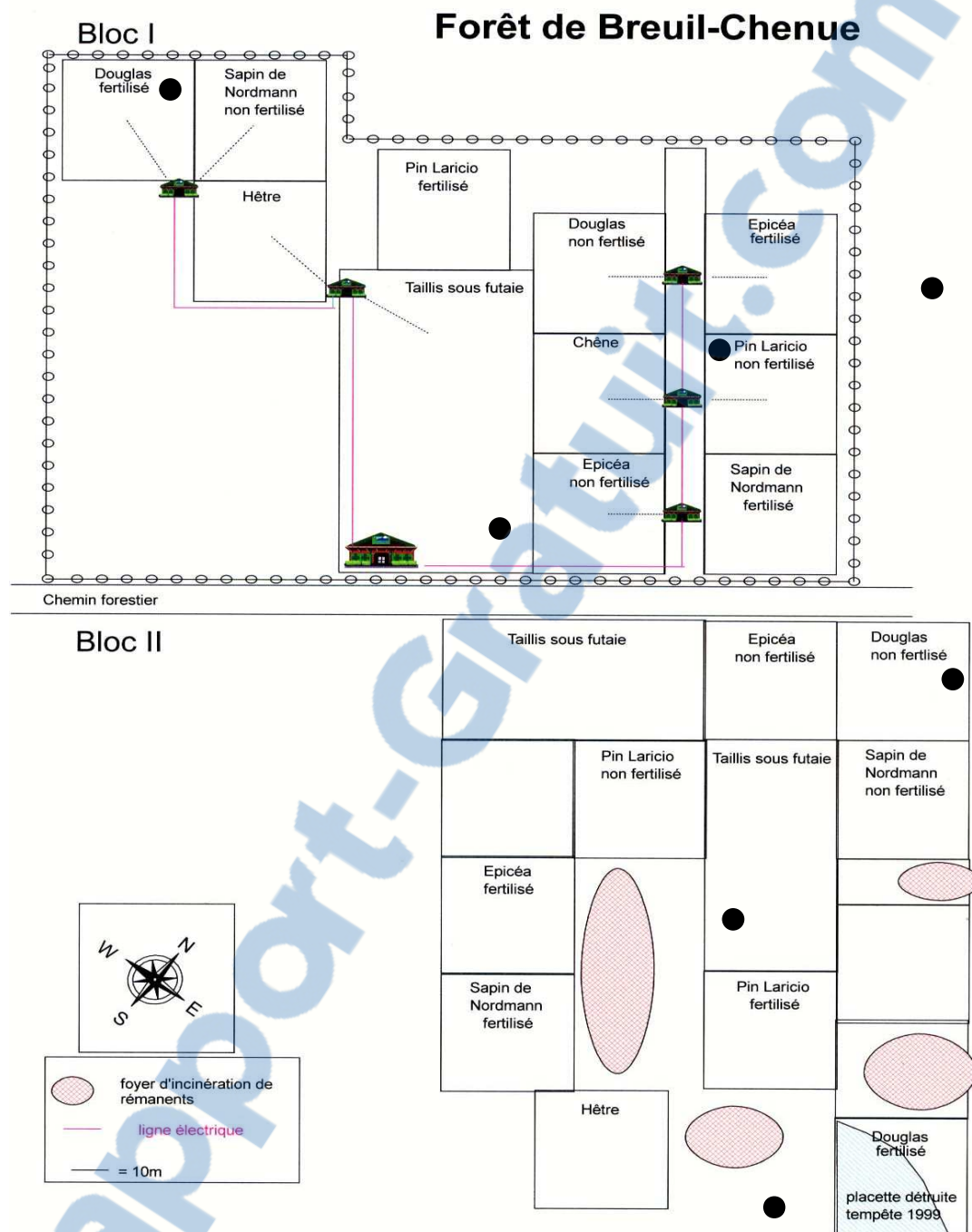


Figure III.2 : Plan du dispositif expérimental du site de Breuil (les profils de sol analysés avant la plantation sont symbolisés par les ronds noirs).

- Les parcelles plantées en hêtre, chêne (densité de plantation des feuillus 15000 plants par ha), épicéa, Douglas, sapin et pin (densité de plantation des résineux 1600 plants par ha). Chaque parcelle fait environ 10 ares. Le chêne n'est pas présent dans le bloc 2 (mortalité juvénile).

- Deux parcelles d'épicéa commun et de Douglas ont été fertilisées et amendées dès la plantation pour tester a priori l'effet de la remédiation à la l'acidification du sol lié à l'introduction des essences résineuses. Les apports d'amendements et fertilisation sont les suivants : en 1979 (37 g de P_2O_5 , 15 g de K_2O , 3,4 g de N appliqués par plant sous forme de superphosphate triple à 45 %, sulfate de potasse et ammonitrate) et en 1983 épandage en plein de 160 kg.ha^{-1} de P_2O_5 et 1120 kg.ha^{-1} de CaO sous forme de Récalcit compacté (calcaire broyé phosphaté).

Le dispositif a été installé en 1976 dans le cadre d'un contrat DGRST « Modification de la fertilité des sols sous boisements artificiels de résineux purs » coordonné par Maurice Bonneau, Directeur de la Station de Recherches sur les Sols et la Fertilisation de l'INRA de Champenoux. A l'époque, 8 profils de sol ont été échantillonnés et analysés avant la coupe du peuplement natif. Leur localisation est présentée figure III.2. L'homogénéité du site révélée par ces analyses a confirmé la robustesse du dispositif expérimental. Par ailleurs, une cartographie des éléments totaux est présentée en annexe 1.

2 Matériel étudié et moyen analytique

Préambule

Ce paragraphe décrit brièvement le principe des approches utilisées, leur mise en oeuvre, et identifie les essences étudiées ainsi que les échantillons analysés. Les méthodes d'analyses effectuées sont simplement listées, leur description est effectuée dans la partie suivante afin d'éviter les redondances. En effet, les moyens analytiques peuvent être en partie similaires dans les différentes études présentées.

2.1 Etude de la roche mère du site

Un sol montre, dans le cas général, d'étroites relations de propriétés entre ses constituants et ceux de la roche sous jacente, dans ce cas, celle-ci peut être qualifiée de roche mère. A l'inverse, lorsque aucune relation génétique n'est identifiée, le matériau à la base du sol peut être qualifié de substrat. Dans le cas d'un sol qui se crée au dépend de la roche, l'étude de celle-ci permet de donner un aperçu intéressant des minéraux qui constitueront le sol. Dans cette optique, la roche du site a été étudiée de façon relativement précise.

Aucun affleurement n'est présent sur le site ou à proximité immédiate. La roche a donc été étudiée à partir de blocs et de cailloux issus du sol. Les blocs les plus sains ont été prélevés dans les fosses les plus profondes ($> 1,3$ m) afin limiter au maximum l'altération supergène des échantillons. Dans le but d'estimer l'homogénéité de la roche, les cailloux ont été observés sur l'ensemble du site lors de l'échantillonnage de la terre fine (Cf § 2.3.1.). Les moyens analytiques utilisés sont les suivants : la microscopie optique, la diffraction de rayons X, l'analyse totale, les analyses chimiques ponctuelles à la micro-sonde, l'observation et l'analyse au microscope électronique à balayage.

2.2 Etude d'un profil de référence

La description et l'analyse d'un profil situé sous le peuplement natif (TsF) est indispensable pour caractériser au mieux le milieu d'étude et son degré d'évolution. Cette étude permettra l'estimation précise de la quantité de chaque phase minérale et de leurs éléments constitutifs (en terme de potentialité de libération d'éléments nutritifs) ainsi que les réactions de transformation minéralogique à l'origine de certaines propriétés du sol.

Pour ce faire, le sol a été décrit à partir d'une fosse pédologique située au centre de la parcelle de TsF du bloc 1. A partir de cette fosse, les échantillons de sol ont été prélevés aux profondeurs suivantes : 0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55, 55-70, 75-100, 100-140 cm, soit 9 horizons.

Cinq horizons distribués sur le profil ont été sélectionnés pour une analyse minéralogique quantitative : 0-5, 10-15, 15-25, 40-55, 55-70, et 100-140 cm. Les moyens analytiques mis en œuvre sont résumés dans la figure III.3 ci-dessous. Les échantillons de sol, séchés à l'air, ont été tamisés à 2 mm. Sur la terre fine brute ainsi obtenue, différentes analyses chimiques et physico-chimiques ont été réalisées : pH H_2O et pH KCl, la CEC et les éléments échangeables, la séparation granulométrique, les éléments libres (extractions sélectives), le phosphore assimilable et analyses chimiques totales. L'humidité à $105^{\circ}C$ a été mesurée et les résultats ont été ramenés à cette humidité.

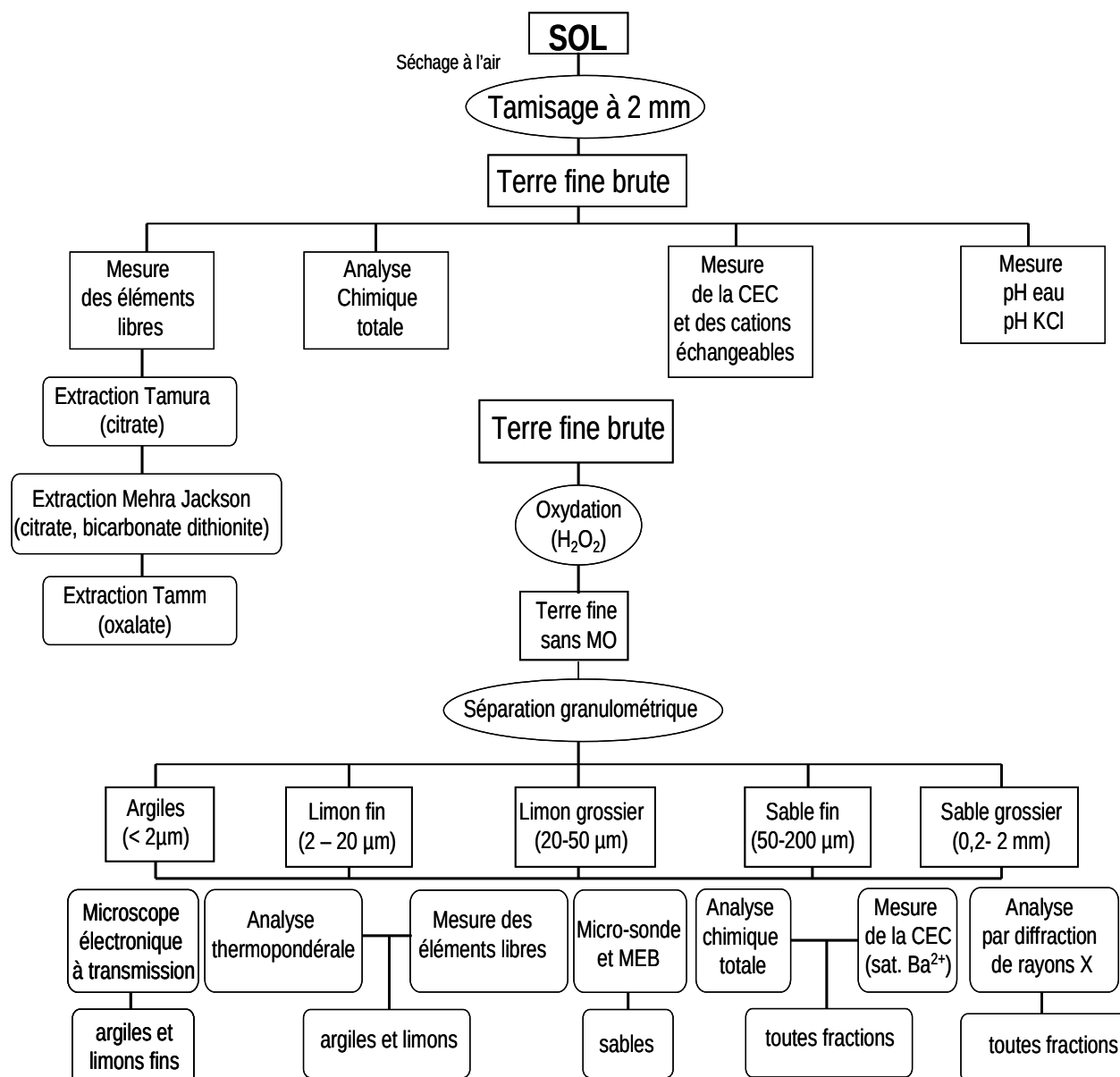


Figure III.3 : Organigramme des différents traitements et analyses mis en œuvre dans l'étude du profil de référence.

Seuls les échantillons des 5 niveaux ciblés pour l'étude quantitative ont été analysés au microscope électronique à balayage (fractions sableuses), à la micro-sonde (fractions sableuses), au microscope électronique à transmission (fraction argileuse et limons fins) et en analyse totale (toutes les fractions). La CEC des fractions a été obtenue directement par analyse totale après saturation Ba²⁺. Pour les autres niveaux, seule la séparation granulométrique a été réalisée.

2.3 Effet des essences

L'effet des essences a été abordé à différentes échelles du sol. Les peuplements utilisés pour les différentes études mises en œuvre sont identifiés dans le tableau III.1 ci-dessous :

	Essences du bloc 1									Essences du bloc 2				
Effet des essences sur :	TsF	E	D	P	C	H	S	EF	DF	TsF	E	D	P	H
la terre fine	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X
les fractions granulométriques fines	X	X	X	X	X					X		X	X	
la vermiculite test	X	X	X			X		X	X					
le sol rhizosphérique		X			X									

Tableau III.1 : Identification des différents peuplements en fonction des études menées. (E : épicéa ; D : Douglas ; P : pin laricio ; C : chêne ; H : hêtre ; S : sapin de Nordmann ; F ; fertilisé)

2.3.1. Effet des essences sur les propriétés de la terre fine

Le principe de la méthode est basé sur le fait que les essences forestières peuvent influencer notablement les propriétés physico-chimiques de la terre fine. Certaines tendances ont pu être établies et ont été publiées dans la littérature (cf. chapitre II). La qualité du site d'étude et le nombre de répétitions sont les bases d'une étude pertinente sur le sujet. Pour ce faire, la méthode d'échantillonnages mise en œuvre est présentée ci-dessous.

Les sols ont été décrits à partir d'une fosse pédologique située au centre de chacune des placettes. La stratégie et la méthode d'échantillonnage ont été guidées par les contraintes suivantes :

- la taille des placettes (10 ares) qui ne permet pas de faire de nombreuses fosses,
- la variabilité spatiale habituelle des sols forestiers qui oblige à réaliser un nombre important de répétitions pour que la différence éventuelle induite par les essences soit quantifiable avec les méthodes utilisées. Les sites du Donon (Vosges) et de Vauxrenard (Beaujolais), mis en place précédemment par le laboratoire, ont permis de

fixer à une quinzaine le nombre de profils à prélever pour que les différences présumées soient statistiquement significatives (Bonneau *et al.*, 2000; Ranger *et al.*, 2003).

L'échantillonnage, réalisé suivant une grille systématique de 6x6m, a porté sur 16 profils dans chaque placette, soit environ 1350 échantillons. Les profondeurs prélevées sont les suivantes : 0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55 et 55-70 cm, soit 7 niveaux. Les prélèvements volumétriques ont été effectués à l'aide d'un gabarit rigide de 15x15x5 cm pour les prélèvements superficiels (0-5, 5-10, 10-15 cm) puis au carottier (volume1l) pour les profondeurs supérieures. Ce prélèvement systématique a l'avantage de la simplicité matérielle pour prélever, mais également pour le traitement des données ; il peut être inadapté si des horizons correspondant à des processus spécifiques ne possèdent pas de limites systématiques, ce qui est le cas des horizons de surface souvent discontinus.

Tous ces échantillons ont été conditionnés de la manière suivante : tamisage à 2 mm, pesée des fractions terre fine et refus pour déterminer le taux de terre fine qui va servir aux calculs quantitatifs.

Les analyses réalisées sont consignées dans le tableau III.2.

Paramètre déterminé	Echantillonnage
Echantillons prélevés	12 plantations avec 16 points profils 7 profondeurs [0-5], [5-10], [10-15], [15-25], [25-40], [40-55], [55-70] (+ 1 fosse centrale jusqu'à la roche mère altérée)
Analyses physiques (1) - densité apparente - taux de cailloux - granulométrie	Tous les échantillons Tous les échantillons Les 4 profils centraux de chaque placette
pH H ₂ O et pH KCl (1)	Tous les échantillons
P extractible méthode Duchaufour & Bonneau '1959) (2)	Tous les échantillons
Eléments échangeables (1) CEC effective (KCl + NH ₄ Cl) Eléments échangeables	Tous les échantillons Tous les échantillons

Eléments libres (1) - CBD -Tamm (oxalate) - Tamura (tricitrate) - Pyrophosphate	8 profils de 0 à 15 cm 4 profils de 15 à 70 cm
Eléments totaux (2) C, N, P, K Ca, Mg C, N, P, K Ca, Mg + Si, Al, Na, Fe, Mn Corg et Norg	Tous les échantillons [0-40cm] pour C et N. 2 profils pour les autres éléments

(1) INRA BEF ; (2) INRA Arras.

Tableau III.2 : Résumé des analyses réalisées sur la terre fine inférieure à 2 mm.

2.3.2. Effet des essences sur les propriétés de la fraction argileuse

Cette approche est basée sur le fait que les fractions les plus fines développent une surface spécifique très élevée et sont à même d'intégrer relativement rapidement une variation des conditions physico-chimiques. Il s'agit vraisemblablement de la fraction du sol la plus réactive sur laquelle une substitution d'essence peut être décelable avec nos moyens analytiques.

Cette étude porte sur les échantillons de sol prélevés dans les 2 blocs (tableau III.1) sur les 4 profils centraux des placeaux. Seuls les échantillons de surface ont été étudiés : 0-5, 5-10 et 10-15 cm.

Les analyses réalisées sont : la diffraction de rayons X et différents tests de comportement, les extractions sélectives (CBD et tamura), l'analyse totale avec mesure conjointe de CEC.

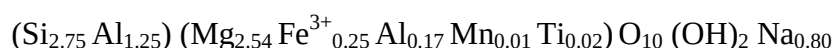
2.3.3. Expérimentation de dissolution de vermiculite en milieu acide

Le principe de la méthode repose sur le fait que l'espace interfoliaire des phyllosilicates expansibles s'aluminise en milieu acide, c'est-à-dire que des oxy-hydroxydes d'aluminium précipitent entre les feuillets, modifiant considérablement les propriétés du minéral. Afin de reproduire ces évolutions, observées en milieux naturels et pour mieux les caractériser, une

expérience d'altération à flux continu en milieu acide a été conduite. La vermiculite est la même que celle utilisée pour les minéraux test (§ 2.3.4. ci-dessous). Le mode opératoire est détaillé dans l'article A du chapitre VII, partie 1.

2.3.4. Effet des essences sur la vermiculite test

La méthode consiste à insérer des minéraux 'frais', instables thermodynamiquement dans les sols. Le minéral test utilisé est une vermiculite trioctaédrique haute charge provenant de St Olalla (Espagne) qui a été préalablement saturé avec un cation peu présent dans les sols acides (ici Na^+). L'homogénéité du matériel est grande et permet de faciliter la caractérisation de son évolution dans le sol. La formule structurale du minéral est la suivante :



Les vermiculites ont été saturées Na^+ (NaCl 1N à 60°C pendant 5 jours) et réduits par broyages successifs à la taille de 200-400 μm (tamisage + ultrasons pour éliminer les particules fines). 0,25 gramme de vermiculite ainsi préparée ont été placés dans des sachets en nylon de porosité 50 μm . 4 répétitions par niveaux ont été réalisées. Les sachets ont été insérés horizontalement à partir du front de la fosse qui a été rebouchée en respectant l'ordre des horizons.

Après 4 années de contact avec le sol et les solutions du sol, les sachets sont retirés. La nature de la garniture cationique et les modifications de l'espace interfoliaire des minéraux fournissent alors des renseignements sur la dynamique des sols.

Les sachets de minéraux ont été introduits à partir d'une fosse aux 3 profondeurs suivantes : - 2 cm, -5 cm et -20 cm. Les peuplements étudiés sont situés dans le bloc 1 (tableau III.2). Plusieurs analyses ont été réalisées : la mesure de la CEC et des cations échangeables, les extractions sélectives (taitements tamm et tamura) et la diffraction de rayons X avec tests de comportement.

2.3.5. Effet des essences sur le sol rhizosphérique

Par rapport au sol global, le sol rhizosphérique est un site d'interaction privilégié entre les plantes, les microorganismes et les minéraux du sol. Le principe de cette étude repose sur l'analyse des propriétés physico-chimiques et minéralogiques du sol rhizosphérique qui peuvent diverger de celle du sol global en raison des spécificités de ce sous milieu réactionnel. Pour ce faire, une étude chimique de la terre fine a été réalisée ainsi qu'une étude

minéralogique de la fraction argileuse pour les mêmes raisons que celles invoquées dans la partie ci-dessus (2.3.2).

Vingt répétitions de sol ont été échantillonnées sous les peuplements d'épicéa et de chêne du bloc 1 aux niveaux 0-3 cm, 3-10 cm et 10-23 cm. Etant donné la durée de la destruction de la matière organique et de la séparation granulométrique, un échantillon composite a été réalisé pour chaque niveau et sous chaque essence en vue de l'analyse minéralogique de la fraction argileuse. Les analyses et le protocole sont décrits de manière détaillée dans l'article B du chapitre VIII.

3 Méthode d'analyses

3.1 *Etude au microscope optique*

Ces observations ont permis de préciser la minéralogie et la pétrographie de la roche mère à partir de lames minces (12 lames réalisées sur 6 échantillons).

La principale difficulté est de pouvoir prélever des échantillons de granite frais sur le site (sans présence d'affleurement) alors que l'arénisation des granites peut atteindre plusieurs mètres en milieu tempéré. Nous avons donc sélectionné les blocs granitiques les mieux préservés sur l'ensemble du site de Breuil.

Des observations sur lames minces ont également été réalisées sur les sables fins et grossiers des différents horizons du profil de référence.

Les minéraux de la roche mère et des sables ont été quantifiés par comptage de points avec un minimum de 4000 points par lame.

3.2 *Microanalyses : microsonde et microscope électronique à transmission (MET)*

Ces analyses ponctuelles de minéraux ont été obtenues avec la sonde électronique (Camebax type MBX avec spectromètre à sélection de longueur d'ondes) au département de chimie minérale de l'université Henri Poincaré-Nancy I (UHP). Le volume analysé est de l'ordre du micromètre cube. Les erreurs analytiques sont de $\pm 1\%$ pour K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , FeO , et de $\pm 1.5\%$ pour SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , et de $\pm 3\%$ pour Na_2O .

Le fer est considéré comme étant sous forme réduite. Ces analyses ponctuelles permettent d'établir les formules structurales des minéraux composant la roche et les fractions sableuses du sol.

Des microanalyses ont été effectuées au microscope électronique à transmission 'Philips STEM 420' couplé à un système à dispersion d'énergie de type 'LINK AN 10000' sur les fractions argiles et limons fins saturés Ca^{2+} après extractions CBD et tamura superposées. L'analyse est réalisée sur des dépôts de particules après une série de dilution afin d'éviter la formation d'agrégats (F. Elsass – INRA de Versailles).

3.3 Observations et analyses au microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB Hitachi S 2500 LB avec un système d'analyse Kevex Delta en dispersion d'énergie a été utilisé. Cet équipement est situé au département de chimie minérale de L'UHP de Nancy. Les observations et analyses ont été réalisées sur des fragments de roches, sur des lames minces de roches saines et altérées et sur la fraction granulométrique des sables.

3.4 Analyse thermopondérale

L'analyse thermopondérale (ATP) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées avec un appareil 'Netzsch Thermal Analyser STA 409 EP' (Laboratoire Hydrasa ; Université de Poitiers). Le palier d'augmentation de la température est de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour un intervalle de température allant de 30 à 1000°C . Les argiles et les limons fins des horizons du profil de référence ont été analysés après extraction CBD + tamura et saturation Ca^{2+} .

Cette analyse complémentaire a été utilisée notamment pour quantifier la gibbsite. La perte en eau entre 250 et 285°C est affectée à ce minéral. Le taux de gibbsite est obtenu à partir de l'expression suivante : $X * 100 / 31,2$ (Dejou et al.1977), où X représente la perte en eau entre 250 et 285°C de l'échantillon et la valeur 31,2 la perte d'eau dans ce même intervalle pour un échantillon de gibbsite pure. La kaolinite est quantifiée par la même méthode entre 440° et 550°C avec une perte d'eau théorique de 13,6%.

3.5 Dissolutions sélectives

Des extractions sélectives ont été utilisées pour quantifier le fer et l'aluminium « libres » dans les différentes fractions granulométriques et sur la terre fine. Parallèlement, l'étude des quantités extraites de Si renseigne aussi sur les formes différentes de cet élément dans les sols (Jeanroy, 1983). Les formes de fer et d'aluminium déstabilisées par les extractions effectuées

sont résumées dans le tableau III.3. Le magnésium a été dosé pour les extractions CBD et tamura afin de s'assurer que la structure des phyllosilicates n'a pas été altérée par le milieu agressif.

Formes	ORGANIQUE	ORGANO-MINERALE	MINERALE			
			Non cristallines		Cristallines	
			Amorphe	Oxyde		Silicate
				Mal cristallisé	Bien cristallisé	
Efficacité des réactifs	Fe, Al				Fe ₃ O ₄ γFeOOH	Allophane
	Oxalate pH 3 (Tamm)					
	Fe					
	Citrate-Bicarbonate-Dithionite (Mehra Jackson)					
	Al					
	Tricitrate pH 7.2 (Tamura)					
	Fe, Al					
	Total (fusion au métaborate)					

Tableau III.3. : Synthèse de l'action des différents réactifs pour l'extraction des formes libres du Fer et de l'Aluminium (d'après Jeanroy, 1983).

Pyrophosphate de sodium (p) (Mc Keague and Schuppli, 1982) :

Cette extraction déstabilise les formes complexées d'aluminium et de fer.

Réactif : 44,61 g de pyrophosphate de sodium (NaP₂O₇ · H₂O) ont été dissous dans une fiole de 1 litre. La solution obtenue est de 0,1 M en pyrophosphate et le pH a été ajusté à 8 par ajout de H₃PO₄.

Extraction : 1 g de terre fine désagrégée et 80 ml de réactif sont introduits dans des pots de centrifugation de 80 ml. Pendant 16 heures, les échantillons sont agités à 20°C. Ensuite, ils sont centrifugés 5 min à 7000 tours min⁻¹, puis filtrés.

Dosage : Al, Fe et Si ont été dosés directement dans la solution d'extraction par spectrométrie d'émission à plasma par courant induit (ICP-AES ; Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180).

Oxalate d'ammonium (o) (Tamm, 1922, modifié par Schwertmann, 1964) :

L'Oxalate d'ammonium dissout les formes amorphes en plus des formes libres et complexées du fer et de l'aluminium.

Réactif : 10,92g d'acide oxalique ($C_2O_4H_2$; $2H_2O$) et 16,11g d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2 C_2O_4$; H_2O ont été dissous dans une fiole de 1 litre, dans de l'eau déminéralisée. Le réactif a une concentration de 0,2 M en oxalate et un pH de 3.

Extraction : dans des pots de centrifugation de 50ml, 1g de terre fine et 40 ml de réactif ont été introduits. Pendant 4 heures, les échantillons ont été agités à l'obscurité, sur un agitateur rotatif à température ambiante (20°). Ensuite, ils ont été centrifugés pendant 5 minutes à 5000 tours.Min⁻¹. Puis ils ont été filtrés rapidement.

Dosage : Al, Fe et Si ont été déterminés par ICP-AES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180).

Citrate-bicarbonate-dithionite (d) (Mehra et Jackson, 1960, modifiée de Schwertmann, 1964) :

Le citrate-bicarbonate-dithionite dissout la totalité des formes libres du fer, c'est-à-dire les complexes organiques, les amorphes, et la majorité des formes cristallines sous forme d'oxyde (Jeanroy, 1983).

Réactif : Dans une fiole de 1 litre, 78,43g de tricitrate de sodium ($C_6H_5Na_3O_7$; $2H_2O$) et 9,33g de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) ont été dissous dans de l'eau déminéralisée. Le réactif a une concentration de 0,3M en tricitrate et un pH de 7,3.

Extraction : Dans des pots de centrifugation de 100 ml, ont été introduits : 1g de terre fine broyée modérément, un barreau aimanté et 50ml de réactif. Pour la fraction argileuse, 0,2 g de matière ont été introduits dans des pots de centrifugation de 10 ml. Le tout a été porté à 80°C dans un agitateur à bain-marie. Au bout de 15 minutes, 1g de dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) a été ajouté et l'échantillon laissé au bain-marie encore 30 minutes. Les échantillons ont été centrifugés pendant 5 minutes à 5000 tours.min⁻¹. Le surnageant a été filtré rapidement avec un papier filtre. Le culot a été lavé pendant 5 minutes avec 25ml de citrate bicarbonate, et le surnageant a été récupéré dans la fiole.

Une deuxième extraction a été effectuée selon le même protocole. Le surnageant a été récupéré dans la même fiole que le premier.

Dosage : Fe, Al, Si et Mg ont été déterminés par ICP-AES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180).

Extraction tamura (c) (Tamura, 1958) :

Ce procédé permet l'extraction de l'aluminium amorphe ainsi que des oxy-hydroxydes mal cristallisés.

Réactif : Solution de tricitrate de sodium ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) 1N, ajustée à pH 7,3.

Extraction : Dans des pots de centrifugation de 100 ml, ont été introduits : 1g de terre fine broyée modérément, un barreau aimanté et 50ml de réactif. Pour la fraction argileuse, 0,05 g de matière ont été introduits dans des pots de centrifugation de 10 ml. Le tout a été porté à ébullition. Après $\frac{3}{4}$ d'heure, les tubes sont sortis et centrifugés 5 minutes à 5000 tours.min⁻¹. Le surnageant a été récupéré par filtration (filtre papier).

Trois extractions consécutives de $\frac{3}{4}$ d'heure sont réalisées.

Dosage : Fe, Al, Si et Mg ont été déterminés par ICP-AES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180).

3.6 Séparation des fractions granulométriques

Cette opération est effectuée en plusieurs étapes :

Oxydation de la matière organique :

30 g de terre fine ont été introduits dans un bécher. La terre fine, mouillée à l'eau distillée, a été attaquée avec de l'eau oxygénée (20 ml, diluée à 20 vol.) à froid pendant une 12 heures. Les échantillons ont ensuite été chauffés modérément pendant plusieurs jours. L'eau oxygénée a été renouvelée toutes les 24 heures jusqu'à ce que l'aspect solide au repos indique l'absence de matière organique (environ 2 mois pour les échantillons de surface). Après destruction de la matière organique, l'excédent de H_2O_2 a été évaporé en totalité par chauffage modéré.

Saturation des argiles :

Les argiles en suspension ont été saturées par ajout d'une solution de NaCl (0,4 N). Après avoir été laissé en contact pendant une nuit, le surnageant clair a été jeté.

Séparation des fractions :

La phase minérale ainsi obtenue a été transférée directement dans des allonges de sédimentation d'un volume d'un litre. En agitant les allonges manuellement, les particules fines ont été mises en dispersion. L'état de dispersion des argiles a été jugé par simple observation. En cas de floculation, le pH a été augmenté par addition de quelques gouttes de NaOH (1N), jusqu'à ce qu'aucune floculation des fractions fines ne soit visible. Les prélèvements de la fraction argileuse par siphonage (entre 15 et 20 répétitions) ont été effectués à 22 cm de profondeur à 20°C. Le temps de sédimentation (18 heures environ) a été corrigé pour d'éventuels petits écarts de la température dans les allonges, selon la loi de Stokes (Guillet and Rouiller, 1994). Les argiles prélevées ont été floculées par ajout de CaCl_2 . Elles sont alors prêtes pour une saturation contrôlée. Les limons fins ont été obtenus également par siphonage, toujours dans les mêmes conditions, selon la loi de Stokes. Les fractions supérieures à 20 μm ont été séparées par tamisage sous l'eau distillée.

Argiles fines :

La fraction argileuse fine ($< 0,1 \mu\text{m}$) a été obtenue après traitement CBD de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ par ultracentrifugation en continu (laboratoire Hydrasa ; Université de Poitiers). Cette séparation granulométrique a été effectuée aux niveaux 0-5, 5-10 et 10-15 cm. La floculation et la saturation ont été réalisées avec du CaCl_2 , et lavage réalisé par dialyse. L'objectif de l'extraction CBD avant centrifugation est de détruire au maximum d'agrégats afin de recueillir un maximum de particules.

3.7 La diffraction de rayon X

Le modèle du diffractomètre utilisé est le suivant : Siemens de type D 5000 équipé d'une anti-cathode au cuivre et d'un monochromateur graphite (30 mA et 40 KeV). La vitesse de rotation du goniomètre est de $0,02^\circ.\text{s}^{-1}$. Le logiciel de traitement est : Diffrac plus release 2006 (Socabim). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un intervalle de $1,5$ à $31^\circ 2\theta$ ou $1,5$ à $20^\circ 2\theta$ pour les dépôts orientés et de $1,5$ à $70^\circ 2\theta$ pour les poudres.

Les échantillons ont été préparés soit sous forme de dépôts orientés afin de renforcer les raies d 00l pour la détermination précise des phyllosilicates (fractions argiles et limons fins) soit sous forme de poudres pour la détermination des autres classes de minéraux. Les dépôts orientés sont réalisés à partir d'une suspension d'argile dont la saturation a été contrôlée. Une

lame de verre est recouverte de la suspension et laissée à sécher à température ambiante. La quantité d'argile sur la lame de verre n'a pas été contrôlée.

Comme le montre la figure III.4, les minéraux argileux ont été identifiés sur dépôts orientés avec différents tests de comportement. Le tableau III.4 présente les déplacements des réflexions d 001 des minéraux en fonction des différents tests de comportements utilisés pour leur identification.

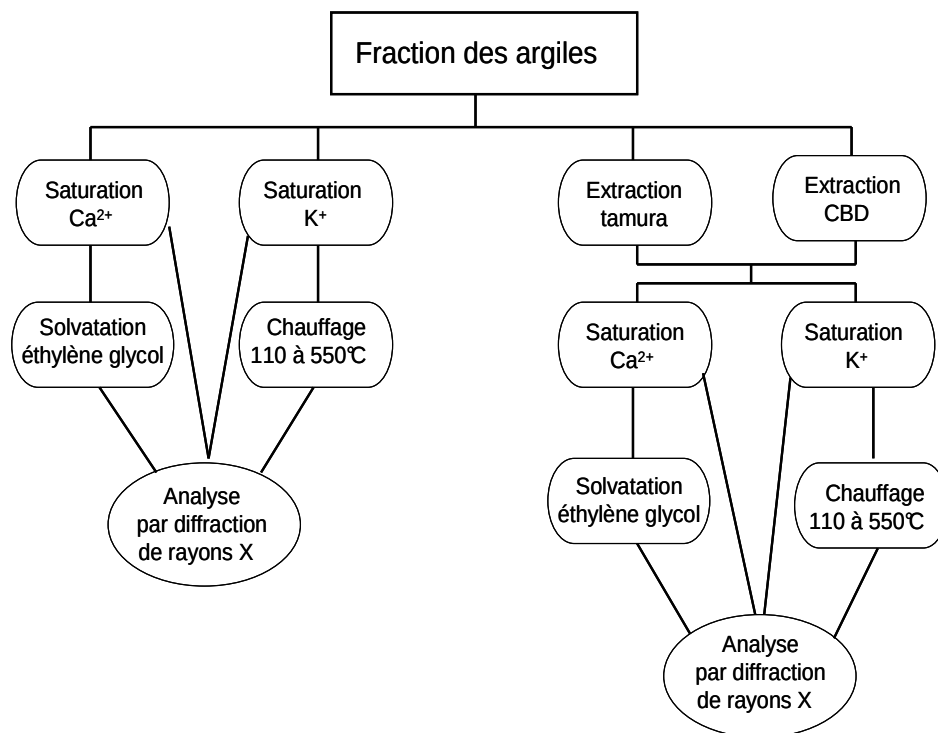


Figure III.4: Organigramme des différents traitements et analyses, effectués sur les argiles.

Traitements Saturations	Ca	Ethylène Glycol				Chauffage (550°C) K
		Ca		K		
		Avant tamura	Après tamura	Avant tamura	Après tamura	
Chlorite	1,4	14				1,4
Vermiculite		1,4		1,0		1,0
Smectite		1,7		1,0-1,4		
HIS*		1,4	1,7	1,4	1,0-1,4	
HIV**		1,4		1,4	1,0	
Kaolinite	0,715	0,715				disparition

* Hydroxy-Interlayered-Smectite

** Hydroxy-Interlayered-Vermiculite

Tableau III.4. : Clef de détermination des minéraux argileux du sol par DRX après différents tests de comportements. Les équidistances sont données en nanomètres.

Les échantillons non traités ou préalablement traités par extraction CBD ou tamura ont subi les traitements suivants :

- **Normal** : les lames d'argiles saturées Ca^{2+} ou K^{+} sont séchées à température ambiante.
- **Chauffage** : les lames d'argiles sont chauffées pendant 4 heures successivement à 110, 330 et 550° C ; ce traitement permet de caractériser la stabilité des oxyhydroxydes situés dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux 2/1 dont l'équidistance est ramenée à 1 nm. L'équidistance des feuillets de la kaolinite reste égale à 0,7 nm, ce pic ne disparaît qu'après chauffage entre 450° et 550°C (tableau III.4).
- **Ethylène glycol** : les lames d'argiles saturées au calcium sont maintenues au minimum une nuit, dans une enceinte fermée sous vide contenant une vapeur saturée en éthylène glycol ; ce traitement est spécifique pour identifier les minéraux argileux gonflants de la famille des smectites.

3.8 Analyse chimique totale

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire 'service d'analyses des roches et minéraux' (SARM ; CRPG Nancy) selon les protocoles suivants :

Perte au feu entre 110° et 1100°C : La proportion de résidu obtenu après calcination d'un échantillon de sol à 1100° a été déterminée. Les pertes correspondantes se composent de l'humidité, des groupes hydroxylés des oxydes et des argiles, et de la matière organique. L'humidité des échantillons est déterminée par un chauffage à 110°C.

Le dosage des teneurs totales en Al, Si, Ti, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ba, P a été effectué après mise en solution : 0,250g de terre fine broyée, a été calcinée à 450°. La fusion est réalisée avec LiBO_2 et la dissolution avec HNO_3 1N. Les éléments ont été dosés par ICP-AES. Les limites de détection sont indiquées dans l'annexe 2.

Les analyses totales des fractions granulométriques ont été réalisées après saturation Ba^{2+} afin d'obtenir leur capacité d'échange cationique (0,8g dans 10 cc de solution 1N (BaCl_2))

agitation 2 heures avec un renouvellement de solution). Les échantillons sont ensuite centrifugés et le culot rincé plusieurs fois. Le rinçage complet est testé par ajout de nitrate d'argent dans le liquide surnageant.

3.9 Carbone et azote total

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire INRA d'Arras selon les protocoles suivants :

Carbone organique méthode Anne : La teneur en C organique d'un échantillon de 0,5 g est déterminée par oxydation en milieu sulfochromique (5ml $K_2Cr_2O_7$, 80g.l⁻¹ et 7,5 ml H_2SO_4 , densité 1,83) à 135°C pendant 30 min. Le dosage du chrome réduit est effectué par absorptiométrie à 585 nm. Le taux de matière organique a été calculé selon la formule :
pourcentage de matière organique = teneur en C* 2,0 (Duchaufour, 1988).

Azote Kjeldahl : La détermination du N total d'un échantillon de sol de 1g (N organique + NH_4) est effectuée après minéralisation en milieu sulfurique (H_2SO_4 , densité 1,83) à 350°C en présence de K_2SO_4 et Se, servant d'élévateur de température et de catalyseur. Les dosages de NH_4^+ obtenus après minéralisation s'effectuent par absorptiométrie en technique de flux continu. Le complexe coloré est obtenu après chloration de l'ammoniac et réaction avec le salicylate de sodium en milieu alcalin.

3.10 Phosphore extractible P (Duchaufour and Bonneau, 1959)

Le phosphore extrait par cette méthode ($P_{\text{duchaufour}}$) est considéré comme assimilable par la végétation. Une double extraction est réalisée d'abord en milieu acide (solubilisation des phosphates de Ca) puis en milieu basique (solubilisation des phosphates de Fe et d'Al).

Réactif acide : 100ml de H_2SO_4 à 0,002 mol l⁻¹ dans un rapport de 1/100 (m/v)

Réactif basique : 100 ml de NaOH à 0,1 mol l⁻¹ dans un rapport de 1/100 (m/v)

Les extraits sont mélangés en proportions égales, le dosage s'effectue par colorimétrie.

La prise d'essai est de 1g de sol broyé à 250 μm .

3.11 *pH de la terre fine*

5g de terre fine ont été introduits dans un bécher de 50ml. 25ml de réactif, soit KCl (1N), soit H₂O déminéralisée ont été ajoutés. Le pH_{KCl} a été mesuré après 2 heures d'agitation et 1 renouvellement de solution. Pour le pH_{H₂O}, l'échantillon a été agité à l'aide d'un barreau magnétique, et laissé pendant une nuit. Après avoir agité de nouveau l'échantillon, la mesure du pH a été effectuée le lendemain. Le pH-mètre utilisé (Mettler DL70 ES) est équipé d'une électrode combinée AgCl-KCl.

3.12 *Capacité d'échange cationique de la terre fine*

L'échange d'ions de 5g de terre fine a été effectué pendant 1 heure sur agitateur rotatif dans 50 ml d'une solution KCl (1N). Les échantillons ont été centrifugés pendant 15 minutes à 3000 tours.min⁻¹. Le surnageant a été recueilli. Une répétition du même procédé a été réalisée. L'ensemble de la solution recueillie a été filtrée. Al, Fe, Mn, Ca, Mg et Na ont été dosés par ICP-AES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180).

L'échange du potassium a été effectué selon le même protocole mais dans une solution NH₄Cl (1N). K a été dosé également par ICP-AES.

L'acidité de la solution (Al_{tit} et H⁺) recueillie par échange d'ions a été déterminée par titrimétrie à partir de l'extrait KCl. La solution a été neutralisée par NaOH (0,5 N) jusqu'à pH 8,4.

Ces analyses ont permis de déterminer les paramètres suivants :

Capacité d'échange cationique effective (T) :

$$\text{CECe}(\text{cmolc.kg}^{-1}) = T = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Al}_{\text{tit}} + \text{H}^{+}$$

Somme des cations alcalins et alcalino-terreux (S) :

$$S (\text{cmol c.kg}^{-1}) = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$$

Taux de saturation en cations alcalins et alcalino-terreux (S/T) :

$$S/T = S / T * 100$$

L'acidité d'échange (AE) :

$$AE \text{ (cmolc . kg}^{-1}\text{)} = Al_{tit} + H^+$$

3.13 Quantification de minéraux des fractions granulométriques

Des calculs normatifs ont été réalisés pour quantifier la proportion des différents minéraux présents dans chaque fraction du sol du profil de référence aux 5 niveaux sélectionnés : 0-5, 10-15, 15-25, 40-55, 55-70, et 100-140 cm. Le calcul normatif consiste à résoudre, pour chaque fraction et dans chaque horizon de sol, un système d'équation réunissant d'une part les analyses chimiques totales de la terre fine et d'autre part les analyses chimiques ponctuelles des minéraux identifiés par DRX. La résolution du système d'équation permet de connaître la quantité d'un minéral présent dans une fraction d'un horizon de sol. Cette méthode de quantification a déjà été utilisée par Ezzaïm, (1997) et Fichter, (1997). La démarche expérimentale est résumée dans la figure III.5.

Pour les fractions granulométriques limons et argile, a été réalisé 2 extractions sélectives superposées pour s'affranchir de la présence de minéraux amorphes, d'oxy-hydroxydes de fer (CBD) et d'aluminium (tamura). La gibbsite a été quantifiée par ATD et les quantités d'Al correspondantes ont également été soustraites à la chimie totale des fractions (figure III.5).

La composition des minéraux obtenue par micro analyses a elle aussi été réalisée sur des échantillons traités par extractions CBD et tamura superposées.

Les données rentrées dans le système d'équation sont donc celles des minéraux cristallisés sans interférence des composés amorphes et des oxy-hydroxydes.

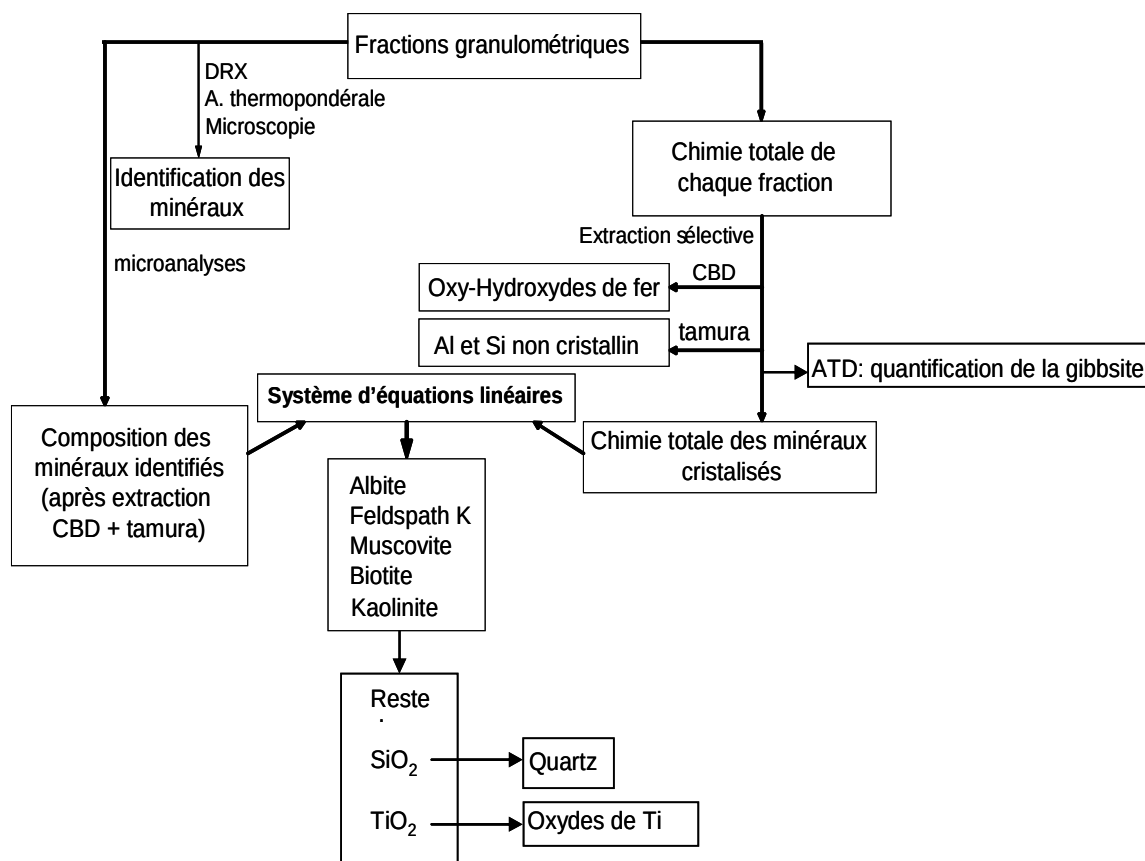


Figure III.5. : Mode opératoire utilisé pour la quantification des minéraux de chaque fraction granulométrique.

La détermination est basée sur un système de 5 équations à 5 inconnues. Les éléments chimique utilisés sont : Na, K, Al, Mg et Fe pour les fractions des sables et des limons. Pour les argiles un système de 4 équations à 4 inconnues a été utilisé avec les éléments suivants : K, Al, Fe et Mg.

Plusieurs simplifications ont été réalisées (concernant notamment les interstratifiés et la chlorite) qui seront exposés dans la partie correspondante (chapitre IV).

La quantification des minéraux des fractions sables fins et sables grossiers sera confrontée à celle obtenue par comptage de point sur lames minces en microscopie optique.

3.14 Traitement statistique des données

Principaux tests statistiques utilisés :

La méthode statistique exploratoire multidimensionnelle utilisée dans cette étude est l'Analyse en Composante Principale (ACP) associée à la méthode varimax (rotation des

facteurs pour optimiser la discrimination). La totalité de la variance est expliquée par le nombre de composantes principales qui correspond au nombre de variables initiales utilisées, il convient de se limiter aux composantes les plus significatives (définie avec le critère de Kaiser selon lequel les composantes significatives ont des valeurs propres > 1).

L'étude des différences statistiques entre les traitements est effectuée par analyse de variance sous modèle linéaire généralisé. La vérification de deux des quatre postulats est effectuée en routine : la normalité des distributions est testée par le test de Kolmogorov-Smirnov et l'homoscédasticité (homogénéité des variances en fonction de la valeur de la variable) est testée par le test de Levène. Les autres postulats (l'indépendance des observations et l'espérance nulle des erreurs) seront supposés valides.

Les comparaisons de moyennes sont effectuées au moyen du test de Student-Newman-Keuls. Ce test est réputé comme un bon compromis entre sensibilité et la prudence recommandées en ce sens (Glantz, 2002). Le risque associé au test est de 0,05.

Les logiciels utilisés sont UNISTAT version 5.0 et SPSS version 13.0.

Chapitre 4

ETUDE DE LA ROCHE MERE ET D'UN PROFIL DE REFERENCE

1 Etude pétrographique, minéralogique et chimique de la roche du site de Breuil.

1.1 Situation géologique

Le massif granitique à deux micas de la Pierre qui Vire est situé dans la région comprise entre Saint Brisson, Quarré-les-Tombes, la Roche-en-Brenil et Saulieu. Son extension est approximativement de 20 km dans le sens est-ouest et de 10 km dans le sens nord-sud. Il couvre en particulier la forêt de Breuil (site expérimental) entre Dun-les-Places et Saint Brisson au sud du massif granitique.

Le granite à 2 micas constitue une enclave assez importante dans le granite à biotite à l'ouest de Dun-les-Places et quelques îlots ont été cartographiés à l'est du massif de la Pierre qui Vire près de Saint Segros (carte géol. Feuil. XXVIII, 23). Ce type de granite ne se retrouve plus que dans la partie sud du Morvan près de Luzy.

1.2 Connaissances générales du massif granitique

Différents auteurs ont travaillé sur la géologie du Morvan dès la fin du 19^{ème} siècle. Plusieurs travaux ont porté sur la prospection de gisements, en particulier uranifère (Carrat, 1967; Carrat, 1969), ce qui a contribué à une bonne connaissance du Morvan cristallin.

Plus précisément, sur le granite à 2 micas, Cochet en 1953 et 1955 s'intéresse à la pétrographie du massif granitique de la Pierre qui Vire et décrit la présence de 3 faciès : un faciès à gros grains, à grains moyens et à grains fins (aplitique). Dejou (1966) réutilise la structure du massif proposée par Cochet et étudie ces trois faciès. Leur disposition n'est pas quelconque : autour de la masse centrale du faciès à gros grains qui représente environ 90% de la surface du massif (figure IV.1) s'échelonnent successivement le faciès à grains moyens puis à grains fins

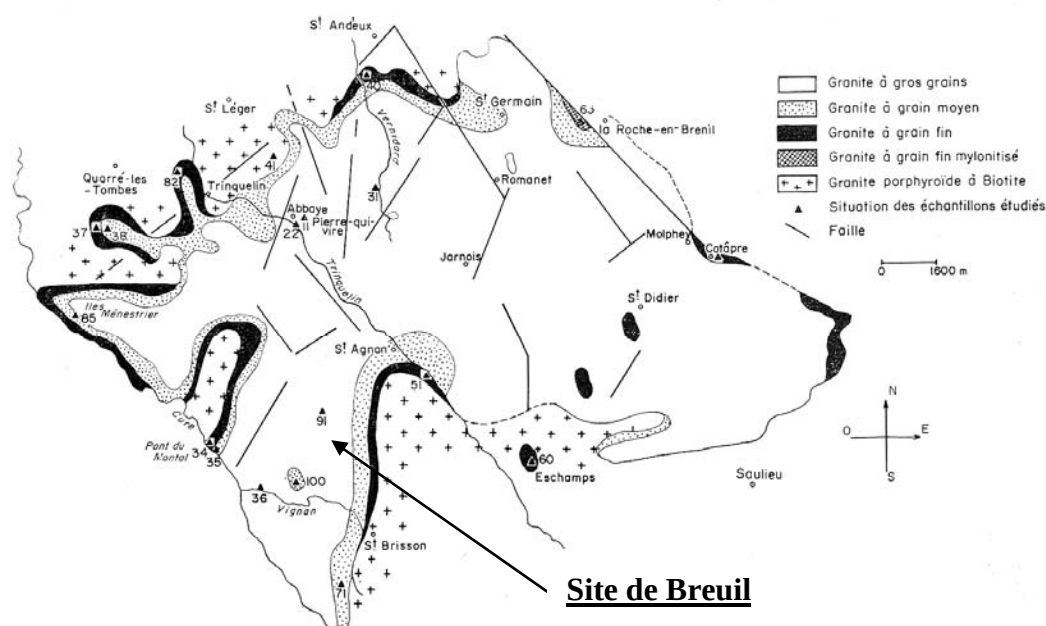


Figure IV.1 : Cartographie des faciès du granite à 2 micas (Dejou, 1966).

Selon les observations de Dejou (1966) et Lameyre et Roques (1964), les transitions entre faciès sont progressives, la taille des cristaux augmentant peu à peu. Leur disposition semble montrer que le refroidissement du magma ait été rapide en périphérie du batholithe conduisant aux faciès fins et plus lent au centre du massif intrusif conduisant au granite grossier. Cette disposition générale des types de granite, présente des exceptions : des enclaves de granite à grains moyens et fins existent au cœur du massif. Selon Dejou (1966), l'enclave la plus proche du site expérimentale de Breuil est située à 2,4 km au sud ouest.

A une échelle plus grande, la disposition entre faciès se montre plus complexe et une multitude d'enclaves de tailles réduite sont susceptibles d'exister comme nous le montre nos observations sur le site de Breuil où l'on trouve à la fois le faciès à gros grains et à grains moyens.

A l'intérieur de chaque faciès existe une relative homogénéité, tant dans l'aspect macroscopique que microscopique (Dejou, 1966). La composition minéralogique des faciès à gros grains et à grains moyens que nous avons établie est en accord avec les observations de Dejou. Le granite est composé principalement de quartz, de perthite, d'albite, de biotite (plus ou moins chloritisée), et de muscovite. Selon Dejou (1966), les teneurs en quartz, plagioclase, et feldspath potassique sont pratiquement identiques dans les 3 faciès du granite.

Indépendamment des faciès la couleur du granite varie du rose pâle au blanc. La connaissance du pourcentage de ses constituants permet de placer la roche dans le groupe des leucocrates. Les résultats de géochronologie établis (1962; Vialette, 1965) Vialette (1962,1965) attribue au granite à 2 micas un âge de 295 MA (± 5 MA) correspondant à la limite du Westphalien et du Stéphanien. Ces leucogranites, ainsi appelés par Lameyre et Roques (1964), sont considérés comme l'ensemble granitique le plus récent du Morvan.

1.3 Résultats et interprétations

1.3.1. Répartition des faciès sur le site de Breuil et description minéralogique

Les faciès à gros grains et à grains moyens ont été échantillonnés sur le site expérimental. A partir des cailloux présents dans les échantillons de sol prélevés (cf matériel et méthodes §2.3.1.), sur l'ensemble des 2 blocs du site de Breuil, nous avons pu cartographier l'extension des 2 faciès de granite. Il en ressort une limite très nette matérialisée par le chemin qui sépare les 2 blocs (figure III.2). Le granite à grains moyen est quasi exclusivement situé dans le bloc 2 et le granite à gros grain dans le bloc 1. Le mélange des 2 faciès de granite dans le sol est faible, de l'ordre de 1 cailloux pour 50 dans chacun des blocs.

Description des faciès.

- faciès à gros grains : Les cristaux les plus développés atteignent le centimètre (figure IV.2).

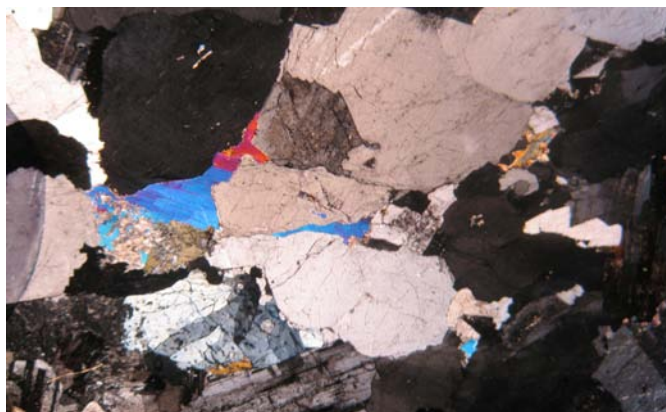


Figure IV.2 : Observation au microscope optique du faciès à gros grains (x5).

Le quartz est présent sous forme de cristaux de grandes dimensions à extinction roulante. Certains sont fracturés, d'autres contiennent très rarement des cristaux de muscovites de taille infra-millimétriques.

Le feldspath potassique est en réalité une perthite parcourue par de fins fuseaux d'albite. Les veines d'albite sont visibles au microscope à faible grossissement (x5). Ce minéral couvre de grandes plages tout comme le quartz. Le plagioclase est finement maclé (mâcle polysynthétique) et la taille des cristaux est plus réduite.

La muscovite est plus abondante que la biotite. Les cristaux existent sous forme de plages subautomorphes caractérisées par un fort polychroïsme. Les cristaux, parfois de grandes dimensions, sont souvent associés aux cristaux de biotites. Ce minéral est observé, anecdotiquement, sous forme de paillettes plus xénomorphes au sein des cristaux de feldspaths et de quartz.

La biotite est souvent présente sous forme de plages allongées grossièrement rectangulaires. Le polychroïsme est net et passe du brun foncé au jaune paille. Les cristaux contiennent de nombreuses auréoles de couleur noire (amorphisation due à l'irradiation du zirconium). Certaines sections sont entièrement chloritisées alors que d'autres le sont seulement en périphérie du cristal.

La chlorite provient de la transformation de la biotite par métamorphisme rétrograde ou par hydrothermalisme.

La cordiérite est, selon Dejou (1966), peu abondante mais généralisée dans le faciès à gros grains exception faite des échantillons de la Roche au Chien et de la forêt de Saulieu (respectivement à 10 et 13 km du site de Breuil). De la même façon, cette phase n'a pas été identifiée sur le site de Breuil.

D'après la bibliographie et nos observations, la roche est d'une extrême pauvreté en minéraux accessoires.

- faciès grains moyens: les cristaux de quartz et de feldspaths potassiques ne dépassent pas une taille supérieure à 0,5 cm. (figure IV.3).

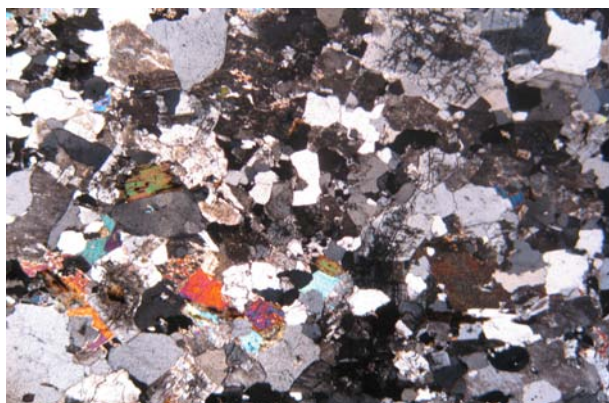


Figure IV.3 : Observation au microscope optique du faciès à grains moyens (x5).

Le seul facteur de distinction entre les 2 faciès est la taille de cristaux. Leurs assemblages sont du même type que pour le granite à gros grain.

1.3.2. Teneur des différents minéraux dans la roche du site de Breuil

Les comptages de points sur lames minces, effectués au microscope optique (2 lames minces par faciès) montrent que les 2 types de granite ont une composition très voisine. Les teneurs respectives en minéraux pour le faciès à gros grains et à grains moyens sont les suivantes : 34 et 35% de quartz, 24.2 et 23.8% de feldspath potassique, 31.1 et 30.3% d'albite, 8.9 et 8.1% de muscovite, 1.2 et 2.2% de biotite, 0.5 et 0.8% de chlorite.

La teneur en apatite du granite est très faible, les taux de phosphore (P_2O_5) totaux étant de 0.1% et de 0.08% pour le faciès à grains moyens et à grains grossiers respectivement. Cette phase n'a pas été observée au microscope optique.

1.3.3. Analyses chimiques des minéraux de la roche du site de Breuil

1.3.3.1 La biotite

18 analyses ont été réalisées à la microsonde sur le faciès à gros grains et 13 sur le faciès à grains moyens à partir de blocs de granite frais. Les teneurs en oxydes entre répétitions sont relativement homogènes comme le montrent les écarts types (tableaux IV.1 et IV.2).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=18).	34.93	20.74	22.73	0.01	1.95	9.41	0.20	0.03	1.02	2.04	93.08
e-t	0.96	0.82	1.04	0.02	0.30	0.17	0.09	0.05	0.23	0.93	0.65

Tableau IV.1 : Analyses chimique des biotites du granite à gros grains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n= 13)	34.91	18.44	22.2	0.01	3.8	9.18	0.25	0.25	0.62	3.5	93.17
e-t	0.66	1.47	0.714	0.02	0.35	0.27	0.07	0.45	0.15	1.11	0.56

Tableau IV.2 : Analyses chimiques des biotites du granite à grains moyens.

Plusieurs constatations s'imposent à partir de ces analyses :

-Comme l'a montré Dejoux (1966), les teneurs en aluminium sont relativement élevées ce qui est courant pour de la biotite associée à la muscovite.

-Les pourcentages de MgO sont faibles, respectivement de 1.95% et de 3.8% pour les biotites du granite à gros grains et à grains moyens. Dejoux (1966), ne distingue pas les 2 faciès quant aux teneurs en Mg des biotites. Indépendamment du faciès, il met en évidence une augmentation du pourcentage de Mg lorsque l'on se dirige vers le sud du massif de la Pierre qui Vire, celui-ci passant de 3,10-3,40% à 5,80-7,40%. Avec des pourcentages très bas, nos données sont en contradiction avec les observations de cet auteur. D'autres ont souligné la forte variabilité de composition des biotites au sein d'un même massif cristallophyllien de dimension réduite (Winchell et Winchell, 1951 ; Hatten et Yoder, 1959), ce qui expliquerait cette différence.

-Les variations chimiques entre biotites des 2 faciès sont ténues. Cependant, le faciès à gros grains semble légèrement enrichi en aluminium, et en manganèse alors que le faciès à grains moyens est plus riche en titane et magnésium.

Ces variations de composition permettent de différencier les 2 types de biotite par analyse en composantes principales (ACP) (Figure IV.4).

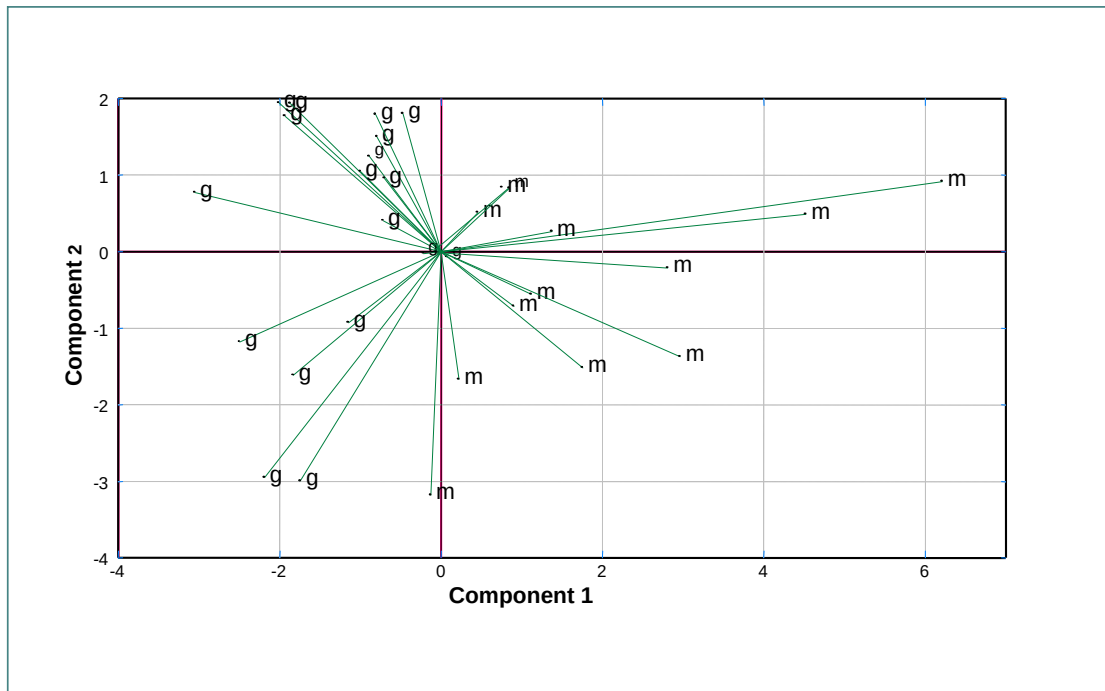


Figure IV.4 : ACP de la composition des biotites des 2 faciès du granite.
(points g : faciès à gros grains ; points m : faciès à grains moyens.).

L'axe 1 explique 63% de la variance et l'axe 2, 23%. Le magnésium et l'aluminium contribuent négativement à l'axe 1 et le titane négativement. L'axe 2 est expliqué par le fer positivement et par la silice négativement.

Analyse structurale des biotites :

éléments	bg	bm
Si	2,77	2,77
AlIV	1,23	1,23
charg. Trétra.	1,23	1,23
ALVI	0,71	0,49
Ti	0,12	0,21
Fe2	1,51	1,47
Mg	0,23	0,45
Mn	0,07	0,04
charge octa.	0,36	0,33
Ca	0,00	0,00
Na	0,03	0,04
K	0,95	0,95
charge interfo.	0,99	0,97

Tableau IV.3 : Répartition des cations dans la structure des biotites (base 11 oxygènes ; grains moyens (bm) grains grossier (bg)).

Les teneurs en potassium sont plus élevées que celles trouvées par Dejou (1966) et Seddoh (1973) et les teneurs en sodium jusqu'à 4 fois moins élevées conduisant à une charge interfoliaire légèrement supérieure à 1 contre 0.8 en moyenne pour ces deux auteurs. Deux explications sont envisageables : soit leurs échantillons étaient plus altérés ce qui paraît peu probable soit leur technique d'analyse est à l'origine de cette différence (analyse totale de biotites triées) car elle comporte un risque accru de pollution comparativement à l'analyse par microsonde. Ainsi, ces auteurs trouvent une proportion plus élevée en sodium qui prend place dans l'espace interfoliaire ce qui aurait pour effet de diminuer la stabilité de l'ensemble.

Ces deux minéraux correspondent à des cas intermédiaires de la classification de Winchell et Winchell (1951) et prennent place entre l'eastonite et la sidérophyllite.

Les 2 biotites étudiées sont placées dans le diagramme ternaire (figure IV.5) avec celles étudiées par Dejou (1966). Celles-ci se distinguent par leur pauvreté en Mg notamment pour le faciès grossier. Le pourcentage de phlogopite est de 17 et 29% pour le faciès à gros grains et à grains moyens respectivement.

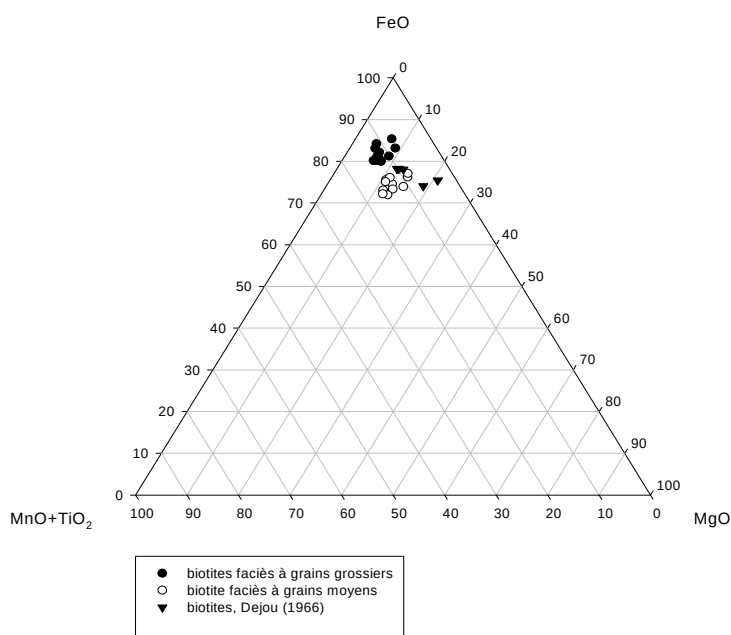


Figure IV.5 : Position des biotites du massif granitique dans le triangle ternaire FeO/MnO + TiO₂/MgO.

Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de références des biotites du site de Breuil ont été établis (Figure IV.6) afin d'identifier les pics caractéristiques de ce minéral, notamment pour l'étude ultérieure de mélanges et d'altération des minéraux.

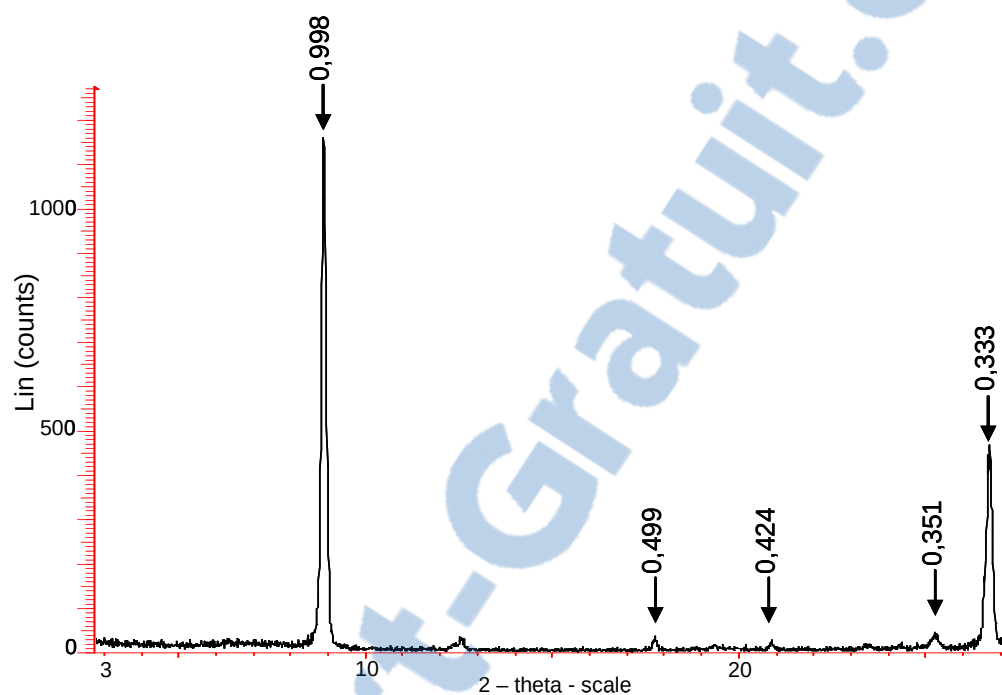


Figure IV.6 : Diffractogramme de biotite acquis sur poudre (réflexions en nm).

A partir de poudres (biotite broyée), le premier pic apparaît à $9^\circ 2\theta$ et donne une épaisseur du feuillet de 0.998 nm. La première harmonique, très peu intense, apparaît à $18^\circ 2\theta$ avec 0.499 nm. Le type de cation occupant la couche octaédrique influence l'intensité de la raie à 0.5 nm. Dans le cas de micas riche en fer, comme cette biotite, cette raie est très peu intense et peut même disparaître. Cette atténuation ne se produit pas pour les micas plus alumineux comme la muscovite. (NB : le diffractogramme présenté ci-dessus comporte des réflexions appartenant à la kaolinite en particulier la réflexion principale à 0,715 nm non identifiée sur la figure, présente en faible proportion et formée par altération supergène.)

La raie d 060 rend compte du remplissage (plan b) de la couche octaédrique (résultat acquis sur échantillons de poudres). La réflexion mesurée est à 0.153 nm ce qui est caractéristique des minéraux trioctaédriques.

Il est impossible de distinguer les biotites des deux faciès par diffraction. Les pics se superposent parfaitement.

1.3.3.2 *La muscovite*

24 analyses ont été obtenues à la microsonde sur le faciès à gros grains et 12 sur le faciès à grains moyens (tableaux IV.4 et IV.5).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
Moy. (n= 24)	45.65	31.21	3.88	0.01	0.99	10.5	0.62	0.03	0.16	0.09	93.13
e-t	0.47	0.56	0.35	0.0	0.16	0.26	0.09	0.03	0.05	0.05	0.59

Tableau IV.4 : Analyse chimique de muscovites du faciès à gros grains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
Moy. (n= 12)	46.01	32.23	2.45	0.01	1.03	10.4	0.70	0.03	0.04	0.12	93.06
e-t	1.31	1.59	0.56	0.0	0.32	0.37	0.19	0.04	0.09	0.09	0.52

Tableau IV.5 : Analyse chimique de muscovites du faciès à grains moyens.

Comme pour la biotite, les données sont relativement homogènes notamment dans le faciès à gros grains.

Dejou (1966) distingue 3 types de muscovite caractérisés par leur teneur en silicium, aluminium et magnésium. Le premier type, riche en aluminium (36.2%) et relativement pauvre en silice, (43.7%) s'oppose au troisième type apparenté à une phengite (25.8% d'aluminium et 52.2% de silice). Le second type est intermédiaire entre ces deux extrêmes. Le premier type s'approche du minéral théorique décrit par Hurbult en 1959 (muscovite de l'Ontario) ainsi que par Deer *et al.*, 1962.

Le pourcentage de sodium des muscovites analysées par Dejou (1966), Lameyre et Roques (1964), Seddoh (1973) et Dautria (1970) est élevé comme pour la biotite, conduisant à des pourcentages de paragonite de 12.7 à 24.3%. Pour les échantillons de Breuil, ce pourcentage

n'est que de 8 et 9% pour le faciès à grains grossiers et à grains moyens respectivement. Là encore le protocole analytique est sans doute à l'origine de cette différence.

Le fer a été conservé sous forme réduite dans le calcul des formules structurales (tableau IV.6) et le pourcentage entre les deux formes s'avère très variable au regard des précédentes études effectuées sur le massif. La muscovite de référence provenant de l'Ontario (Deer, 1962) ne contient pas de fer en couche octaédrique, l'aluminium n'est pas substitué par des éléments autres que le magnésium en très faible proportion.

La proportion d'aluminium tétraédrique par rapport aux nombres de sites est de 25% dans la muscovite de référence (Deer, 1962), ce pourcentage est proche de nos analyses.

éléments	mg	mm
Si	3.16	3.16
AlIV	0.84	0.84
charg. Trétra.	-0.84	-0.84
AlVI	1.71	1.77
Ti	0.01	0.01
Fe2	0.23	0.14
Mg	0.10	0.11
Mn	0.01	0.00
charge octa.	0.17	0.17
Ca	0	0
Na	0.08	0.09
K	0.93	0.92
charge interfo.	1.01	1.01

Tableau IV.6 : Répartition des cations dans la structure des muscovites (base 11 oxygènes ; grains moyens (mm) grains grossier (mg)).

Le diagramme ternaire (figure IV.7) indique qu'il s'agit de muscovite intermédiaire aux deux extrêmes identifiés par Dejou, (1966).

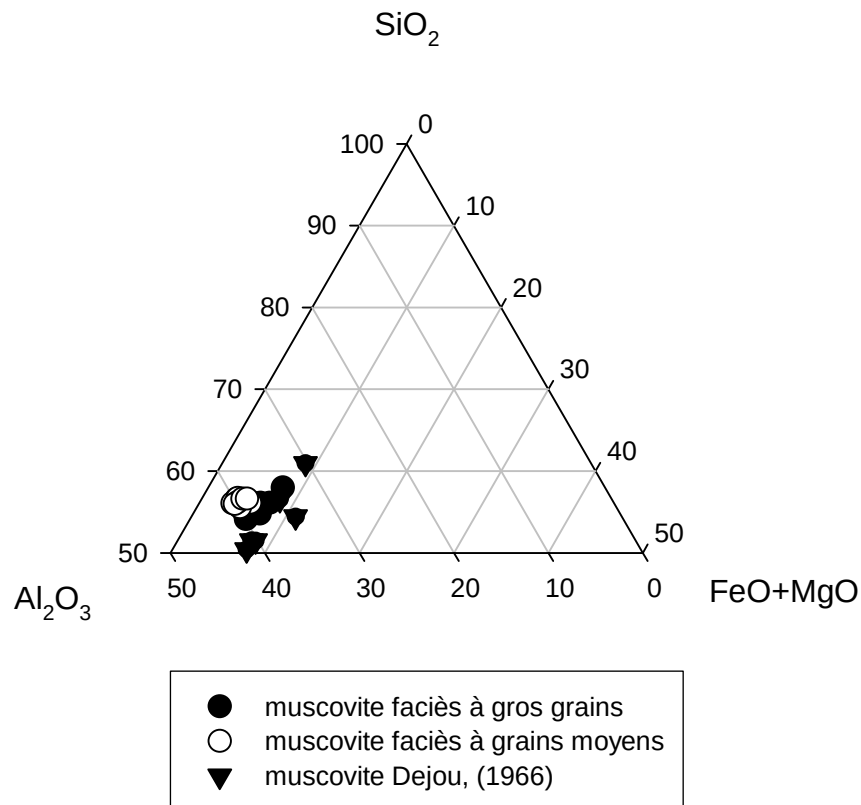


Figure I.V.7 : Position des muscovites du massif granitique dans le triangle ternaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{MgO}$.

Celles-ci sont comprises entre le pôle phengitique (plus de 50% de silicium et moins de 26% d'aluminium) et le pôle plus pauvre en silice (entre 43.5 et 44.2%).

La figure IV.8 met en évidence la distribution des analyses chimiques des micas blancs du site Breuil par rapport à la ligne de substitution phengitique idéale. Celle-ci montre que ces micas présentent une grande variation des proportions en fer et en magnésium dans les sites octaédriques (0.19 à 0.46 atomes par demi maille) ce qui correspond à une substitution phengitique.

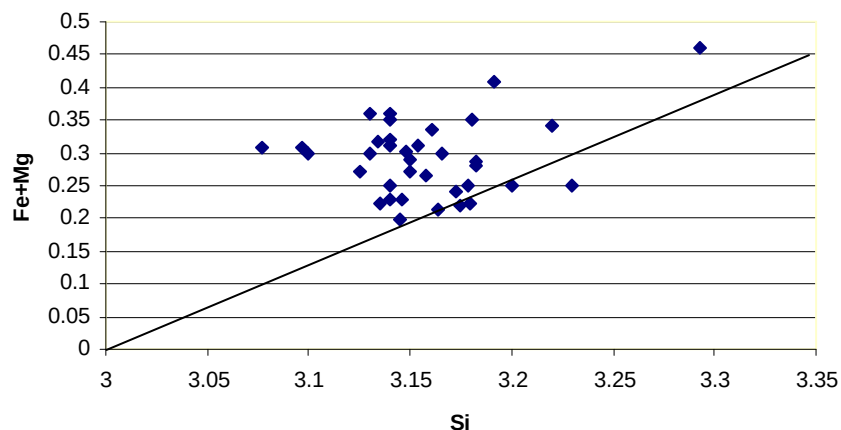


Figure IV.8 : Distribution des analyses ponctuelles de micas blancs par rapport à la ligne de substitution phengitique idéale.

Analyse par diffraction de rayons X.

La première réflexion est située à 1,003 nm (figure IV.9) et le second pic ($18^\circ 2\theta$) a une intensité relative beaucoup plus importante que celui de la biotite : le rapport des intensités des raies à $9^\circ 2\theta$ et à $18^\circ 2\theta$ est de 0,69 contre 0,03 pour la biotite.

La raie d 060 rend compte du caractère dioctaédrique du minéral (pic à 0,150 nm).

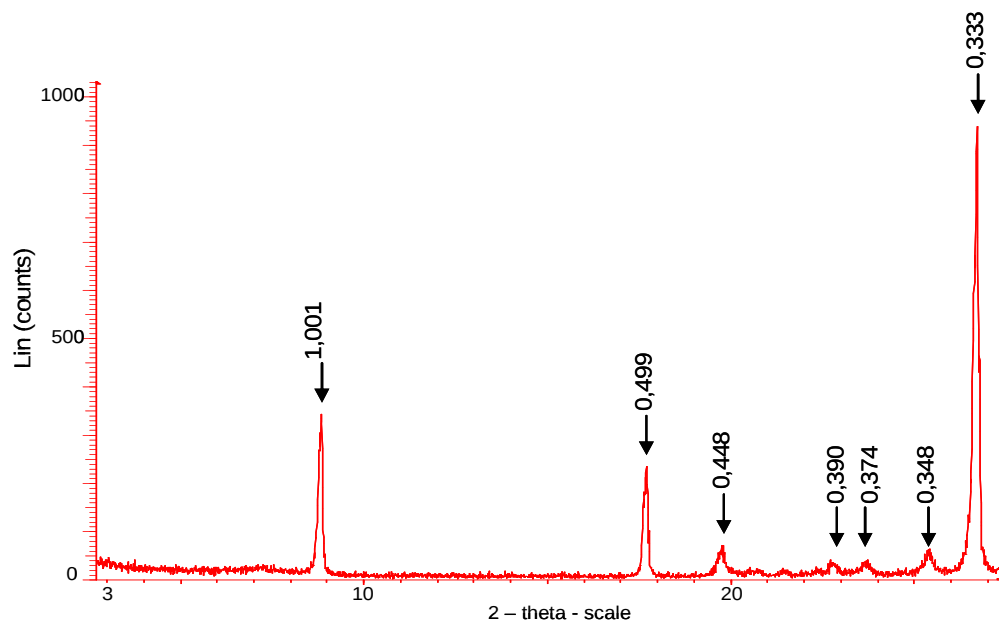


Figure IV.9 : Diffractogramme de muscovite acquis sur poudre (réflexions en nm).

1.3.3.3 La chlorite

La chlorite n'a pas fait l'objet d'études par les précédents auteurs qui ont travaillé sur le granite du massif de la Pierre qui Vire.

Ce minéral est peu abondant dans la roche mère d'où le faible nombre d'analyses obtenu à la microsonde (tableaux IV.7 et IV.8). La transformation de la biotite en chlorite passe essentiellement par une perte de silicium ; de potassium et de titane, et par un enrichissement en fer, magnésium, et manganèse. Le pourcentage d'aluminium reste relativement constant.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=8)	24.27	21.43	34.54	0.03	2.45	0.04	0.01	0.03	2.95	0.02	85.77
e-t	0.82	0.999	2.013	0.02	0.65	0.04	0.01	0.06	1.1	0.04	0.62

Tableau IV.7 : Analyse chimique de chlorite du faciès à gros grains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=6)	25.58	21.47	31.5	0.03	5.94	0.22	0.02	0.01	0.86	0.18	85.81
e-t	1.02	0.56	1.51	0.03	0.24	0.35	0.02	0.02	0.17	0.18	0.57

Tableau IV.8 : Analyse chimique de chlorite du faciès à grains moyens.

éléments	cg	cm
Si	2.79	2.85
AlIV	1.21	1.15
charge tétra.	1.21	1.15
AlVI	1.70	1.67
Fe2	3.33	2.94
Mg	0.42	0.99
Mn	0.29	0.08
Ti	0.00	0.01
somme oct/bru.	5.74	5.70
K	0.01	0.031
Na	0.00	0.004
Ca	0.00	0.003
charge annexe	0.01	0.039

Tableau IV.9 : Répartition des cations dans la structure des chlorites (base 14 oxygènes).

Le nombre de cations octaédriques est approximativement de 6 pour 14 oxygènes (tableau IV.9) dans les chlorites étudiées ce qui montre que ce sont des minéraux trioctaédriques (Deer, 1962).

Ces analyses structurales rapprochent ce minéral de la chamosite qui est une chlorite ferrière analysée dès 1947 par Nockolds dans un granite du nord de l'Irlande.

1.3.3.4 La perthite : feldspath potassique et albite

Le feldspath potassique est une perthite dont la matrice est composée de microcline. La composition des veines d'albite a pu être obtenue par analyse à la micro-sonde.

Les analyses chimiques des 2 faciès montrent une forte homogénéité (tableaux IV.10 et IV.11). Néanmoins, le feldspath du faciès à grains moyens présente un taux de potassium plus faible mais non significativement (~1% de différence) que pour le feldspath du faciès à gros grains. Cette différence n'est pas compensée en totalité par le sodium et par le calcium ce qui explique un total inférieur à celui du faciès à gros grains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n= 10)	64.38	17.97	0.04	0.04	0.00	16.40	0.54	0.07	0.02	0.03	99.50
e-t	0.33	0.22	0.05	0.08	0.00	0.44	0.32	0.05	0.03	0.05	0.37

Tableau IV.10 : Analyse chimique de feldspath potassique du faciès à gros grains .

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=11)	64.27	18.07	0.06	0.03	0.01	15.5	0.88	0.14	0.02	0.01	98.95
e-t	0.37	0.40	0.07	0.03	0.01	0.96	0.59	0.17	0.02	0.01	0.23

Tableau IV.11 : Analyse chimique de feldspath potassique du faciès à grains moyens.

	Si	AlIV	K	Na	Ca
fg	3.0	1.0	0.97	0.05	0
fm	3.0	1.0	0.92	0.07	0

Tableau IV.12 : Répartition des cations dans la structure des feldspaths potassiques (base 8 oxygènes ; granite à gros grains : fg ; à grains moyens : fm).

La formule de ce minéral (tableau IV.12) se rapproche de celle du microcline théorique de la péninsule de Kola établie par Deer (1962).

La proportion d'albite est de 5% pour le microcline du faciès à gros grains et de 7% pour le faciès à grain moyen. Les teneurs en anorthite sont quasi-nulles.

Dejou (1966), trouve des quantités de fer ferrique allant de 0.4 à 0.88% dans son analyse de la perthite qu'il attribue à des micro fractures contenant des oxydes de fer ou à de la substitution d'aluminium par du fer. L'analyse par microsonde permet de réduire cette quantité de fer qui devient presque nulle et permet de minimiser l'erreur.

Les fuseaux d'albite au sein des cristaux de feldspath potassique (af) ont une composition proche du minéral pur (tableau IV.13). Les taux de feldspath potassique et d'anorthite ne dépassent pas 2%.

	Si	AlIV	K	Na	Ca
afg	3.00	1.00	0.01	0.96	0.02
afm	2.98	1.02	0.04	0.95	0.01

Tableau IV.13 : Répartition des cations dans la structure des fuseaux d'albite (base 8 oxygènes granite à gros grains : afg ; à grains moyens : afm).

Selon Dejou, les proportions d'albite varient de 32,4 à 38.4% au sein des cristaux de perthite et de 1.2 à 4.2% pour l'anorthite.

1.3.3.5 L'albite

Les analyses sont, comme pour le feldspath potassique, très homogènes entre faciès (tableaux IV.14 et IV-15).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=21)	66.75	20.60	0.04	1.59	0.01	0.44	10.61	0.02	0.02	0.01	100.10
e-t	0.79	0.61	0.04	0.30	0.01	0.22	0.47	0.05	0.03	0.02	0.57

Tableau IV.14 : Analyse chimique de l'albite du faciès à gros grains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	MnO	TiO ₂	Total
moy. (n=11)	66.37	20.68	0.04	1.38	0.01	0.57	10.5	0.01	0.04	0.01	99.6
e-t	0.37	0.29	0.05	0.23	0.01	0.17	0.28	0.01	0.05	0.02	0.46

Tableau IV.15 : Analyse chimique de l'albite du faciès à grains moyens.

Le paramètre X (Na+K+Ca) atteint la valeur théorique de 1. Il est complété par la présence de calcium et dans une moindre mesure de potassium (tableau IV.16). Ceci conduit à des pourcentages de 7% d'anorthite dans les 2 faciès et de 2% et 3% de feldspath potassique dans le faciès à gros grains et à grains moyens respectivement. Les cristaux d'albite contiennent une teneur plus importante en anorthite que les fuseaux d'albite au sein de la perthite.

	Si	AlIV	K	Na	Ca
ag	2.93	1.073	0.02	0.90	0.07
am	2.93	1.07	0.03	0.90	0.07

Tableau IV.16 : Répartition des cations dans la structure de l'albite (base 8 oxygènes granite à gros grains : ag ; à grains moyens : am).

Ce minéral est le plus riche en calcium de la roche bien que les teneurs soient inférieures à 2%.

1.3.4. Analyse chimique du granite du site de Breuil

Les granites du site de Breuil sont des alaskoses, leucocrates, sodi-potassiques de nature monzonitique. Ce sont des roches acides contenant plus de 75% de silice (tableau IV.17). Deux analyses ont été réalisées pour chaque faciès en sélectionnant les échantillons de roche les plus sains.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
m	75.46	14.15	1.22	0.05	0.21	0.37	3.32	4.73	0.10	0.13	1.15	100.9
g	76.07	13.55	1.26	0.05	0.13	0.31	3.51	4.46	0.07	0.08	0.75	100.2

Tableau IV.17 : Analyse chimique du granite à grains grossiers (g) et moyens (m).

Ces granites représentent une faible source potentielle de cations alcalino-terreux. Le magnésium est contenu principalement dans les phyllosilicates et le calcium dans l'albite. Les cations alcalins sont mieux représentés avec en moyenne 4.6% de potassium contenu essentiellement dans le microcline et les micas ainsi que 3.4% de sodium contenu principalement dans l'albite. Bien que ne disposant que de 2 analyses pour chaque faciès, le

granite à grains moyens semble légèrement plus riche en Ca, Mg, et K que le granite à grains grossiers sans savoir si cette différence est réellement significative.

2 Etude d'un profil de référence

Après avoir effectué une étude pétrographique, minéralogique et chimique du granite, il convient de caractériser le type de sol développé à partir de cette roche mère. Le profil étudié est situé au centre de la parcelle de forêt native du bloc 1 (figure II.2). La roche sous jacente est constituée du granite à gros grains.

2.1 Description du profil

La description du profil est présentée à la figure IV.10.

Le sol est de type brun acide et présente une légère dégradation podzolique en surface. Il est classé dans les Alocrisols d'après la terminologie du référentiel pédologique de l'AFES, (1995).

Son épaisseur atteint 1,4 mètre, l'enracinement dominant en surface, est observé jusqu'à la base du sol, mais devient très faible en deçà de 70 cm de profondeur.

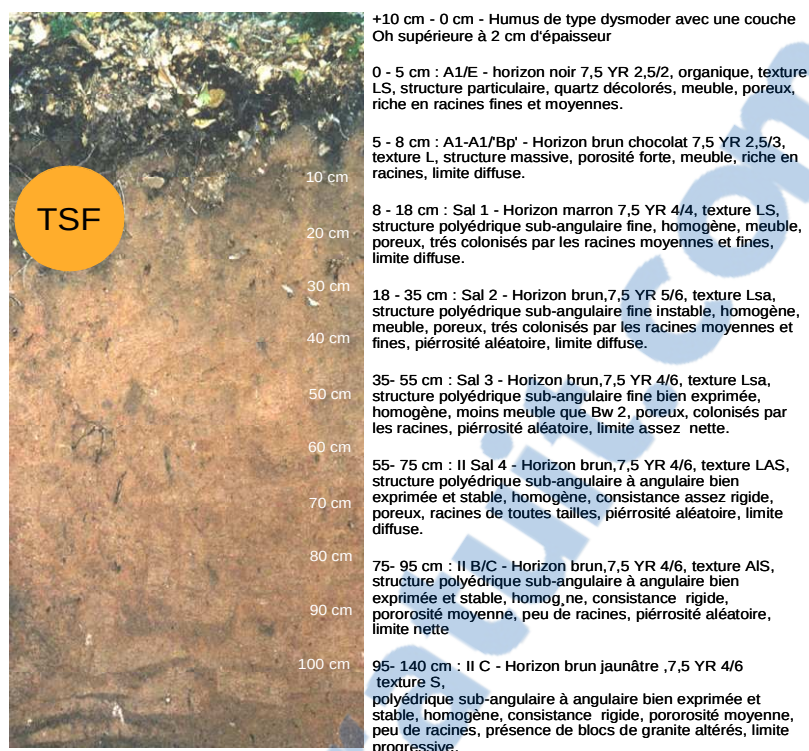


Figure IV.10 : Description du profil de sol de référence

2.2 Squelette et densité

Le taux de squelette (fraction minérale > 2 mm) est relativement peu élevé. Il varie de 17% à 31 % de la masse du sol selon les horizons. L'arène granitique profonde consiste en un matériau compact, désagrégé qui a évolué sur place. La densité apparente de la terre fine est de l'ordre de 0.5 en surface et atteint 1.2 en profondeur (tableau IV.18)

2.3 La terre fine

2.3.1. Distribution granulométrique et surface des particules

D'après la classification de Jamagne (1973), la terre fine du sol est de texture limono-sableuse pour tous les horizons du profil. D'une manière générale, la texture ne présente pas de forte variation à l'échelle du profil, elle est très homogène entre les différents horizons (tableau IV.18).

Les sables grossiers sont dominants avec 50% de teneur en moyenne, contre 9% seulement pour les sables fins. Les limons grossiers (7%) sont faiblement représentés par rapport aux limons fins (17%) et aux argiles (18%). La surface géométrique des fractions granulométriques a été calculée avec un modèle géométrique sphérique (Sverdrup et Warfinge, 1990). Elle est comprise entre 57 et 48 m² g⁻¹ de terre fine selon les horizons.

La fraction argileuse a une surface géométrique élevée et contribue selon les horizons entre 78 et 84% de la surface géométrique totale. En moyenne, les limons fins, limons grossiers et sables contribuent respectivement à 17%, 1,3% et 1% de la surface géométrique totale sur l'ensemble du profil.

niveaux (cm)	% cailloux	da terre fine	da sol	% arg	%Lf	%Lg	%Sf	%Sg
0 - 5	27	0.53	0.68	17.1	19.5	5.7	8.4	49.3
5 - 10	31	0.86	1.09	18.4	20,0	6.6	7.3	47.7
10 - 15	28	0.94	1.14	16.2	17.8	6,0	8.3	51.7
15 - 25	17	1.20	1.33	18.8	18.3	6.9	8.8	47.2
25 - 40	17	1.05	1.17	19.6	19.3	7.6	9.5	44,0
40 - 55	30	0.80	1.01	17.7	16.5	6.6	8.8	50.4
55 - 70	26	1.28	1.51	19,0	17.2	6.8	9.9	47.1
75 - 100	21	1.13	1.28	18.9	19.0	8.3	9.5	44.3
100 - 140	23	1.34	1.70	17.4	14.1	7.3	11.2	50

Tableau IV.18 : Pourcentage de cailloux, densité et granulométrie de la terre fine (da : densité apparente).

2.3.2. Propriétés physico-chimiques et analyses chimiques

2.3.2.1 *pH, CEC et cations échangeables (tableau IV.19, figure IV.11)*

Le sol étudié est acide avec des valeurs de pH_{H₂O} variant de 3,8 en surface à 5 en profondeur, les pH_{KCl} sont respectivement de 0,7 à 0,9 unité plus bas (tableau IV.19).

Les minéraux argileux, les oxy-hydroxydes et la matière organique déterminent par leurs charges et leurs groupements fonctionnels, la capacité d'échange cationique des sols. Ce sol présente des valeurs de capacité d'échange cationique faibles : la CEC atteint un premier maximum en surface (9 cmol_c.kg⁻¹) principalement lié à la teneur en matière organique et un

second en se rapprochant de l'arène ($5,4 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$). Les profondeurs intermédiaires présentent des valeurs très faibles situées autour de $2,7 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$.

Les cations acides et notamment l'aluminium occupent 83% des sites d'échanges dans le premier horizon et toujours plus de 90% pour le reste du profil (figure IV.11).

La saturation en base est relativement élevée en surface (17%), puis diminue rapidement sur le reste du profil (6,4% en moyenne). Parmi les cations alcalins et alcalino-terreux, K^+ est le plus abondant suivi par Mg^+ , Na^+ et Ca^{2+} . Les teneurs en Na^+ , très faibles en surface, augmentent dans les horizons profonds (figure IV.11).

Le fer est le cation non acide le plus abondant sur la CEC pour les 2 premiers horizons puis diminue très fortement dans le reste du profil.

Le stock d'éléments nutritifs échangeables de la terre fine sur 140 cm de profondeur est dominé par le potassium ($566 \text{ kg}.\text{ha}^{-1}$), suivi du Mg ($89 \text{ kg}.\text{ha}^{-1}$), du Na ($61 \text{ kg}.\text{ha}^{-1}$) et du Ca ($33 \text{ kg}.\text{ha}^{-1}$). Ce classement est globalement similaire à celui des teneurs en éléments échangeables.

	cations adsorbés (cmolc kg ⁻¹), CEC et pH														cations 'basiques' / saturation				stock d'éléments échangeables de la terre fine (kg/ha ⁻¹)					
niveaux	Fe	Mn	K	Na	Ca	Mg	Al	H	Al (titré)	Acidité	S	T	S/T	pH (eau)	pH (KCl)	K/S (%)	Na/S (%)	Ca/S (%)	Mg/S (%)	K	Fe	Mg	Ca	Na
0 - 5	0.66	0.04	0.39	0.03	0.15	0.27	7.26	1.13	6.37	7.49	1.5	9	0.2	3.8	3.1	25.5	2.0	9.8	17.6	37.4	30.0	8.0	7.4	1.7
05-10	0.22	0.04	0.21	0.01	0.05	0.12	6.72	0.4	5.94	6.34	0.7	7	0.1	4.2	3.74	32.3	1.5	7.7	18.5	30.0	14.9	5.3	3.7	0.8
10-15	0.04	0.03	0.12	0.01	0.02	0.06	4.82	0.14	4.21	4.35	0.3	4.6	0.1	4.6	4.16	41.4	3.4	6.9	20.7	37.5	5.9	5.8	3.2	1.8
15-25	0.02	0.05	0.09	0.01	0.01	0.03	3.34	0.08	3.06	3.14	0.2	3.4	0.1	4.6	4.27	42.9	4.8	4.8	14.3	37.7	4.0	3.9	2.1	2.5
25-40	0.01	0.06	0.08	0	0	0.02	2.52	0.08	2.41	2.5	0.2	2.7	0.1	4.5	4.26	44.4	0.0	0.0	11.1	45.0	2.7	3.5	0.0	0.0
40-55	0.02	0.08	0.08	0.00	0.01	0.02	2.62	0.07	2.38	2.46	0.2	2.7	0.1	4.5	4.26	38.1	0.0	4.8	9.5	31.9	3.8	2.5	2.0	0.0
55-70	0.01	0.11	0.08	0.01	0.01	0.02	2.46	0.02	2.45	2.47	0.2	2.7	0.1	4.5	4.26	34.8	4.3	4.3	8.7	60.1	3.6	4.7	3.8	4.4
75-100	0.01	0.04	0.07	0.02	0	0.01	4.17	0.04	3.72	3.76	0.2	3.9	0	4.7	4.23	46.7	13.3	0.0	6.7	77.3	5.2	3.4	0.0	13.0
100-140	0.01	0.02	0.1	0.03	0.01	0.08	5.36	0.15	5.03	5.18	0.3	5.4	0.1	5.0	4.09	40.0	12.0	4.0	32.0	209.6	9.9	52.1	10.7	37.0

Tableau IV.19 : Analyses physico-chimiques de la terre fine, cations échangeables, pH et stock d'éléments échangeables par niveau.

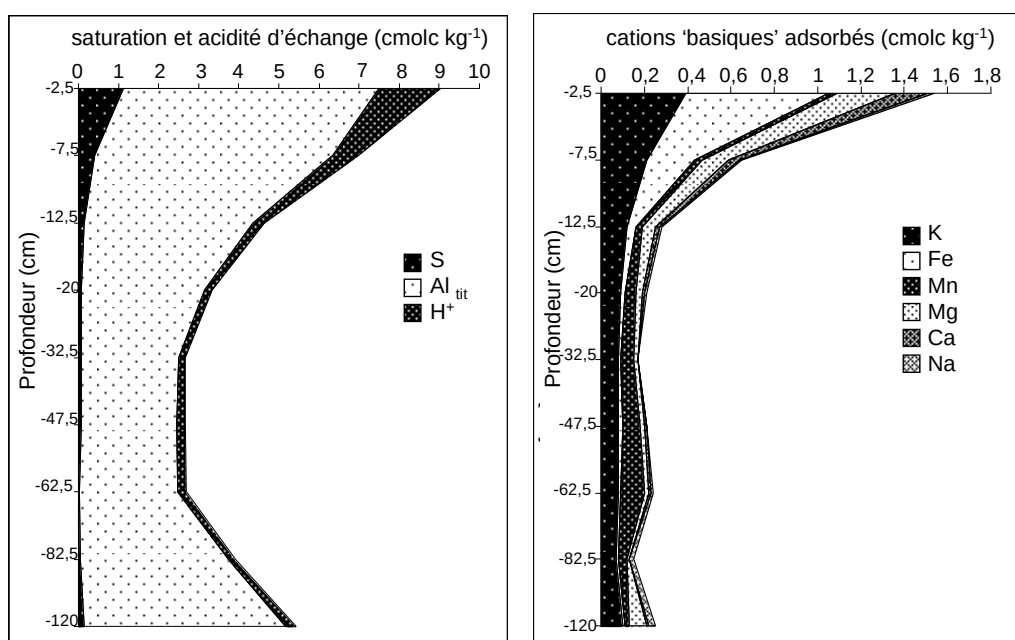


Figure IV.11. : Acidité d'échange et garniture cationique de la terre fine.

2.3.2.2 Carbone, azote et phosphore

Les teneurs en C organique total, présentées dans la figure IV.12, sont d'environ 75 g.kg^{-1} en surface et décroissent de façon exponentielle depuis la surface vers la profondeur. En dessous de 60 cm, les teneurs en C organique total sont inférieures à 1.5 g.kg^{-1} .

Les teneurs en N total suivent le même type de décroissance. Les teneurs en N total sont de 3.9 g.kg^{-1} en surface et sont toujours inférieures à 0.3 g.kg^{-1} en dessous de 65 cm.

Le rapport C/N reste stable dans le profil avec des valeurs comprises entre 18,6 en surface et 17,6 à -60 cm de profondeur. Un maximum de 19 est mesuré entre 10 et 15 cm de profondeur.

Les teneurs en P_2O_5 (duchaufour) diminuent de la même manière (0.16 g.kg^{-1} en surface) jusqu'à 20 cm de profondeur puis restent relativement stables.

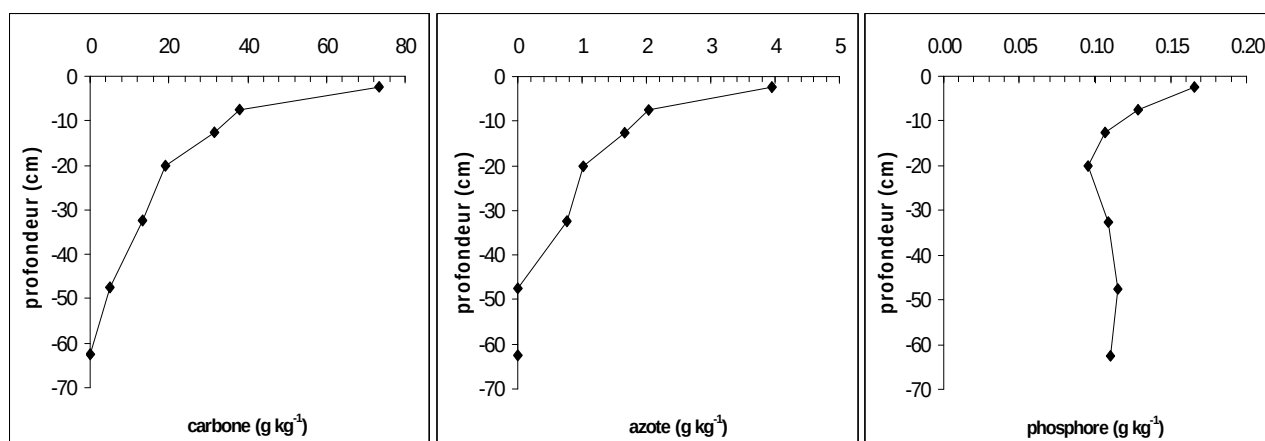


Figure IV.12. : C organique total, N total et P₂O₅ (duchaufour) de la terre fine en fonction de la profondeur.

2.3.2.3 Teneurs en éléments totaux de la terre fine (tableau IV.20)

Les teneurs en SiO₂ sont très élevées en surface (du même ordre que la roche mère qui comporte environ 74 à 75% de SiO₂) puis diminuent en profondeur.

Les teneurs en fer et aluminium augmentent avec la profondeur, mais un net appauvrissement se produit pour le fer au dernier niveau. Leurs teneurs sont supérieures à celles du granite pour tous les horizons. Le manganèse, peu représenté, est en concentration inférieure à la limite de détection (0,001%) pour le premier et le dernier horizon du profil, entre ces deux extrêmes, les teneur avoisinent 0.1%.

CaO est très peu abondant et n'est détectable que pour trois horizons de 25 à 70 cm de profondeur, ses teneurs sont extrêmement basses et ne dépassent pas 0,12% (le seuil de détection du Ca est de 0,02%). C'est le cation le moins abondant parmi les alcalins et alcalino-terreux.

MgO présente des teneurs plus élevées comprises dans une gamme allant de 0,2 à 0,5% avec la teneur la plus faible dans le dernier horizon.

K₂O est le plus abondant des cations nutritifs dans la terre fine avec une tendance croissante vers la surface ainsi que dans l'horizon le plus profond. Ses teneurs sont relativement homogènes le long du profil.

Na₂O (1,4% en moyenne pour les 7 premiers horizons) diminue fortement à la base du profil pour atteindre 0,3% à la dernière profondeur.

En moyenne, à l'échelle du profil, CaO, MgO, Na₂O, et K₂O représentent respectivement 1, 6, 20 et 74% de la réserve totale en bases ce qui représente en moyenne 6,4% en masse de la terre fine concrétisant la signature acide de la roche mère et du sol.

Les stocks totaux d'éléments nutritifs calculés de 0 à 140 cm de profondeur sont les suivants : K₂O 727 t/ha, Na₂O 142 t/ha, MgO 56 t/ha, et CaO 5 t/ha, soit 4 ordres de grandeurs supérieurs aux éléments échangeables pour Na, 3 pour K et Mg et 2 pour Ca.

Analyses totales de la terre fine											
Niveaux	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	PF
0 - 5	74.3	15.4	2.4	0.0	0.3	LD	1.4	4.9	0.3	0.1	0.8
5 - 10	72.6	15.9	2.6	0.0	0.3	LD	1.4	4.9	0.3	0.1	1.8
10 - 15	73.0	16.1	2.5	0.1	0.4	LD	1.4	4.8	0.3	0.1	1.6
15 - 25	70.9	16.5	2.6	0.1	0.4	LD	1.4	4.7	0.3	0.1	3.0
25 - 40	69.1	17.3	2.8	0.1	0.5	0.1	1.4	4.5	0.4	0.1	3.6
40 - 55	67.7	17.2	2.7	0.1	0.5	0.1	1.5	4.4	0.3	0.1	5.3
55 - 70	69.7	16.2	2.5	0.1	0.4	0.1	1.5	4.6	0.3	0.1	4.5
75 - 100	66.8	18.6	2.9	0.1	0.5	LD	0.9	4.5	0.4	0.1	5.2
100 - 140	66.0	21.1	1.5	0.0	0.2	LD	0.3	5.3	0.2	0.1	5.3

Stock des éléments totaux de la terre fine (t/ha ⁻¹)										
niveaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
0 - 5	182	38	6	0	1	LD	4	12	1	0
5 - 10	265	58	10	0	1	LD	5	18	1	0
10 - 15	584	128	20	0	3	LD	11	38	2	1
15 - 25	759	176	28	1	5	LD	15	50	3	1
25 - 40	995	250	41	1	7	2	21	65	5	2
40 - 55	690	175	28	1	6	1	15	45	3	1
55 - 70	1338	312	47	2	9	2	28	89	6	1
75 - 100	1887	527	82	2	14	LD	25	127	11	3
100 - 140	3536	1129	83	0	11	LD	18	282	9	4
total	10236	2793	344	7	56	5	142	727	42	13

Tableau IV.20. : Analyses totales et stocks d'éléments de la terre fine par niveaux (la limite de détection pour Ca est de 0,02%).

2.3.2.4 Dissolutions spécifiques et dynamique des sesquioxydes

Les minéraux argileux, les oxy-hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium caractérisent le complexe d'altération d'un sol (Herbillon, 1994). Suite à leur libération des minéraux au cours de l'altération, Fe et Mn ont tendance à précipiter sous forme libre hors d'un réseau silicaté. Sous climat tempéré, Al et Si libérés sont inclus en grande partie dans la néoformation de minéraux argileux. Conjointement, des formes libres de ces éléments, plus

ou moins cristallisées, peuvent exister dans les sols. L'objectif de cette partie est de les quantifier par extractions sélectives dont les résultats sont présentés dans le tableau IV.21.

niveaux	Fer (g%g ⁻¹)				Aluminium (g%g ⁻¹)				Silice (g%g ⁻¹)			
	Fe _d	Fe _o	Fe _p	Fe _c	Al _d	Al _o	Al _p	Al _c	Si _d	Si _o	Si _p	Si _c
0 - 5	0.81	0.32	0.40	0.50	0.27	0.18	0.29	0.29	0.14	0.02	0.29	0.55
5 - 10	0.98	0.4	0.36	0.58	0.45	0.35	0.35	0.51	0.08	0.03	0.23	0.24
10 - 15	0.87	0.32	0.44	0.58	0.56	0.49	0.67	0.86	0.07	0.04	0.4	0.21
15 - 25	0.96	0.35	0.37	0.49	0.57	0.57	0.6	0.8	0.09	0.05	0.34	0.23
25 - 40	0.92	0.28	0.26	0.46	0.44	0.41	0.49	0.75	0.06	0.04	0.32	0.2
40 - 55	0.81	0.25	0.16	0.34	0.36	0.37	0.35	0.56	0.05	0.04	0.25	0.19
55 - 70	0.85	0.23	0.16	0.33	0.36	0.33	0.34	0.56	0.05	0.03	0.25	0.15
75 - 100	1.19	0.21	0.11	0.32	0.31	0.26	0.24	0.51	0.04	0.02	0.19	0.17
100 - 140	0.67	0.05	0.01	0.06	0.14	0.11	0.07	0.25	0.02	0.01	0	0.11

Tableau IV.21: Eléments extraits par dissolutions sélectives de la terre fine.

rappel : l'indice tot signifie total, l'indice d signifie extraction CBD (dithionite), l'indice c signifie extraction tamura (tricitrate), l'indice o signifie extraction tamm (oxalate) et l'indice p signifie extraction pyrophosphate.

a. Fer 'libre'

La distribution des différents états du fer dans le sol est déterminée par les relations suivantes (Jeanroy, 1983) :

Fe sous forme silicaté = $Fe_{tot} - Fe_d$

Fe sous forme d'oxyde bien cristallisé = $Fe_d - Fe_o$

Fe sous forme d'oxyde mal cristallisé : $Fe_o - Fe_p$

Fe lié à la matière organique = Fe_p

Le fer silicate représente 46% du fer en moyenne avec un maximum de (58%) entre 55 et 70 cm de profondeur puis une nette diminution à la base du profil (figure IV.13). Le comportement de cette classe du fer pour les horizons profonds est peu habituel en

comparaison avec d'autres sites granitiques pour lesquels il a tendance à augmenter. Cette distribution du fer silicaté semble témoigner d'une altération poussée des minéraux primaires en profondeur.

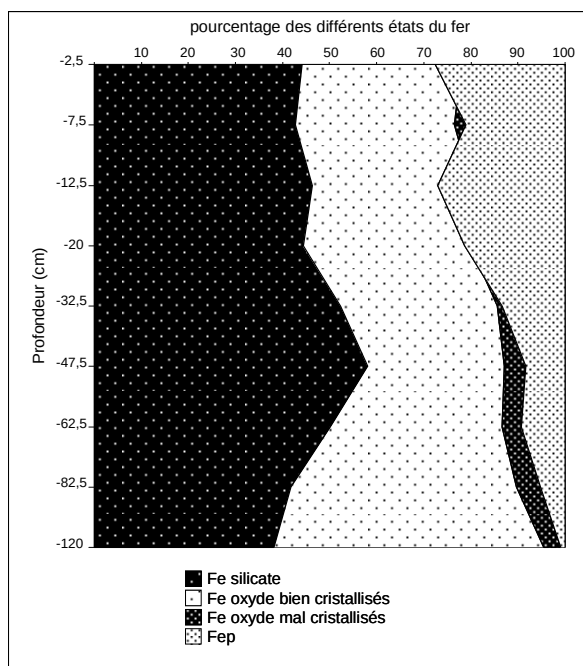


Figure IV.13 : Différents états du fer dans le profil de sol.

Le fer libre bien cristallisé représente 38% du fer en moyenne avec un maximum (57%) dans le dernier horizon où par ailleurs, les teneurs en fer total et silicaté sont les plus faibles. Le minimum (29 %) est atteint entre 55 et 70 cm de profondeur niveau pour lequel le fer silicaté est le plus élevé. Le fer bien cristallisé est relativement bien anticorrélé ($R^2 = -0,58$; $p < 0,001$) au fer silicaté.

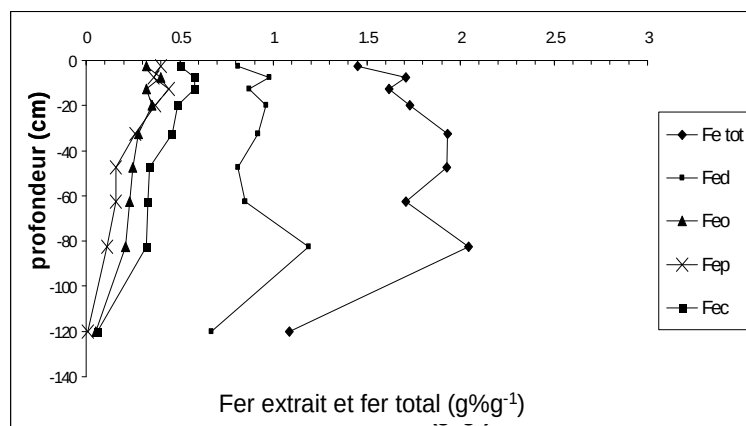


Figure IV.14 : Extractions sélectives du fer et fer total en fonction de la profondeur.

La tendance générale montre que Fe_o et Fe_p diminuent régulièrement avec la profondeur (figure IV.14).

Le rapport Fe_o / Fe_d qui représente le degré de désorganisation du fer libre diminue de façon régulière avec la profondeur, passant de 0,4 en surface à 0,1 dans le dernier horizon.

Une augmentation des teneurs en Fe_o et Fe_c est visible dans entre 5 et 15 cm de profondeur ce qui témoigne d'une légère redistribution de type podzolique de cet élément.

Le fer sous forme d'oxydes mal cristallisés ($Fe_o - Fe_p$) prend des valeurs négatives pour certains horizons ce qui tend à montrer l'inaptitude de l'extraction au pyrophosphate à extraire une classe de fer précise (fer lié aux composés organiques). Ce biais avait déjà été relevé par d'autres auteurs (Jaffrain, 2006).

b. Aluminium 'libre'

L'aluminium silicaté représente toujours plus de 91% de l'aluminium total et sa quantité augmente avec la profondeur.

L'aluminium amorphe et l'aluminium lié à la matière organique, présentent un ventre à -20 cm et à 10-15 cm de profondeur respectivement témoignant d'une redistribution de type podzolique de cet élément (figures IV.15). Cette redistribution, beaucoup plus marquée que pour le fer, se situe légèrement plus en profondeur jusqu'à -20 cm pour l' Al_o .

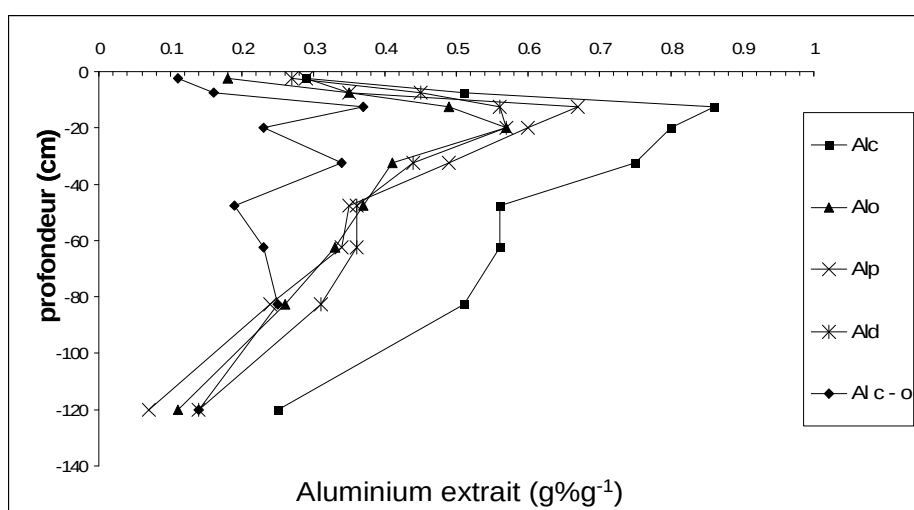


Figure IV.15 : Extractions sélectives de l'aluminium en fonction de la profondeur.

L' Al_o-Al_p qui représente habituellement la phase amorphe de l'aluminium prend des valeurs négatives pour 4 niveaux du profil. Ce résultat met en évidence, comme pour le fer, l'inaptitude de l'extraction pyrophosphate à déstabiliser l'aluminium organique. Si l'extraction au pyrophosphate est adaptée pour certains sites étudiés pour lesquels Al_o est toujours supérieur à Al_p , ce n'est pas le cas pour le site de Breuil. Le réactif déstabilise aussi des composés amorphes comme le montrent les résultats pour le premier horizon où l'extraction au tamara (la plus agressive des extractions de l'aluminium) déstabilise la même quantité d'aluminium que l'extraction au pyrophosphate. De plus, $Al_o - Al_p$ est négatif à 60 cm de profondeur, horizon où la quantité de carbone est quasi-nulle.

c. La silice 'libre' (figures IV.16)

Les quantités de silice extraites sont très variables suivant les agents chimiques utilisés. Les quantités de silice déstabilisées sont plus importantes pour l'extraction pyrophosphate (0,25g%g en moyenne), suivie de l'extraction tamara (0,23 g%g), CBD (0,07 g%g) et oxalate (0,03 g%g). Le pyrophosphate de sodium permet de dissoudre des quantités élevées de silice ce qui est dû au pH élevé du réactif qui est favorable à la dissolution de la silice amorphe.

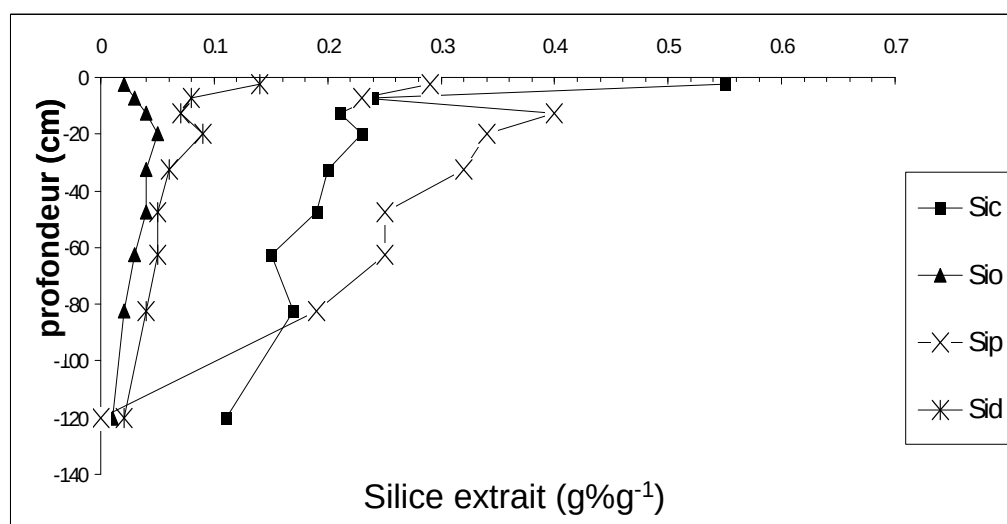


Figure IV.16 : Extractions sélectives de la silice en fonction de la profondeur.

L'oxalate ne dissout pas les phytolites (Bartoli, 1981) ce qui se manifeste par des teneurs en Si_o très basses dans les premiers horizons par rapport aux horizons plus profonds. L'extraction

CBD dissout toujours des quantités légèrement plus importantes de silice (pH plus élevé du réactif). Les teneurs les plus fortes sont toujours extraites dans le premier horizon, sauf pour l'extraction oxalate.

2.4 Les fractions granulométriques de la terre fine

2.4.1. Capacité d'échange cationique (tableau IV.22 et IV.23)

La somme des capacités d'échanges cationiques calculées à partir de la concentration en Ba^{2+} (cation saturateur pour l'analyse totale) des différentes fractions granulométriques minérales ($\text{CEC} = \sum \text{CEC}_{\text{fraction}} * (\%_{\text{fraction}})$) est corrélée à la CEC de la terre fine ($r^2 = 0,84$; $p < 0,001$).

niveaux	CEC terre fine	CEC minérale calculée
0-5	9.0	7.2
10-15	4.6	5.2
25-40	2.7	5.1
55-70	2.7	4.9
120-140	5.4	6.7

Tableau IV.22 : CEC mesurée sur la terre fine et calculée à partir des fractions granulométriques.

La CEC mesurée directement sur la terre fine est inférieure à la CEC calculée à partir des fractions sauf au niveau 1. Ces variations sont principalement dues à la matière organique entre 0 et 5 cm de profondeur, aux différences d'affinité entre les cations saturateurs pour l'échangeur (Ba^{2+} et K^+/NH_4^+) et aux sites d'échanges non accessibles lors de la mesure de la CEC sur la terre fine (agrégation).

La principale origine de la CEC 'minérale' calculée provient des argiles et des limons fins avec des contributions de 80% et 10% respectivement. Le dernier niveau montre que la contribution des argiles diminue (50% de la CEC) et que celle des limons fins augmente (20%).

2.4.2. Eléments totaux (tableau IV.23)

La concentration en silice est la plus forte dans les sables grossiers et limons grossiers où elle atteint en moyenne 80 et 73% respectivement alors qu'elle est minimale pour la fraction argileuse (44%). La proportion de silice diminue avec la profondeur quelle que soit la fraction considérée.

L'aluminium, le fer, le magnésium, le manganèse et la perte au feu atteignent les valeurs les plus fortes dans la fraction argileuse à l'inverse du sodium, calcium et potassium qui sont les plus faibles. La concentration de Ca et Na est maximale dans les sables fins et limons grossiers et celles du K dans les sables fins et sables grossiers. La quantité d'Al augmente avec la profondeur pour toutes les fractions sauf pour les sables grossiers où elle reste relativement constante.

En excluant le dernier horizon, la tendance générale montre que les quantités de Mg et Fe diminuent en allant vers la surface du profil quelle que soit la fraction considérée. La concentration de Na et Ca reste relativement constante le long du profil pour chaque fraction sans tendance générale définie.

Le titane est présent en quantité équivalente dans les 3 fractions les plus fines (entre 0,60 et 0,65% en moyenne) et augmente vers la surface sauf pour le premier horizon des limons grossiers. Dans les sables, cet élément est plus faiblement représenté : 0,22 et 0,07% pour les sables fins et les sables grossiers respectivement.

niveaux (cm)	fractions	CEC (cmolc kg ⁻¹)	analyses totales (% d'oxyde)										
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
0-5	Arg	28.3	47.1	28.0	5.5	0.0	0.64	< L.D.	< L.D.	2.0	0.8	0.2	14.9
	Lf	4.4	70.9	13.2	1.9	0.0	0.25	0.21	1.4	3.3	0.8	0.1	8.8
	Lg	1.5	79.1	11.3	0.8	0.0	0.10	0.35	2.7	3.6	0.4	0.1	1.1
	Sf	1.1	70.4	15.9	0.6	0.0	0.17	0.52	3.9	5.8	0.2	0.1	1.6
	Sg	0.7	81.3	10.4	0.5	0.0	0.11	0.13	1.5	5.7	0.1	0.0	0.5
10-15	Arg	26.2	43.1	28.6	8.2	0.1	0.97	< L.D.	< L.D.	2.6	0.7	0.3	13.9
	Lf	3.1	69.4	15.5	3.0	0.0	0.36	0.18	1.3	3.3	0.7	0.1	6.4
	Lg	1.4	76.3	12.2	1.4	0.0	0.19	0.34	2.4	3.5	0.7	0.1	2.0
	Sf	1.1	70.7	16.9	1.1	0.0	0.24	0.53	4.0	5.8	0.2	0.1	1.4
	Sg	0.5	79.5	10.8	0.7	0.0	0.14	0.14	1.4	6.1	0.1	0.0	0.8
25-40	Arg	21.0	43.4	30.2	7.7	0.1	0.84	< L.D.	< L.D.	2.6	0.7	0.2	13.7
	Lf	2.8	66.0	17.9	3.6	0.1	0.42	0.16	1.3	3.9	0.7	0.1	6.7
	Lg	1.5	74.3	13.9	1.9	0.0	0.20	0.35	2.5	3.5	0.7	0.1	3.2
	Sf	1.1	69.9	17.2	1.2	0.0	0.30	0.51	3.8	5.7	0.2	0.1	1.9
	Sg	0.5	80.6	10.6	0.8	0.0	0.15	0.13	1.6	5.7	0.1	0.1	0.7
55-70	Arg	20.9	44.0	30.7	7.6	0.1	1.02	< L.D.	< L.D.	2.6	0.7	0.3	13.4
	Lf	2.9	66.0	18.8	3.5	0.1	0.42	0.16	1.2	3.9	0.7	0.1	6.3
	Lg	1.5	73.5	14.3	2.5	0.0	0.19	0.34	2.6	3.7	0.7	0.1	3.1
	Sf	1.0	70.1	17.2	1.3	0.0	0.29	0.49	3.8	5.6	0.2	0.1	1.7
	Sg	0.6	78.3	11.8	0.9	0.0	0.17	0.16	1.7	6.0	0.1	0.1	0.8
120-140	Arg	20.3	43.4	34.5	5.1	0.0	0.67	< L.D.	< L.D.	1.9	0.3	0.2	13.9
	Lf	10.0	49.9	33.3	2.5	0.0	0.51	< L.D.	0.2	4.4	0.2	0.0	10.3
	Lg	8.6	59.6	26.1	2.0	0.0	0.37	0.02	0.2	3.7	0.5	0.1	7.9
	Sf	4.8	62.9	22.1	1.5	0.0	0.25	0.03	0.4	7.1	0.4	0.1	4.9
	Sg	1.1	78.4	11.6	0.8	0.0	0.18	0.02	0.5	7.2	0.1	0.0	0.9

Tableau IV.23 : Capacité d'échange cationique et composition chimique des fractions granulométriques de la terre fine.

2.4.3. Dissolutions sélectives (figure IV.4)

La proportion d'éléments extraits est importante pour la fraction argileuse, et diminue quand la taille des fractions augmente.

Pour les argiles, le Fe_d présente un maximum de 3,8 g/100g entre 10 et 15 cm de profondeur. Les valeurs les plus basses sont obtenues pour le premier (2,7 g/100g) et le dernier niveau (2,8 g/100g). La quantité de Fe_d est 2,3 à 4,3 fois plus faible pour les limons fins selon les niveaux. Pour cette fraction, un ventre d'accumulation est observé entre 20 et 50 cm de profondeur et

les quantités les plus faibles sont extraites comme pour la fraction argile au premier niveau et à la base du profil.

Les quantités extraites dans les limons grossiers sont 3 à 11 fois plus basses que pour les argiles avec un maximum de 1,2 g/100 g entre 55 et 70 cm de profondeur.

L' Al_c de la fraction argile présente un maximum (1,8 g/100 g) entre 15 et 70 cm situé plus profondément et beaucoup moins bien défini que pour le Fe_d . Les teneurs les plus basses sont aussi observées pour le premier niveau et la base du profil avec 0,5 et 1 g/100g respectivement. Pour les fractions limons, la distribution est identique avec des valeurs 7 à 3 fois plus faibles pour les limons fins et 13 à 4 fois pour les limons grossiers.

La silice est déstabilisée de façon plus efficace par l'extraction tamura qui permet une solubilisation 2,5 fois plus importante qu'avec le traitement CBD pour toutes les classes granulométriques. Contrairement au fer et à l'aluminium, les quantités extraites les plus fortes, le sont en surface pour les fractions argiles et limons fins. La quantité diminue de façon très marquée pour les argiles et les limons fins dès le second niveau et pour les deux types d'extractions.

Les quantités de magnésium extraites sont faibles et sensiblement équivalente pour les deux traitements, de l'ordre de 0,01 g/100g ce qui témoigne d'une non dissolution des minéraux cristallisés durant les extractions.

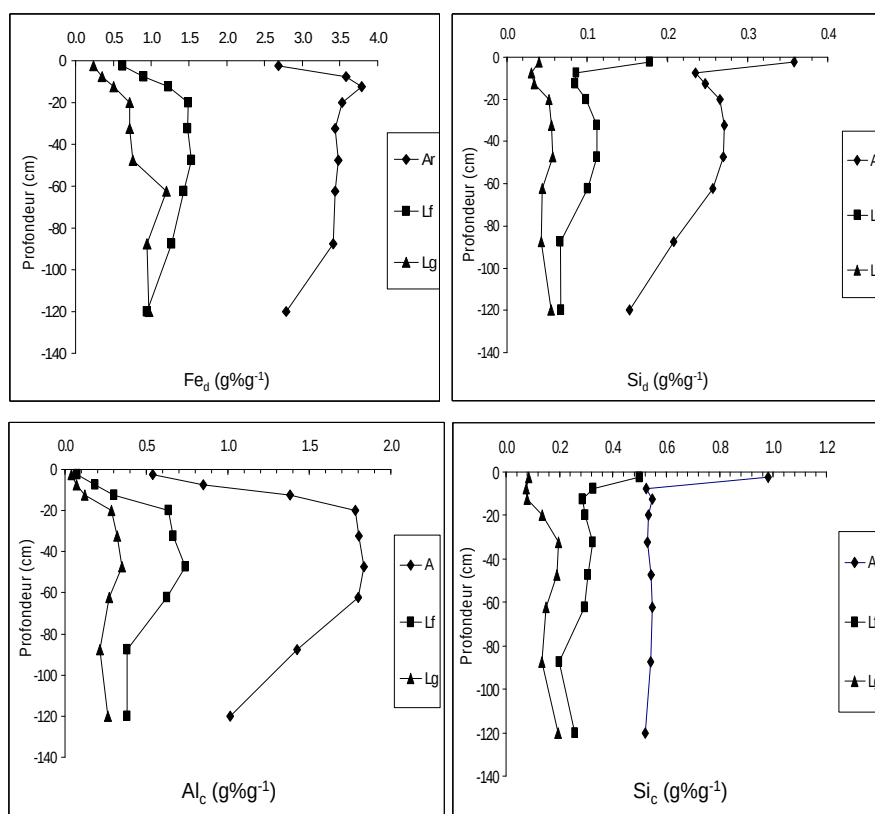


Figure IV.17 : Dissolutions sélectives des fractions granulométriques de la terre fine en fonction de la profondeur.

Une extraction tamura réalisée à partir d'échantillons préalablement traités CBD déstabilise des quantités d'aluminium 15 à 55% moindre par rapport à un traitement réalisé sur un échantillon d'origine selon les fractions. Pour le fer, cette diminution des quantités extraites varie de 90% à 40% par rapport à un échantillon d'origine. Le magnésium suit la même tendance ce qui montre que les réseaux des minéraux porteurs de Mg ne sont pas endommagés par ces deux extractions successives

2.4.4. Minéralogie qualitative

2.4.4.1 Fraction argileuse globale

Les diffractogrammes d'argiles permettent d'identifier les réflexions de certains minéraux primaires identiques à celles observées dans les fractions limoneuses et sableuses. Il s'agit du quartz (0,425 ; 0,333 nm) et du mica /illite (0,994 ; 0,497 nm) (figure

IV.18).

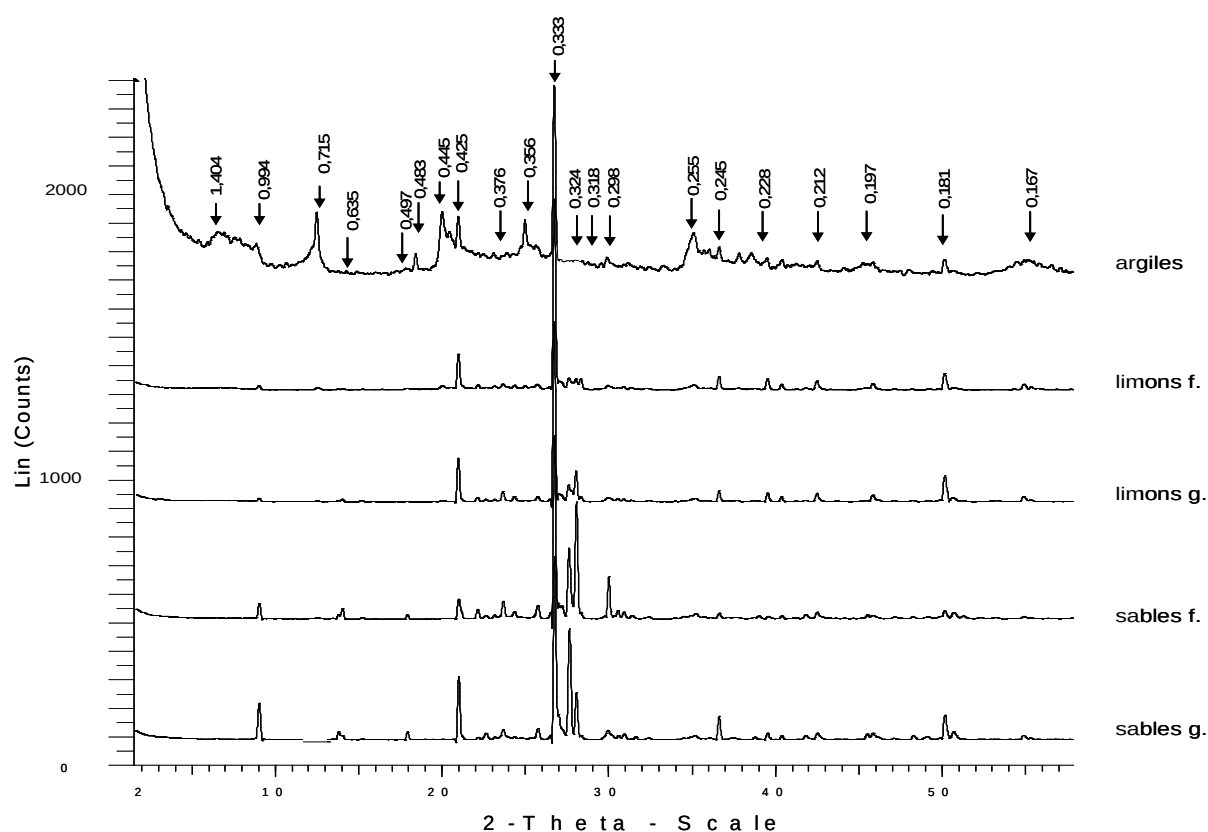


Figure IV.18 : Diffractogrammes des fractions granulométriques de la terre fine acquis sur poudres à 0-5 cm de profondeur.

La kaolinite, minéral néoformé, est caractérisée par les raies à 0,715 et 0,356 nm. Après chauffage à 550°C, ces raies disparaissent (déshydroxylation du minéral provoquant la perte de cristallinité). La raie d 001 de la kaolinite est dissymétrique vers les petits angles en surface et la réflexion devient large et mal définie au dernier niveau (Figure IV.19). Cette raie reste identique après solvataion EG et quel que soit le cation utilisé pour la saturation de l'échantillon. Des tests au formamide ont montré qu'il ne s'agit pas d'halloysite. Cette dissymétrie représenterait des populations de kaolinite de cristallinité différente.

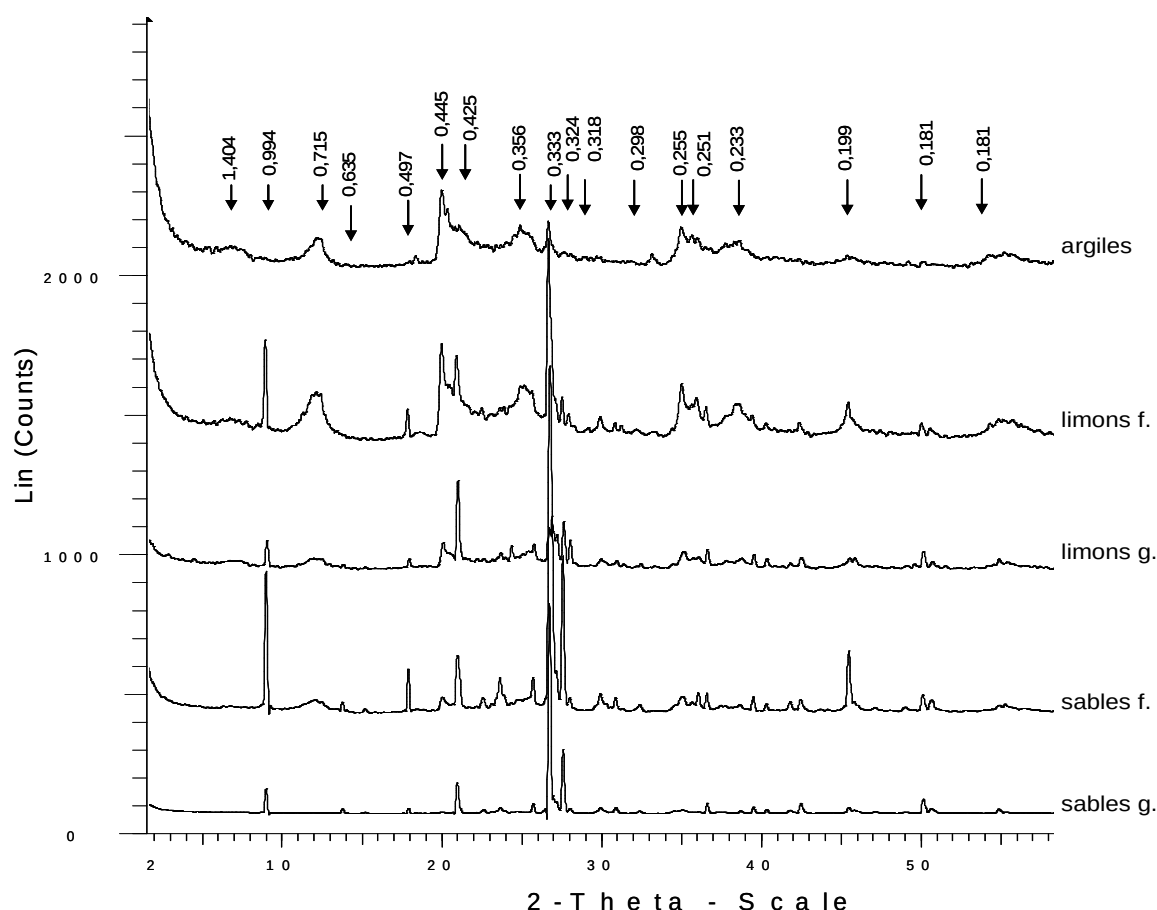


Figure IV.19 : Diffractogrammes acquis sur poudres des fractions granulométriques de la terre fine à 120-140 cm de profondeur.

La réflexion à 1,407 nm est la résultante de plusieurs phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le rapport des intensités des réflexions à 1,407 et à 0,994 nm (échantillons saturés Ca) est inférieur à 1 dans le premier et le dernier niveau indiquant une diminution de ces phases par rapport à l'illite dans ces deux niveaux (figure IV.20).

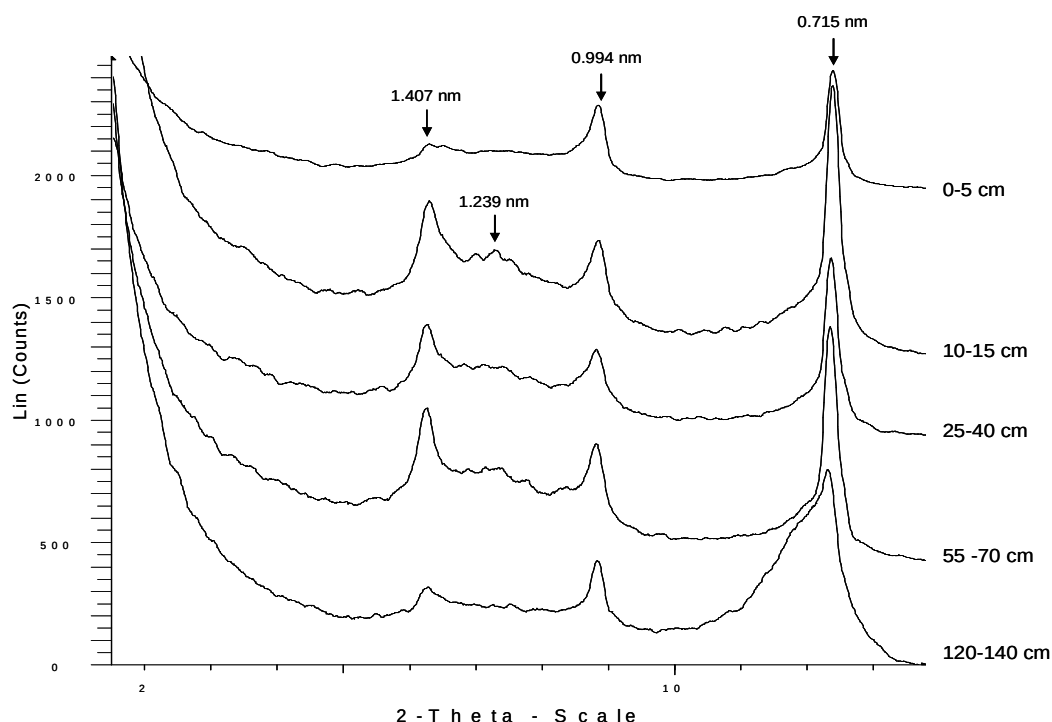


Figure IV.20 : Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles saturées Ca à différentes profondeurs du profil (20°C ; HR 50%).

La position du pic à 1,407 est constante quel que soit l'horizon considéré. Une réflexion mal définie est visible à 1,239 nm (figure IV.20).

La vermiculite est identifiée à tous les niveaux par une diminution du rapport d'intensité des raies à 1,407 nm et 1 nm après saturation K à 20°C par rapport aux mêmes échantillons saturés calcium. Ce rapport passe de 1.2 à 1 (en moyenne sur le profil) après saturation au potassium (figure IV.21).

L'intensité de la réflexion à 1,239 nm diminue elle aussi après saturation potassium ce qui indique la présence d'un interstratifié comprenant des feuillets de micas et de vermiculites.

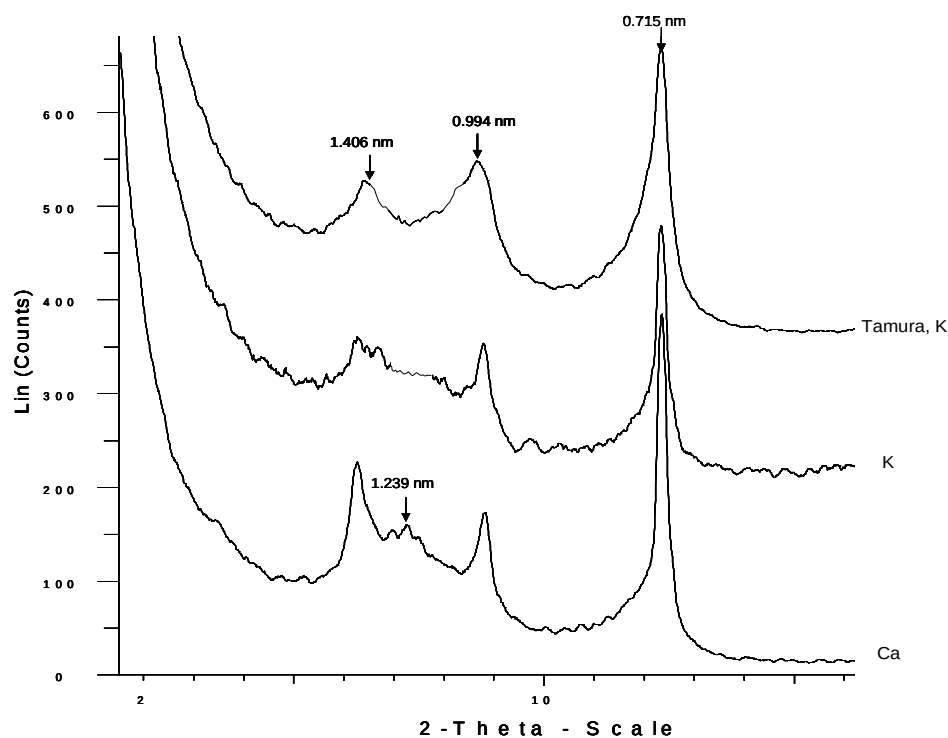


Figure IV.21: Diffractogrammes de dépôts orientés d'argile (10-15 cm) après saturation Ca, K et K après extraction Tamura (20°C ; HR 50%).

Après traitement tamura, la fermeture des interfoliaires par saturation potassium à 20°C est plus prononcée quel que soit l'horizon considéré. Les rapports d'intensités des pics à 1,407 nm et 1 nm passe de 1 à 0,7 en moyenne après l'extraction, ce qui indique la présence de vermiculite intergrade (Figure IV.21). Les chauffages des dépôts orientés saturés K montrent une fermeture progressive des espaces interfoliaires des minéraux ce qui confirme la présence de minéraux intergrades. A 550°C, la fermeture est complète (réflexion à 1,0 nm), seule une raie peu intense persiste à 1,4 nm, ce qui révèle la présence de chlorite en faible proportion.

Les réflexions situées autour de 1,239 nm diminuent d'intensité après traitement tamura et saturation K comparativement aux échantillons d'origines simplement saturés K. Ce comportement implique la présence d'un interstratifié comportant au moins les 3 pôles suivants : micas - vermiculite - vermiculite intergrade.

L'extraction CBD suivi d'une saturation potassium ne permet pas d'obtenir une diminution du rapport d'intensité des pics à 1,407 nm et 1 nm aussi importante qu'avec l'extraction tamura. La superposition des 2 extractions sur le même échantillon ne modifie pas significativement la diminution du rapport 1,407/1 nm par rapport aux échantillons traités seulement tamura.

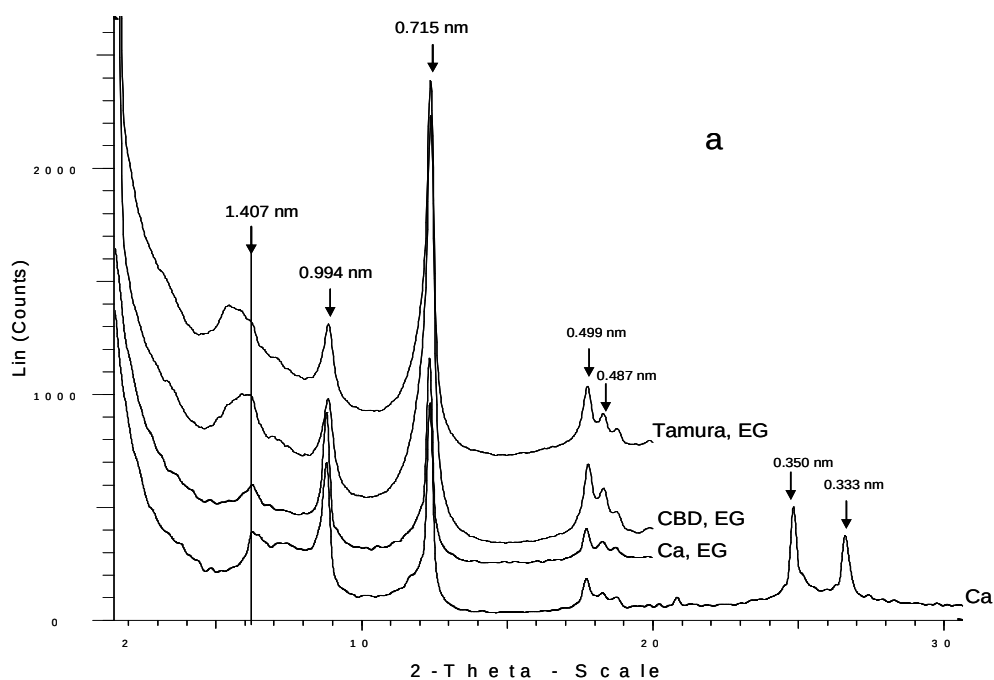
Ces résultats montrent que la majeure partie des hydroxydes en position interfoliaire sont alumineux.

Le chauffage des échantillons saturés K permet d'observer la fermeture des interfoliaires des minéraux expansibles. A 110°C, le rapport d'intensité des raies 1,407 nm sur 1 nm augmente de 26,9% ($\pm 4,6$) par rapport aux échantillons K à 20°C. A 330°C la fermeture est presque complète.

A 550°C, persiste une réflexion très peu intense à 1,412 nm due à la chlorite ferromagnésienne présente en faible proportion.

Les diffractogrammes d'échantillons d'argiles saturées Ca et solvatée EG montrent une dissymétrie du pic à 1,407 nm vers les petits angles, signifiant la présence de feuillets gonflants dans un interstratifié (figure IV.22a).

Ce comportement est visible uniquement au premier niveau (0-5 cm).



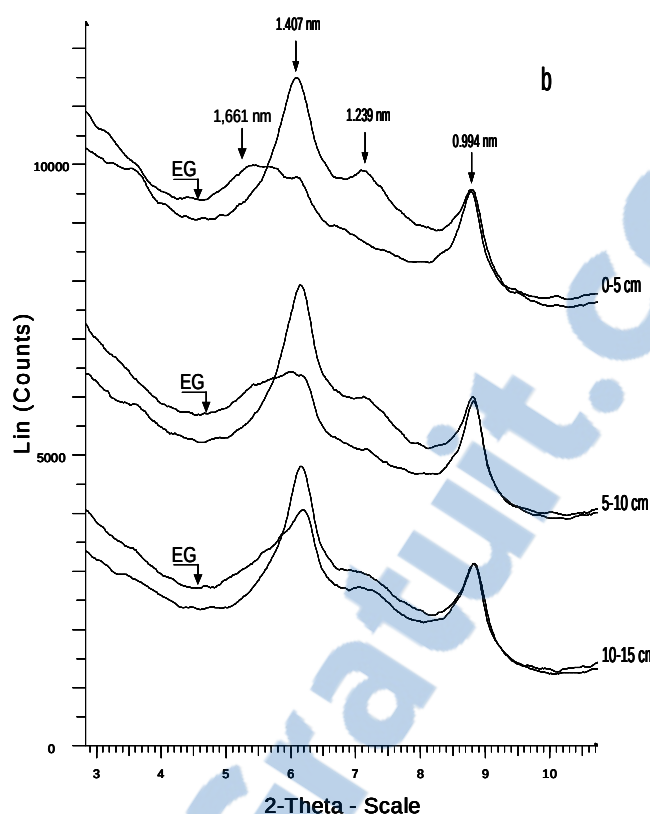


Figure IV.22 : (a) Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles saturées Ca, Ca et solvatées EG avant et après extraction tamura et CBD à 0-5 cm de profondeur. (b) Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles après extraction tamura saturées Ca avec et sans solvation EG aux 3 premiers niveaux du profil (T: 20°C, HR : 50%).

Après extraction CBD, saturation Ca et solvation EG cette dissymétrie du pic à 1,407 nm se renforce (figure IV.22 a). Suite à l'extraction tamura, le gonflement est encore amplifié et permet de situer une raie à 1,661 nm par décomposition des diffractogrammes. Ce comportement met en évidence la présence de feuillets smectitiques intergrades au sein d'un interstratifié comportant des feuillets smectitiques, vermiculitiques / vermiculitiques intergrades. L'expansion des feuillets suite à l'extraction tamura décroît avec la profondeur et devient quasi nulle entre 10 et 15 cm (figure IV.22 b).

L'intensité de la raie à 1,239 nm diminue après saturation Ca et solvation EG ce qui atteste la présence de feuillets gonflants dans cet interstratifié (figure IV.22 a). Cette phase comporte donc des feuillets micacés, vermiculitiques et smectitiques hydroxylés et non hydroxylés.

Les phyllosilicates sont majoritairement dioctahédriques comme le montre la raie à 0,150 nm (figure IV.23). La réflexion à 0,149 nm correspond vraisemblablement à la kaolinite (Dixon,

1989) et la réflexion à 0,150 nm à l'illite dioctahédrique (Fanning *et al.*, 1989). Une très faible raie à 0,153 nm proche de celle du quartz à 0,154 nm indique la présence d'une phase trioctaédrique très peu représentée dans la fraction argileuse qui est visible notamment au niveau 25-40 cm.

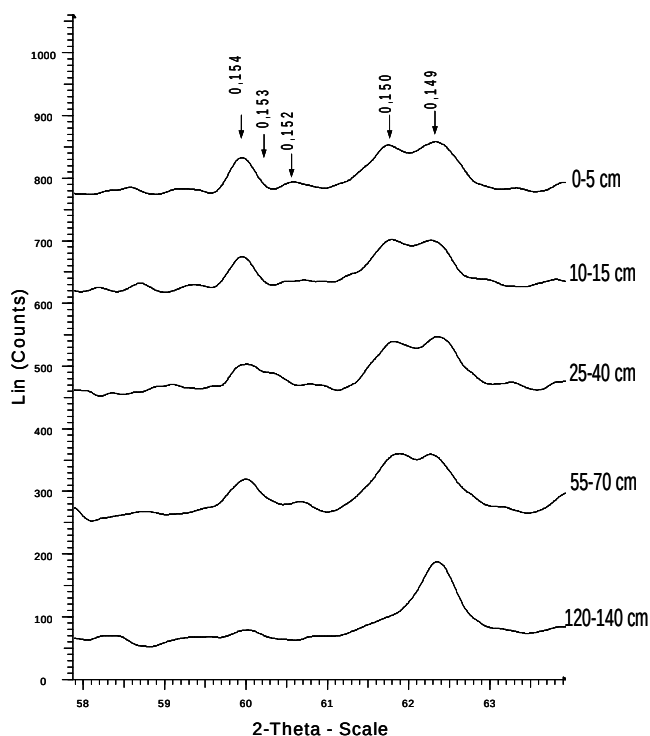


Figure IV.23 : Diffractogrammes (réflexion 060) de la fraction argileuse saturée Ca acquis sur des poudres à différents niveaux du profil.

L'intensité de la réflexion à 1,49 nm du niveau 120-140 cm augmente fortement ce qui pourrait correspondre à une augmentation du taux de kaolinite à cette profondeur alors que celle du quartz (0,154 nm) a tendance à diminuer le long du profil.

La gibbsite est caractérisée par 2 raies principales à 0,484 nm (figure IV.22 a) et 0,437 nm. Etant donné la faible quantité de gibbsite, la raie à 0,437 nm est très peu intense. La présence de gibbsite est confirmée par la disparition de ces raies après chauffage à 330°C provoquant la déshydroxylation du minéral et sa perte de cristallinité. Les extractions tamura et CBD ne modifient pas l'intensité et la position des pics de la gibbsite.

Les analyses thermopondérales présentent un pic endothermique entre 250 et 285°C attribuable à ce minéral. La gibbsite est présente à toutes les profondeurs mais uniquement

dans la fraction argileuse du sol. Les données thermopondérales et la diminution du rapport des intensités des raies de la gibbsite et du mica montrent une diminution des quantités de gibbsite dans le premier et le dernier horizon du profil.

La perte de masse des argiles mesurée entre 110-1000°C par ATD est corrélée positivement avec la perte au feu mesurée lors de l'analyse totale ($r^2 = 0,942$ $p < 0,001$).

Une forte perte de masse se produit autour de 490°C, qui est beaucoup plus marquée dans le dernier niveau du profil, ce qui semble indiquer une plus grande quantité de kaolinite. La perte de masse dans cette région correspond principalement à la déshydroxylation de la kaolinite qui est identifiée parallèlement par le pic endothermique à 490°C et le pic exothermique à 900°C (Robert, 1977; Tan, 1977) (figure IV.24).

Une quantification directe de la kaolinite en utilisant la perte de masse autour de 500°C ne peut être réalisée car on ne peut exclure la contribution du mica et de la vermiculite intergrade

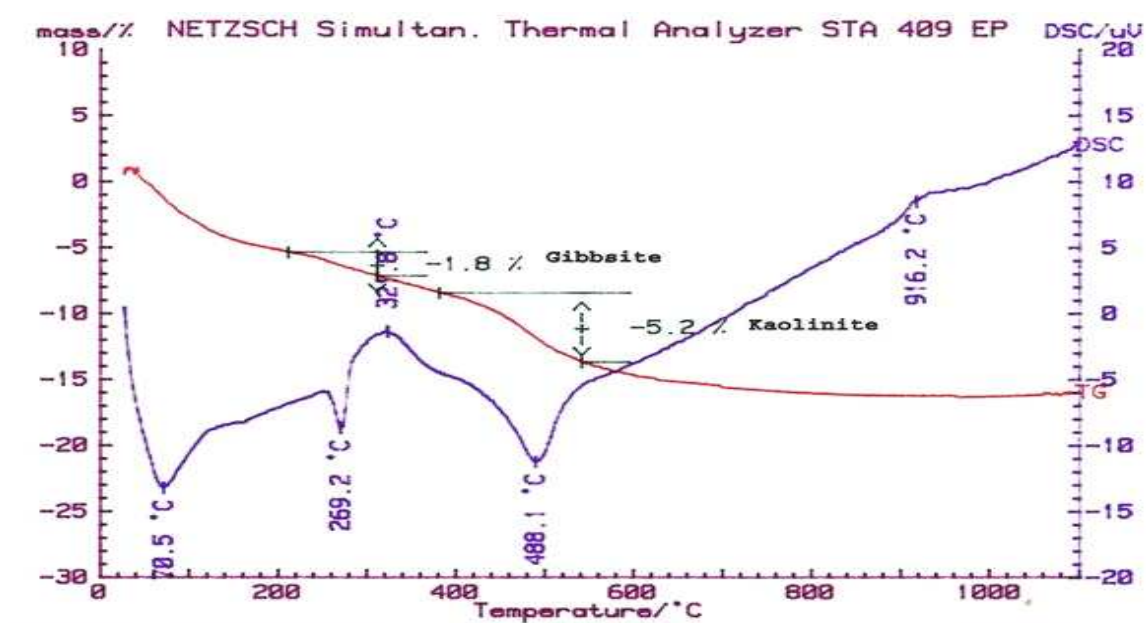


Figure IV.24 : Analyse thermopondérale différentielle de la fraction argileuse

(Caillère, 1960; Post, 1972). Dans les échantillons étudiés, la vermiculite intergrade ne présente pas, comme c'est le cas habituellement pour les échantillons de vermiculite pure, un pic endothermique entre 150 et 250° correspondant à la disparition de l'eau d'hydratation des cations.

Un large pic exothermique se produit autour de 320°C qui peut être attribuable à de la matière organique résiduelle ayant résisté à l'attaque par l'eau oxygénée. Ce pic n'est plus présent à la

base du profil. Les analyses montrent un taux de carbone résiduel de l'ordre de 2% dans les premiers horizons du profil.

Les ATD des limons fins sont similaires à celles des argiles avec cependant des pertes de masse beaucoup plus réduites notamment autour de 490°C. Seul le dernier horizon montre une importante perte de masse correspondant à la kaolinite. Les limons grossiers ne présentent plus aucune perte de masse sauf pour le dernier niveau du profil qui présente toujours une perte de masse liée à la kaolinite.

2.4.4.2 Fraction argileuse fine 0 - 0,1 μm

La fraction argileuse fine ($< 0,1 \mu\text{m}$) a été obtenue les niveaux (0-5 cm, 5-10 cm et 10-15 cm) par ultracentrifugation après traitement CBD de la fraction $< 2 \mu\text{m}$.

Les diffractogrammes de la fraction argile fine permettent d'identifier principalement les réflexions des minéraux secondaires (kaolinite, vermiculite hydroxyalumineuse, smectites, interstratifiés, illite, gibbsite) préalablement observés dans la fraction argileuse globale.

La fraction à $0.1 \mu\text{m}$ est appauvrie en minéraux primaires notamment en quartz. Les minéraux secondaires concentrés dans cette fraction présentent des bandes de diffraction plus larges et des intensités plus faibles ce qui indique une faible cristallinité des minéraux (Figure IV.25).

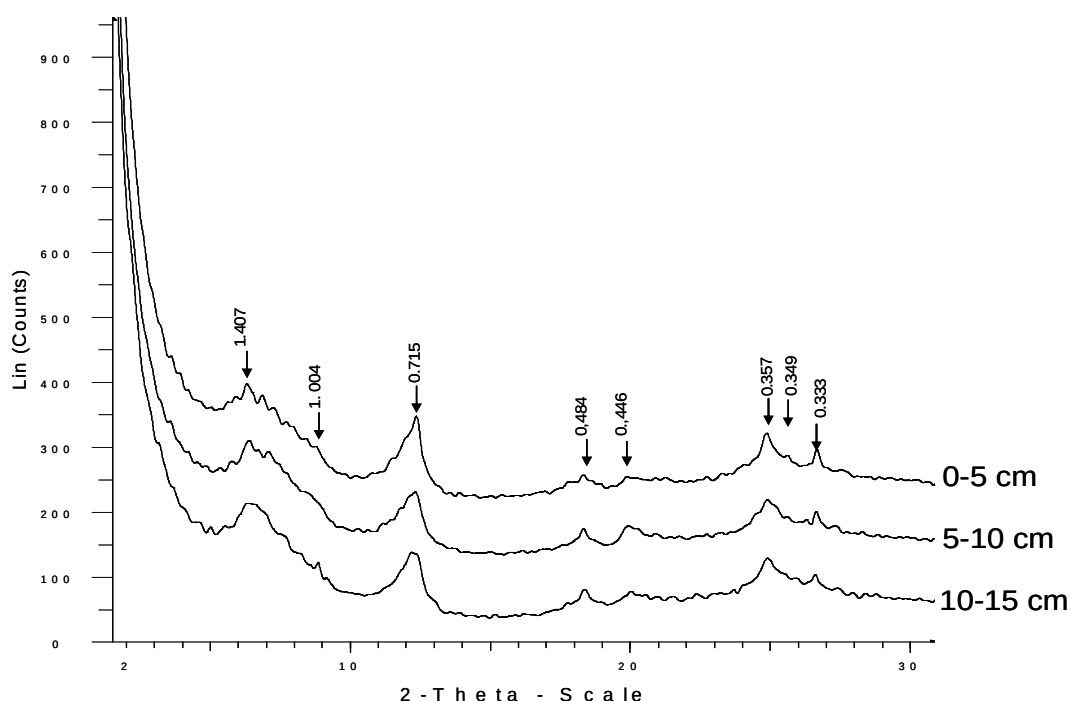


Figure IV.25. : Diffractogrammes acquis à partir de dépôts orientés de la fraction argileuse fine ($< 0,1 \mu\text{m}$) saturée Ca (T: 20°C, HR : 50%).

La kaolinite présente une raie à 0,715 nm plus fortement dissymétrique vers les petits angles que pour la fraction argileuse globale. Cette réflexion ne se déplace pas après solvataion à l'EG et le test au formamide est également négatif pour cette fraction, ce qui confirme l'absence d'halloysite. Les ratios des intensités des pics 1,4/0,715 nm et 1,4/1,0 nm sont significativement plus important pour les argiles <0,1 μm que pour les argiles globales (0-2 μm) ce qui signifie une moindre abondance de la kaolinite et de l'illite par rapport aux phyllosilicates expansibles. Le pic de l'illite n'est pas clairement distinct et se confond dans l'interstratifié situé entre 8,6 et 6,5°2 θ . Pour les argiles <0,1 μm , quelle que soit la profondeur, le ratio des intensités des raies à 1,4/1,0 est toujours supérieur à 2. Ce comportement traduit une évolution plus poussée de l'illite en minéraux 2/1 expansibles dans cette fraction.

La saturation au potassium de la fraction argileuse fine ne provoque pas de fermeture marquée des espaces interfoliaires des minéraux expansibles. Les ratios d'intensités des réflexions à 1,4/1,0 nm restent globalement identiques par rapport aux échantillons saturés calcium ce qui traduit un degré élevé de remplissage des espaces interfoliaires par des oxy-hydroxydes. Les chauffages montrent une fermeture progressive des espaces interfoliaires des minéraux qui est presque totale à 550°C (figure IV.26).

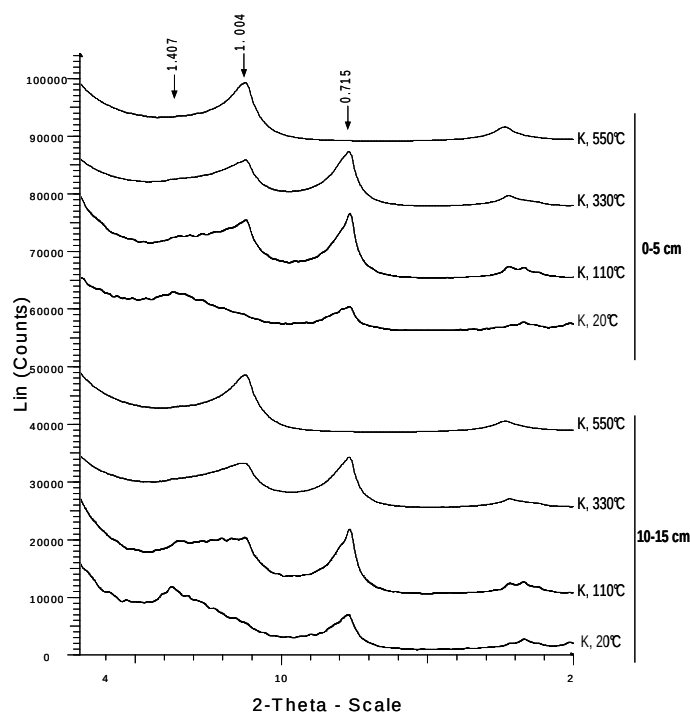


Figure IV.26 : Diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles fines (0,1 μm) saturées K avec chauffage progressifs.

A cette température, aucune réflexion à 1,4 nm n'est visible ce qui indique, que dans cette fraction, la chlorite n'est pas présente en quantité suffisante pour être identifiable par DRX.

Le gonflement observé suite à la solvatisation EG avant ou après extraction tamura diminue avec la profondeur pour les argiles globales alors qu'il reste de même intensité chez les argiles <0,1 μm aux 3 niveaux (figure IV.27).

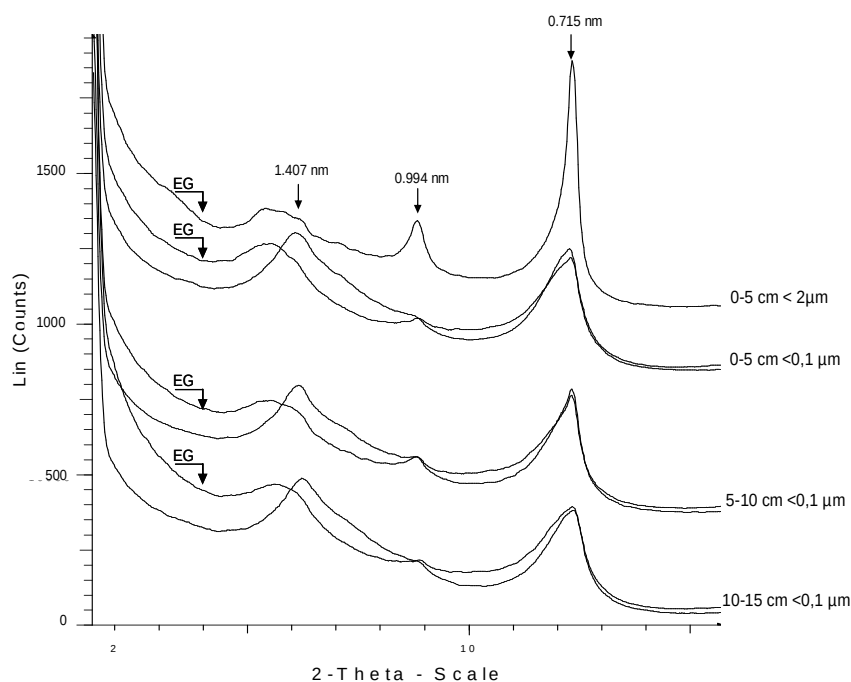


Figure IV .27 : Comparaison de diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles < 2 μm (0-5 cm) et < 0,1 μm saturées Ca et solvaté EG après extraction Tamura.

2.4.4.3 Fraction des limons

Les diffractogrammes des limons montrent une composition minéralogique moins enrichie en minéraux secondaires que celle des argiles (figure IV.18).

Une réflexion de faible intensité de la kaolinite (0,715 nm) est visible dans les limons fins et grossiers ainsi qu'une raie à 1,4 nm de vermiculite / vermiculite intergrade (légère augmentation du ratio 1,0 / 1,4 nm après saturation K et déplacement progressif du pic à 1,4 nm à 1,0 nm après chauffages) encore moins intense et uniquement présente pour les limons fins. Ces observations sont généralisables à l'ensemble du profil sauf au dernier niveau qui

montre une transition beaucoup moins marquée entre les fractions argileuses et limoneuses. En effet, la quantité de minéraux néoformés augmente significativement dans les fractions des limons pour le niveau 100-140 cm (figure IV.19). La kaolinite présente une réflexion intense et mal définie notamment pour les limons fins. La vermiculite et l'interstratifié vermiculite / vermiculite intergrade augmentent eux aussi de façon importante par rapport aux niveaux supérieurs.

Sur dépôts orientés, aucun déplacement de pic n'est visible suite à la solvataion EG avant ou après extraction tamura pour tous les niveaux. La présence de gibbsite n'a pas été identifiée dans ces fractions.

Les réflexions des minéraux primaires sont mieux définies et plus intenses que dans la fraction argileuse, notamment pour le feldspath potassique (0,324 nm) et l'albite (0,318 nm).

Les rapports d'intensité des réflexions de l'albite / feldspath potassique (0,318/0,324 nm) diminuent nettement dans le dernier niveau. Le pic du mica (0.994 nm) et de la kaolinite est toujours plus intense pour ce même niveau.

L'intensité des réflexions du feldspath potassique se réduit dans les limons par rapport aux sables traduisant une diminution du feldspath, évolution encore plus marquée dans la fraction argileuse.

2.4.4.4 Fraction des sables

L'observation de lames minces de sable grossier au microscope optique montre pour tous les horizons une prédominance du quartz et du feldspath potassique. La muscovite est le phyllosilicate le mieux représenté par rapport à la biotite. La chlorite est présente en très faible quantité. L'établissement des proportions des différents minéraux par comptage de points sur lames minces est en accord avec ces observations (Tableau IV.24).

	Sables grossiers			Sables fins		
	0-5 cm	55-70 cm	100-140 cm	0-5 cm	55-70 cm	100-140 cm
% AB	3	7	2	30	30	8
% FK	36	33	32	28	21	36
% MU	7	12	20	13	19	29
% BI	2	2	1	2	3	1
% Q	50	46	46	27	26	25
% CH	0.3	0.4	0	0.2	0.4	0.1

Tableau IV.24 : Résultat des comptages de points au microscope optique dans la fraction des sables.

Le quartz et le feldspath potassique sont les minéraux les plus abondants dans les sables grossiers.

Par rapport aux sables grossiers, les sables fins présentent une nette augmentation des plagioclases et une diminution du quartz. Pour ces 2 fractions, la quantité d'albite diminue sensiblement au dernier niveau.

La muscovite est plus abondante dans les sables fins que dans les sables grossiers. La biotite est présente en faibles quantités ($\leq 3\%$).

L'observation montre qu'à toutes les profondeurs, les biotites sont altérées sur leurs bordures, ce qui se traduit par une décoloration qui peut atteindre le cœur du minéral.

Les grains d'albite sont en partie pulvérulents notamment en profondeur dans les deux fractions de sable.

L'observation des sables au MEB montre que les grains de biotite et d'albite sont partiellement kaolinisés (figure IV.28 et 29) et les diffractogrammes enregistrés à partir de grains de biotite et d'albite triés montrent les réflexions de la kaolinite. Les grains d'albite présentent des zones de dissolution importantes à tous les niveaux du profil.

Les zones transformées des biotites sont accompagnées par des précipitations d'oxydes de fer (figure IV.28). Les analyses de biotites réalisées à la microsonde dans la fraction des sables grossiers montrent une perte importante de fer, magnésium et potassium quand on se rapproche des zones kaolinisées. Le fer sort du réseau et précipite sous forme d'oxyde à la surface du grain en cours d'altération. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminue progressivement en se rapprochant des zones transformées : il passe de 1,8 pour la biotite saine à 1,1 dans les zones les plus altérées ce qui correspond à une kaolinisation. Les quantités de silice, d'aluminium et l'hydratation augmentent parallèlement à la diminution du rapport.

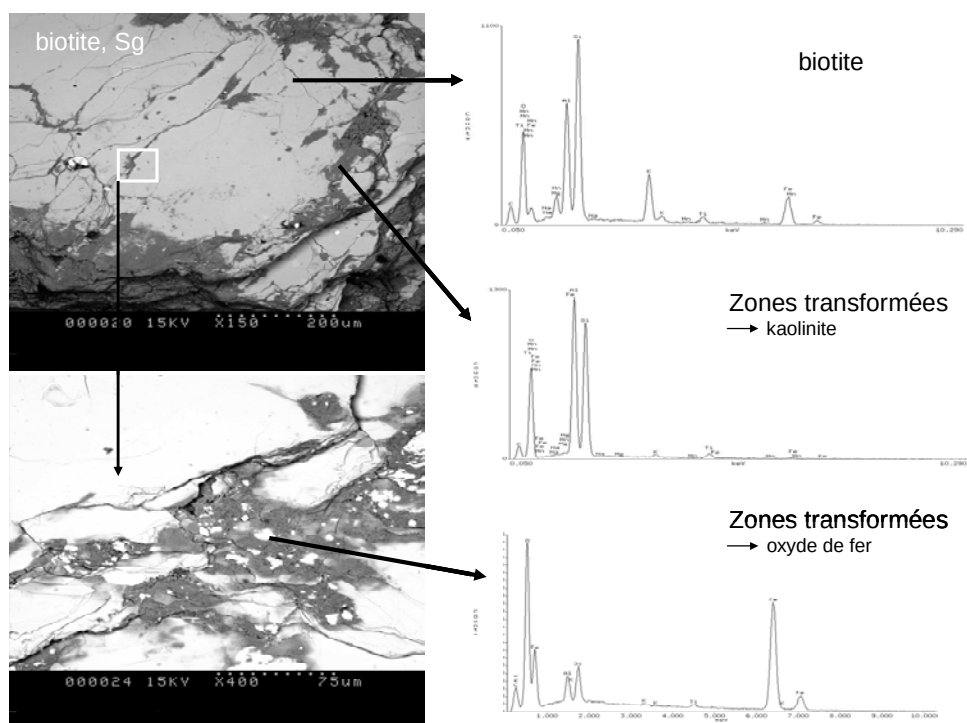


Figure IV.28 : Kaolinisation de la biotite observée au MEB.

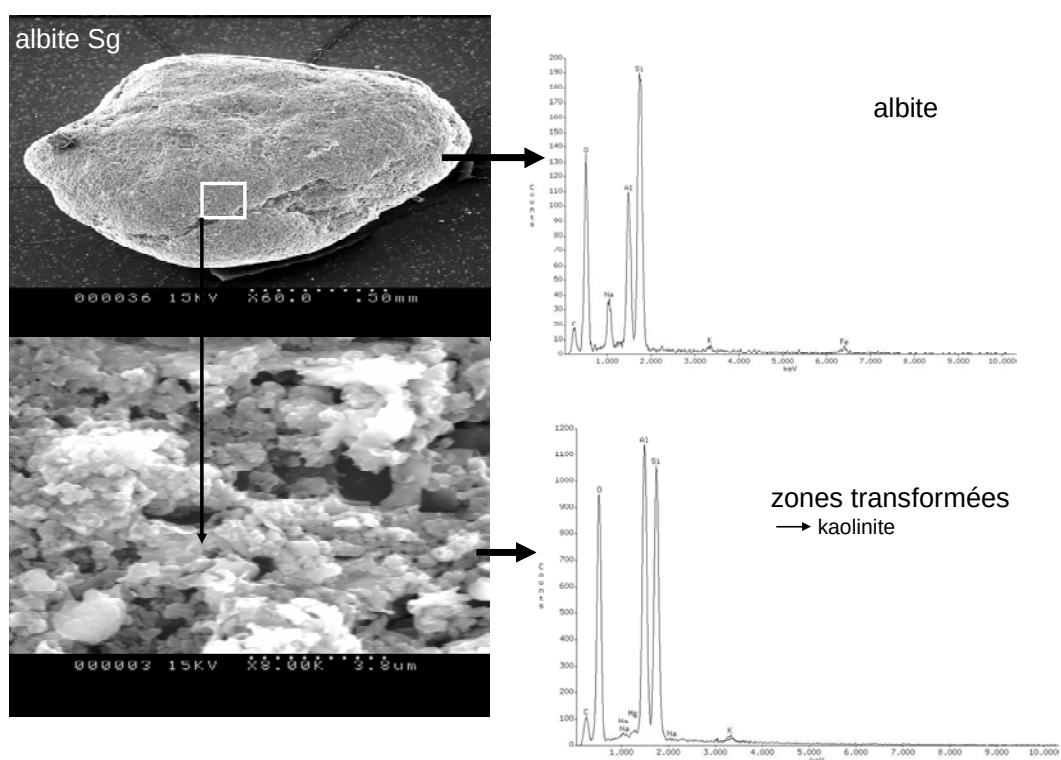


Figure IV.29 : Précipitation de kaolinite dans les habitus de l'albite observée au MEB.

L'observation au MEB et l'analyse à la microsonde montrent que les grains de feldspath potassique et de muscovite ne sont pas transformés, ni sur leurs bordures, ni sur leurs surfaces, dans les 2 fractions des sables. Des zones de dissolution sont observées à la surface des grains de feldspath potassique sans changement de composition chimique (figure IV.30). Ces zones de dissolution sont semblables quel que soit le niveau dans la fraction des sables.

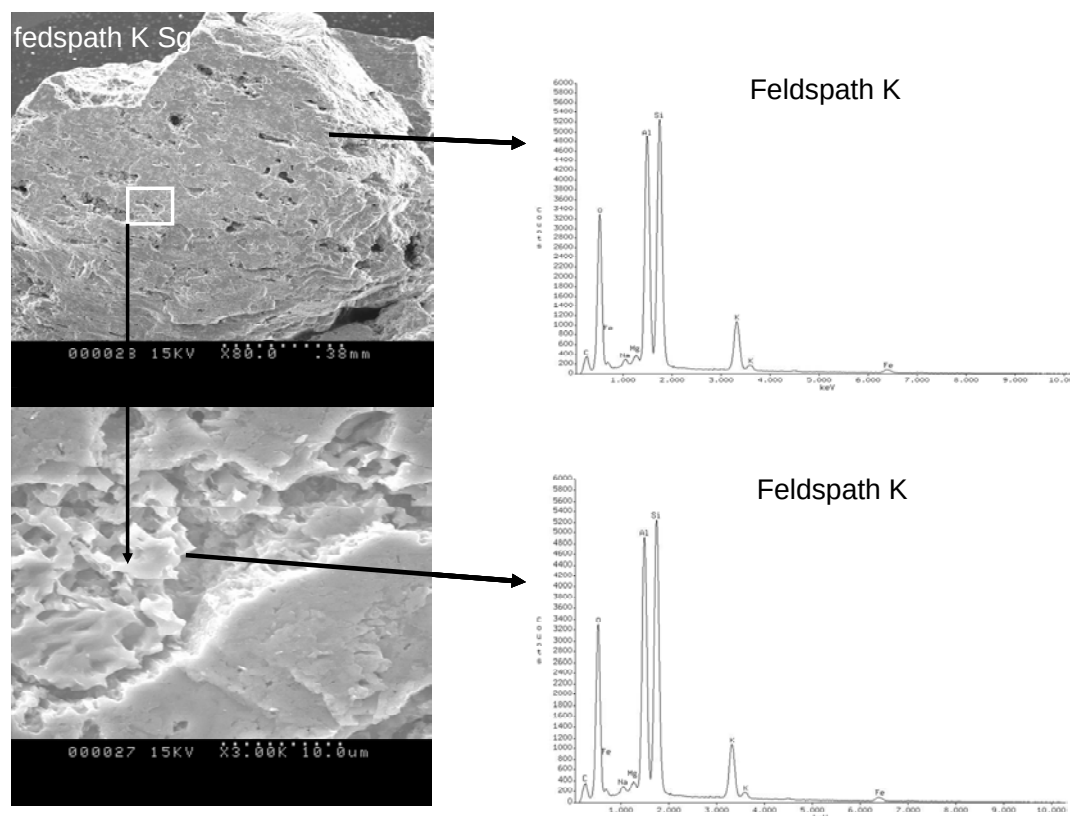


Figure IV.30 : Zones de dissolution du feldspath potassique observées au MEB.

Les observations réalisées au microscope optique sont en accord avec l'évolution des rapports d'intensité des réflexions des différents minéraux des diffractogrammes acquis sur poudres : une augmentation de l'intensité des raies de l'albite (0,318 nm) par rapport à celles du feldspath potassique (0,324 nm) dans les sables fins par rapport aux sables grossiers (figure IV.18). Le dernier niveau se distingue par l'augmentation de l'intensité des pics du mica par rapport au quartz et une forte diminution de l'intensité des pics du plagioclase pour les deux fractions de sable.

Le seul minéral néoformé observé dans les sables fins est la kaolinite qui présente un pic à 0,715 nm très peu intense mis à part dans le dernier niveau de la fraction sable fin où il devient clairement visible.

Comme pour les argiles, la raie d 060 montre que les phyllosilicates dioctahédriques sont présents avec une raie à 0,150 nm plus intense que la réflexion à 0,153 nm des phases trioctaédriques (biotite+ chlorite). Ce constat est valable pour tous les niveaux, ce qui est en accord avec les observations et les comptages effectués au microscope optique.

2.4.5. Chimie des minéraux secondaires

Les résultats des analyses au MET des limons fins et argiles après traitement CBD + tamura (saturation Ca) ainsi que celles des sables fins réalisées à la microsondes sont présentées dans le diagramme triangulaire de la figure IV.31. Les pôles du diagramme sont les suivants : $K_2O \cdot 10$, $FeO + MgO$ et Al_2O_3 . Les analyses proviennent de mélanges physiques, d'interstratifiés et de phases pures qui se répartissent entre des pôles de minéraux de référence issus des analyses de la roche mère (biotite, muscovite, chlorite) et de kaolinite analysée par Jepson, (1992).

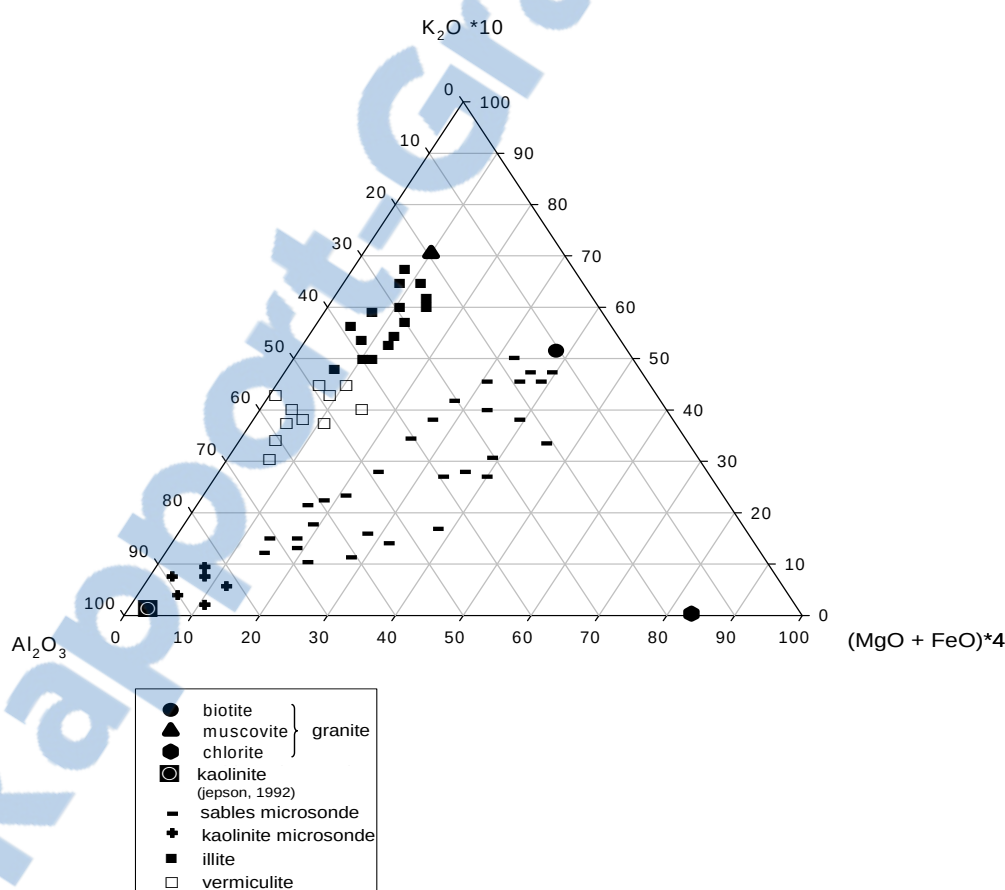


Figure IV.31 : Analyses chimiques de la fraction argileuse (MET) et de la fraction des sables fins (microsonde) reportée dans le triangle K_2O , Al_2O_3 , $MgO + FeO$.

Les analyses des minéraux secondaires dérivant du pôle biotite dans la fraction des sables rejoignent le pôle kaolinite par perte progressive de potassium et de Fe + Mg. Conjointement, l'analyse de grains de biotite altérés par DRX ne permet pas d'identifier de minéraux type vermiculitiques. Il semble donc que le principal produit d'altération issu de la biotite soit la kaolinite sans passage par une phase à 1,4 nm. D'autre part, aucun phyllosilicate riche en Fe et Mg qui pourrait être une vermiculite trioctaédrique, susceptible de provenir d'une transformation de la biotite, n'a été identifié au MET dans la fraction argileuse

Les analyses de muscovite dans la fraction des sables ne montrent aucune variation de composition par rapport à celles de la roche mère. Par contre, les analyses de la fraction argileuse acquises au MET montrent un nuage de points qui diverge du pôle muscovite par perte progressive de potassium. Cette évolution correspond à une illitisation puis une vermiculitisation des minéraux. Une diminution de la charge des feuillets accompagne cette évolution.

Du fait de la faible proportion de smectite dans l'échantillon de surface, le nombre d'analyses dont nous disposons est seulement de 4. Les analyses de smectite montrent une augmentation du rapport Si/Al par rapport à la vermiculite qui passe de 1,4 à 1,7 avec pour conséquence une réduction de la charge tétraédrique. La présence d'un interstratifié contenant des feuillets vermiculitiques et smectitiques montre que les feuillets gonflants ont une origine vermiculitique.

Aucune phase dérivant du pôle chlorite n'a été identifiée du fait de sa très faible proportion dans les échantillons.

Après avoir sélectionné les analyses correspondant aux phyllosilicates argileux et calculé leur formules structurales, les compositions chimiques retenues pour l'illite, la vermiculite et la smectite l'on été selon les critères suivants (échantillons saturés Ca^{2+}):

illite : $0,45 \leq K \leq 0,75$; $0,75 \leq \text{charge. interfoliaire} \leq 1$

vermiculite : $0 \leq K \leq 0,2$; $0,6 < \text{charge. interfoliaire} \leq 1$; $0,2 < \text{Ca} \leq 0,5$

smectite : $0 < K \leq 0,2$; $0,2 < \text{charge. interfoliaire} \leq 0,6$; $\text{Ca} \leq 0,2$

2.4.6. Minéralogie quantitative des fractions granulométriques (figure IV.32)

La quantification des minéraux est basée sur l'analyse chimique totale des fractions granulométriques et de la composition chimique individuelle des minéraux.

La gibbsite a été quantifiée préalablement par analyses thermiques (cf matériel et méthode) et les quantités d'aluminium attribuées à cette phase ont été déduites de l'analyse totale pour effectuer les calculs normatifs.

Plusieurs simplifications ont été réalisées afin de pouvoir quantifier les minéraux. La chlorite n'a pas été prise en compte à cause de sa faible proportion dans toutes les fractions des horizons. La smectite a été quantifiée uniquement dans le premier horizon en raison de la diminution de sa quantité dans les niveaux inférieurs. Les interstratifiés, notamment dans la fraction argileuse, n'ont pu être quantifiés séparément parce qu'il est difficile de les analyser individuellement. Les différentes phases les constituants sont donc quantifiées au sein de leur pôle respectif.

L'albite a été quantifiée dans 2 pôles : l'un constitué par l'albite incluse dans les feldspaths potassiques (perthite) qui est moins riche en calcium et l'autre constitué par l'albite en cristaux indépendants plus riche en calcium (cf §1. étude de la roche mère). L'albite constituante de la perthite n'est plus quantifiée à partir de la fraction des limons fins car la teneur en perthite devient trop faible, cette phase est donc associée à celle de l'albite dans cette fraction.

L'apatite n'a pu être identifiée par les différentes observations et analyses réalisées. Le pourcentage de phosphore étant au maximum égale à 0,09 dans les fractions les plus riches, ce minéral, probablement présent à l'état de traces, n'a pas été quantifié (la teneur en phosphore augmente dans les argiles ce qui est la conséquence directe de la présence de matière organique résiduelle).

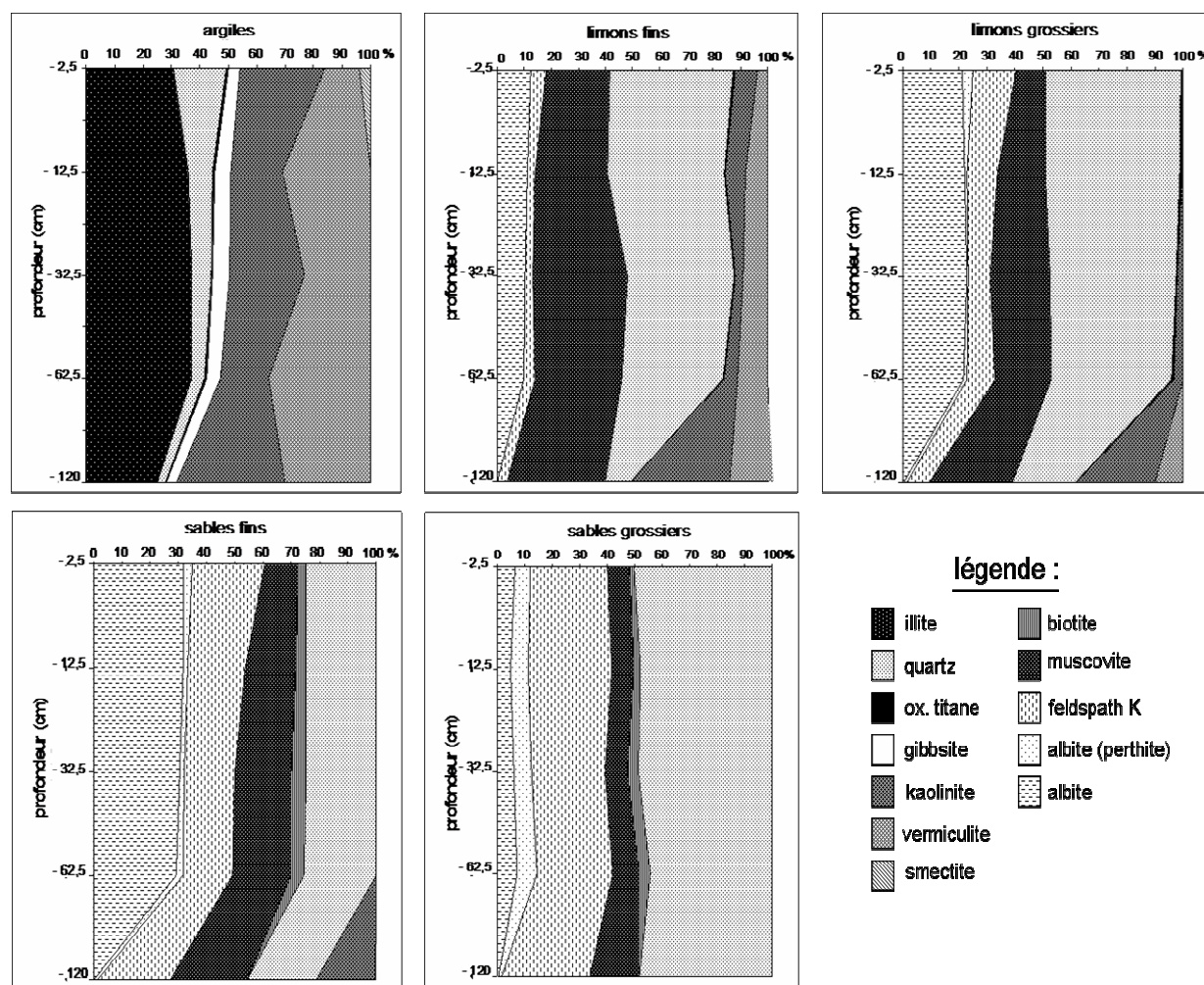


Figure IV.32 : Répartition des minéraux dans les fractions granulométriques du sol en fonction de la profondeur.

Les analyses au MET ont été réalisées sur des échantillons après traitement CBD et tamura superposés afin de s'affranchir de la présence de minéraux à organisation à courte distance. Par conséquent, la composition de la vermiculite et de la smectite utilisée dans les calculs normatifs est exempte des cales alumineuses en position interfoliaire. Les éléments constitutifs de ces cales sont quantifiés séparément dans le pôle des minéraux amorphes et des oxyhydroxydes par dosage des éléments extraits (figure IV.17).

Les résultats des calculs normatifs sont en accord avec l'évolution des rapports d'intensité des réflexions identifiées sur les diffractogrammes.

2.4.6.1 Les minéraux primaires

Le feldspath potassique se trouve en quantité importante dans les sables grossiers (27% à 32) et sables fins (17-33%). Sa quantité diminue régulièrement dans les fractions granulométriques plus fines et disparaît dans la fraction argileuse (figure IV.32).

L'albite se trouve en quantité modérée dans les sables grossiers (1 - 7%) puis augmente très fortement dans les sables fins (29 - 32%) mis à part dans le dernier niveau où ce minéral est très peu abondant. Dans les fractions plus fines, sa quantité diminue progressivement et disparaît dans les argiles.

L'albite constituant de la perthite évolue de façon conjointe à celle du feldspath potassique et n'est plus quantifiée dans les limons fins, cette phase représente au maximum 7% du total dans les sables grossiers.

La muscovite augmente au dernier niveau dans toutes les fractions sableuses et limoneuses.

La biotite est faiblement représentée (jusqu'à 4% dans les sables grossiers et 5% dans les sables fins) et sa quantité décroît en allant vers la surface du profil. Cette phase est absente au dernier niveau et disparaît dès la fraction des limons grossiers.

Le quartz est présent dans toutes les fractions granulométriques quel que soit l'horizon considéré. Sa quantité est maximale dans les sables grossiers (44 – 50%) où elle reste relativement constante le long du profil avec une légère augmentation en surface. Pour les autres fractions, la quantité de quartz diminue au dernier niveau et augmente vers la surface du profil. La quantité de quartz dans les argiles est relativement importante en surface (20%) puis diminue fortement dès le second horizon.

2.4.6.2 Les minéraux secondaires

La kaolinite est toujours en quantité plus importante dans le dernier horizon quel que soit la fraction considérée. Ce minéral néoformé apparaît en proportion importante (20%) dès la fraction des sables fins au dernier niveau. Dans les autres horizons, la kaolinite apparaît à partir des limons grossiers où elle reste peu abondante, de 0,5 à 3% ce qui contraste avec le dernier horizon qui en contient 33% dans cette fraction. La quantité de kaolinite augmente dans les limons fins et plus particulièrement dans les argiles (17 à 48%).

Il n'y a pas de variation régulière de sa quantité avec la profondeur mise à part l'augmentation systématique et importante dans le dernier horizon.

La vermiculite, produit de transformation des micas blancs, est présente dans la fraction des limons fins et des argiles avec des proportions variant de 3,6 à 10,8% et 12 à 36 % respectivement. La quantité de vermiculite augmente régulièrement avec la profondeur dans la fraction des limons fins et est présente au dernier niveau pour les limons grossiers ce qui explique les CEC plus fortes mesurées pour ces fractions à ce niveau (tableau IV.23).

La smectite est, quant à elle, présente uniquement en surface du profil dans la fraction argile avec une teneur de 4%. La gibbsite présente, elle aussi uniquement dans la fraction argileuse, est identifiée à toutes les profondeurs du profil.

2.4.7. Localisation des cations nutritifs dans les minéraux porteurs des différentes fractions (figureIV.33)

K₂O est plus abondant dans la fraction des sables notamment au dernier niveau du profil et globalement sa quantité diminue quand la taille des fractions décroît. La contribution du feldspath potassique explique ces fortes teneurs et dans une moindre mesure celle de la muscovite. Dans la fraction des limons, et particulièrement celle des limons fins, la contribution de la muscovite augmente. Les argiles présentent toujours les teneurs les plus basses avec une localisation située quasi-exclusivement dans l'illite.

Les principaux minéraux porteurs du sodium à tous les niveaux sont l'albite libre et l'albite incluse dans la perthite. La contribution de l'albite contenue dans la perthite est la plus forte dans les sables.

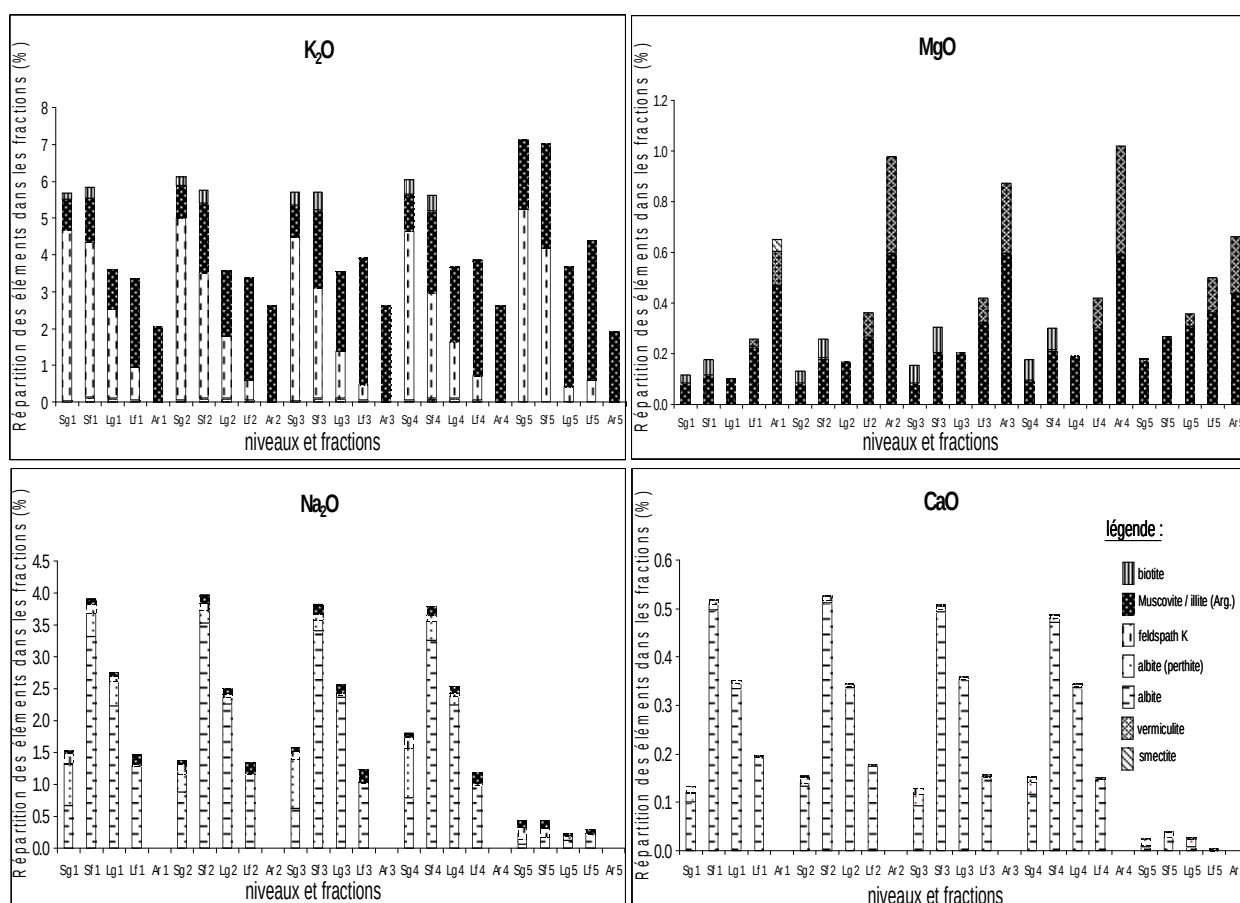


Figure IV.33: Pourcentage des cations nutritifs dans les fractions et leur localisation dans les minéraux (les numéros associés aux fractions indiquent les niveaux : 1 : - 2,5 cm ; 2 : - 12,5 cm, 3 : - 32,5 cm : 4 : - 62,5 cm 5 : - 120 cm).

Les faibles teneurs en Na₂O dans les sables grossiers par rapport aux fractions sable fin et limon grossier sont dues au pourcentage peu élevé d'albite dans cette fraction en rapport direct avec la granulométrie des minéraux du granite (les grains d'albite sont de tailles inférieures à celles du quartz et du feldspath potassique (§ 1. roche mère).

Les teneurs en sodium sont très faibles dans les argiles principalement composées de phyllosilicates. Le dernier niveau se distingue par ses teneurs en Na très faibles dans toutes les fractions.

Les teneurs en CaO sont dépendantes du taux d'albite. Une relation existe entre les teneurs en sodium et calcium qui sont principalement issus du même minéral porteur. C'est ainsi que les quantités de Ca sont faibles dans les sables grossiers et en deçà de la limite de détection dans les argiles.

Le magnésium est essentiellement localisé dans les micas pour les fractions des sables et des limons ainsi que dans l'illite et la vermiculite pour les argiles. Les principaux minéraux porteurs de Mg sont donc les phyllosilicates

De manière générale, les teneurs en Mg et en Ca sont faibles par rapport à celles du sodium et du potassium.

2.5 Discussion

2.5.1. Processus d'altération des minéraux

Les produits finaux des réactions d'altération sont majoritairement la kaolinite, la vermiculite et la smectite intergrade ainsi que des minéraux à organisation à courte distance.

Les résultats d'analyses chimiques et de diffraction sur particules triées permettent d'établir la séquence des réactions de transformation suivantes :

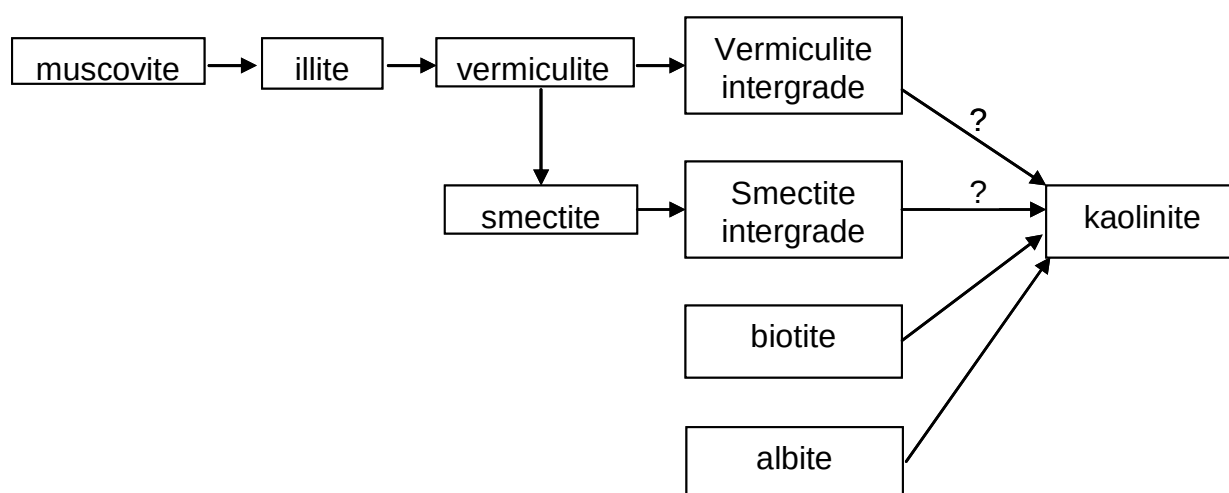


Figure IV.34 : Réactions de transformation et de précipitation des minéraux identifiées dans le profil de sol.

Les études expérimentales de l'altération des micas ont été nombreuses depuis les années 50 pour comprendre les mécanismes de la libération du potassium, élément essentiel à la croissance des végétaux (Hinsinger *et al.*, 1991; Hinsinger *et al.*, 1992; Leyval and Berthelin, 1991; Martins *et al.*, 2004; Robert *et al.*, 1979; Robert, 1972; Scott, 1966). L'altération des micas se produit en plusieurs étapes. Le potassium est remplacé par des cations hydratés ce qui entraîne la perte des OH⁻, libérés par le départ des ions K⁺. La charge du feuillet décroît ce

qui occasionne une perte de K^+ supplémentaire. L'oxydation du fer ferreux et la perte de cations tel que le magnésium se produit. La perte progressive du K^+ interfoliaire provoque la transformation du mica en vermiculite puis en smectite par diminution progressive de la charge des feuillets. Cette diminution de la densité de charge provoque l'ouverture des espaces interfoliaires qui sont alors capables d'adsorber des molécules polaires.

La séquence proposée (figure IV.34) qui conduit à la production de vermiculite et de smectite alumineuse à partir de la muscovite a été identifiée préalablement dans différents sols acides (Barnhisel, 1989a).

La formation de vermiculites intergrades est maintenant bien connue (Aoudjit *et al.*, 1996; Bain D. C., 1990; Righi, 1991). L'apparition de cales alumineuses se produit dans un second temps et dépend des conditions du milieu notamment du pouvoir complexant de la matière organique en solution.

La composition des minéraux intergrades est très variable. Elle dépend de la composition initiale du phyllosilicate et de la quantité d'hydroxyde en position interfoliaire. Par conséquent, l'établissement d'une formule structurale pour cette catégorie de minéraux n'a qu'une portée limitée (Barnhisel, 1989a).

La vermiculite intergrade analysée dans ce sol (après traitement CBD et tamura) révèle des teneurs faibles en Mg et Fe (1,2 et 1,8 % respectivement) et forte en Si et Al par rapport aux vermiculites intergrades trioctaédriques analysées en sol acide par Ezzaim, (1997) et Radoslovitch, (1962) qui sont jusqu'à 10 fois plus concentrées en Fe et Mg.

A l'inverse, la composition des vermiculites analysées est très proche des vermiculites intergrades dioctaédriques étudiées par (Kirkland et Hajek, 1972) dans différents sols acides (tableau IV.25). Cet auteur montre que la substitution de la silice par l'aluminium dans les sites tétraédriques est comprise dans une gamme allant de 0,30 à 1,18. Les échantillons analysés ici sont compris dans cette gamme avec une valeur moyenne de 0,61 (tableau IV.25). Le fer est à l'état oxydé dans les résultats présentés.

		Vermiculite (CBD+tamura) Breuil	Vermiculite intergrades théorique	Vermiculites intergrades (Kirkland et Hajek, 1972)	smectite (CBD+tamura) Breuil
tétraèdre	Si	3.39	3.39	3.35	3.64
	Al	0.61	0.61	0.65	0.36
octaèdre	Mg	0.08	0.08	0.12	0.15
	Fe III	0.13	0.13	0.2	0.14
	Al	1.79	1.79	1.68	1.74
oxy-hydroxydes interfoliaires	Al	0	1.45	1.34	0
	OH ⁻	0	3.79	3.67	0
cations échangeables X ⁺	Ch. interfo.	0.7	0.1	0.5	0.5

Tableau IV.25 : Formules structurales des phyllosilicates issus de la transformation de la muscovite (base 11 oxygènes).

La quantité d'aluminium hydroxylé en position interfoliaire de la vermiculite intergrade théorique (tableau IV.25) a été indexée sur la moyenne de 12 échantillons de vermiculite intergrade de sols acides analysés par Kirkland et Hajek (1972) avec un apport OH/Al de 2,61.

L'analyse chimique des vermiculites et le faible rapport des intensités des réflexions à 0,153/0,150 nm de la fraction argileuse montre que ces minéraux sont dioctahédriques. Les vermiculites dioctahédriques de sol sont plus difficilement analysables par rapport aux espèces trioctahédriques parce qu'elles se trouvent majoritairement dans les particules les plus fines du sol (Douglas, 1989). La vermiculite du site de Breuil se produit par transformation de la muscovite. La stabilité de ce mica dioctahédrique (la muscovite est non altérée dans les fractions sableuses comparativement à la biotite qui se kaolinise dès les sables grossiers) fait que sa transformation se produit uniquement dans les fractions granulométriques les plus fines du sol notamment dans les argiles et secondairement dans les limons fins. Les résultats de certains auteurs ont montré une plus grande stabilité de la vermiculite dioctahédrique intergrade par rapport à la kaolinite, ce qui limiterait cette transformation (Rich, 1955 ; Zelasny, 1975 ; Carlisle, 1973). Cette stabilité est susceptible de réduire la fertilité du sol

d'une part parce que la présence d'oxy-hydroxydes en position interfoliaire réduit la CEC des minéraux et d'autre part le flux d'éléments issus de leur dissolution est limité. Néanmoins, étant donné la faible proportion d'éléments nutritifs présents dans la vermiculite intergrade, la principale limite de ce minéral par rapport à la fertilité du sol est la forte réduction de CEC qui se produit (Barnhisel, 1989b; Turpault *et al.*, 1996).

La stabilité de ces minéraux est relative car une diminution de la quantité de vermiculite est observée dans le premier horizon du sol (12%), alors que la quantité de kaolinite est élevée (30%) pour ce niveau. Cette diminution ne peut être expliquée que partiellement par une transformation en smectite étant donné la faible proportion de ce minéral. Il est possible que la vermiculite intergrade se dissolve là où les conditions sont les plus agressives (notamment en surface où l'activité biologique intense et les flux de solution sont importants et riches de composés organiques acides) ou que les conditions environnementales pour sa formation soient plus favorables en profondeur, ce qui expliquerait cette distribution.

La formation des différents minéraux secondaires (phyllosilicates 1/1 et/ou phyllosilicates expansibles 2/1) est fonction de la nature chimique et physique des différents microenvironnements régnant autour des particules qui résultent des conditions de drainage, d'alternance des cycles déshydratation/humectation, du pH, de la concentration en composés organiques, et du potentiel d'oxydo-réduction (Barnhisel, 1989a ; Dejou, 1977 ; Dixon, 1989 ; Douglas, 1989). En surface, le sol étudié est caractérisé par un $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ de 3,8 avec un drainage d'environ 700 mm, qui sont des conditions plus adaptées à la formation de kaolinite que de vermiculites intergrades (Dixon, 1989; Harris, 1980). La formation de kaolinite à partir de vermiculites intergrades ne peut être exclue dans ces conditions de surfaces drainantes (Karathanasis, 1983; Meunier, 1977; Tardy, 1969).

La transformation de la biotite en vermiculite intergrade puis en kaolinite n'a pu être mise en évidence bien que ce chemin réactionnel ait été identifié dans différents sols acides et ce, dès la fraction des sables grossiers (Ezzaim, 1997). Dans cette étude, la transformation en kaolinite semble se produire directement comme l'avait déjà mis en évidence Kretzschmar *et al.*, (1997) en sols acides. En effet les grains de biotite triés à tous niveaux du profil et analysés par DRX ne montrent aucune réflexion proche de 1,4 nm alors que les réflexions de la kaolinite sont nettement définies.

La composition de la smectite (tableau IV.25) relativement voisine de celle de la vermiculite montre une diminution de la charge tétraédrique par enrichissement en silice. Cette similitude

de composition ainsi que la présence d'un interstratifié smectite/vermiculite tend à montrer une filiation entre ces 2 phases. Komarneni (1985), a montré que, dans le sol, la transformation de vermiculite en smectite peut se faire par une désaluminisation des tétraèdres et leur enrichissement en silice ce qui correspond à nos observations. La liaison Si-O est plus stable que la liaison Al-O (Kalinowski and Schweda, 1996) ce qui peut conduire, au cours de l'altération des minéraux, à un enrichissement relatif en tétraèdres composés de silice. Toutefois, le faible nombre d'analyses obtenues pour la smectite et sa faible proportion dans le sol ne permet pas de généraliser cette conclusion.

Les feldspaths alcalins, notamment les plagioclases s'altèrent dans les conditions d'altération supergène en devenant de plus en plus poreux comme le montrent les observations réalisées au MEB (figure IV.29). La précipitation de kaolinite au sein de ces habitus a été observée à de nombreuses reprises (Meunier, 2003) comme c'est le cas dans ce profil de sol. Les observations réalisées au MEB montre que l'abondance et la taille des zones de dissolution des grains d'albite sont homogènes pour tous les horizons du profil.

Les puits de dissolution observés montrent que le calcul des surfaces développées des différents minéraux, en utilisant le modèle sphérique (méthode utilisée dans le modèle Profile (Sverdrup et Warfinge, 1990)) est une méthode qui sous estime les surfaces de contact sol-solution.

La distribution des minéraux dans les fractions de la terre fine dépend d'une part de leur vulnérabilité face à l'altération (microdivision, dissolution, transformation) et d'autre part de leur abondance et de la dimension des cristaux dans la roche mère.

Dans ce sol, les micas sont principalement dioctahédriques et se trouvent en grandes quantités dans la fraction argile et limon fin. Cet enrichissement par microdivision des fractions fines peut être expliqué par la stabilité de ces minéraux contrairement à la biotite. Dans ces fractions de surface spécifique élevée, le mica blanc contribue fortement à la libération de potassium, mais très peu à la libération de magnésium qui est conservé dans la structure lors de sa transformation en vermiculites intergrades (Figure IV.35). De plus, les teneurs en magnésium de la muscovite non altérée et de la vermiculite sont relativement faibles (~ 1% de MgO). Le flux de magnésium issu de la transformation de la muscovite est donc limité.

La séquence biotite → kaolinite produit de fortes quantités de K et de Mg mais ramenées à la proportion de biotite ces réactions ne libèrent que de faibles quantités d'éléments.

L'albite est une source potentielle de Na et de Ca mais en raison de leur surface spécifique réduite (peu d'albite dans les fractions fines) induisant une faible surface de contact avec la solution du sol, le flux de Ca et dans une moindre mesure de Na, est limité (figure IV.35). Le flux de calcium est d'autant plus faible que sa teneur dans l'albite, qui est le principal minéral porteur, est minime ($\sim 1,6\%$ de CaO). Le second minéral porteur de Ca est l'albite constituant la perthite avec des teneurs en CaO de l'ordre de $\sim 0,4\%$. Dans ce cas, la protection physique de ce minéral inclus dans le feldspath potassique, ainsi que ses faibles teneurs en calcium, font que le flux de cet élément est fortement limité.

élément	minéral	distribution: Argiles - limons - sables			cinétique	surface totale	surface exposée	transformation	flux d'altération attendu
K	feldspath K				+	++	++	-	+
	muscovite				+	+++	+++	++	++
	biotite				+++	+	+	+++	+
Na	albite				+++	+	+	+++	++
	albite (perthite)				+++	+	-	-	-
Mg	muscovite				+	+++	+++	-	-
	biotite				+++	+	+	+++	+
	ver. intergrade				?	+++	+++	?	+
Ca	albite				+++	+	+	+++	+
	albite (perthite)				+++	+	-	+	-

symboles: Fort: +++, Moyen: ++, Faible: +, Négligeable: -

Figure IV.35 : Caractéristiques minéralogiques et physiques pour la libération d'éléments nutritifs.

Les minéraux primaires les plus stables, le feldspath potassique et le quartz, sont essentiellement présents dans la fraction des sables et sables + limons respectivement. Le feldspath K représente une source potentiellement élevée de K, mais étant donné sa faible

cinétique de dissolution et sa surface exposée moyenne, le flux provenant de ce minéral doit être peu élevé.

D'après ces considérations, les éléments nutritifs les plus limitants pour le développement des peuplements forestiers sont le Mg et le Ca ce qui est en accord avec des stocks très bas de ces 2 éléments sur les sites d'échanges de la terre fine (figure IV.11).

2.5.2. Pédogénèse

La rigueur du climat et la pauvreté du substrat entraîne la formation d'un humus épais type dysmoder avec une couche Oh bien développée (> à 2 cm) (Figure IV.10). Cet humus de qualité médiocre génère une acidité qui contribue à l'acidité du sol ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 3,8 - 4,5). La production d'acides organiques complexants provoque la formation d'une cryptopodzolisation de surface et une migration d'aluminium et de fer mise en évidence par une redistribution de ces éléments et par la présence d'horizons diagnostiques (E et Bh visibles de façon discontinu).

Le sol est développé sur une arène granitique acide riche en silice et en aluminium. L'arénisation libère dans le sol des minéraux relativement peu altérés notamment la muscovite et le feldspath potassique. Les phyllosilicates sont assez sensibles à la microdivision. Ainsi, par rapport à la roche mère, la terre fine est nettement enrichie en muscovite et en illite avec une dominance nette dans les fractions fines du sol. Bien que la muscovite soit assez stable, elle est susceptible de se transformer par altération supergène. Ainsi, dans la fraction argileuse, l'illite a été transformée partiellement en vermiculite et en interstratifiés illite-vermiculite. Des feuillets expansibles à l'éthylène glycol ont été identifiés en interstratification avec des feuillets vermiculitiques plus ou moins hydroxylés. Les minéraux 2/1 expansibles présentent un degré de remplissage élevé de leur espace interfoliaire par des oxy-hydroxydes d'aluminium. Ces minéraux sont des produits d'altération typique des sols tempérés acides (Fichter, 1997). Une soustraction partielle du potassium transforme l'illite en illite-vermiculite. Une soustraction totale formerait de la vermiculite (Sawhney, 1989). Dans un milieu encore plus complexant, des interstratifiés illite-smectite seraient formés par l'enlèvement supplémentaire d'aluminium et une diminution correspondante de la charge interfoliaire (Wilson and Nadeau, 1985). Conformément à ce schéma, Heitier et Tardy (1969), ont trouvé de la vermiculite et de la vermiculite hydroxylée dans des sol bruns acides

et cryptopodzoliques des Vosges, de la smectite de dégradation dans l'horizon éluvial des podzols et de la smectite hydroxy-alumineuse dans l'horizon B_s.

Bien que le pourcentage de fer du matériau d'origine soit relativement bas (~ 1,2 % de Fe₂O₃), le fonctionnement podzolique du sol est peu marqué. De ce point de vue, ce sol diverge par rapport à de nombreux sols acides vosgiens étudiés par Souchier (1984). L'acidification est le processus prédominant, bien que des indicateurs de fonctionnement podzolique aient été déterminés, notamment la redistribution du fer et de l'aluminium et la présence de feuillets smectitiques en extrême surface (légère expansion par solvation à l'éthylène glycol).

Parallèlement à la présence d'une phase expansible par solvation à l'éthylène glycol, des feuillets smectitiques hydroxylés ont été identifiés. L'aluminium hydroxylé dans les espaces interfoliaires paraît contradictoire avec la formation de smectite de dégradation qui a lieu habituellement dans les horizons supérieurs des podzols et qui sont le produit final de l'altération des micas en milieu ouvert (Righi *et al.*, 1988 ; Gjems, 1967). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la présence de smectites intergrades en surface du profil:

- Selon April *et al.*, (1986), les smectites hydroxy-alumineuses résultent d'intercalations d'aluminium hydroxylé en position interfoliaire sur des minéraux préalablement gonflants. La perte de charge serait donc un processus temporellement dissocié de l'hydroxylation des espaces interfoliaires, ce qui sous entend un fonctionnement podzolique du sol plus accentué dans le passé. Les horizons diagnostiques (E et Bh visibles de façon discontinu) seraient alors seulement des caractères morphologiques reliques témoignant d'une pédogénèse plus ancienne (podzolization induite par le climat).
- Des variations spatiales sur de courtes distances non intégrées dans l'échantillonnage (présence de sites de micro-podzolisation avec formation de smectite) peuvent expliquer la présence de smectites intergrades. Elles se répartiraient ensuite dans le sol après bouleversement des micros-sites podzoliques par l'activité biologique.

Fichter (1997) a montré dans un sol acide vosgien la néoformation de smectites dans des habitus d'albites et leur aluminisation en dehors de ces habitus, processus en deux étapes comparable à la seconde hypothèse émise ci-dessus. Cet exemple montre que les évolutions minéralogiques issues de micro-sites réactionnels (cavités dans les minéraux, contacts entre minéraux, diverses porosités...) ont une importance de premier ordre dans la transformation ou la néoformation de minéraux.

Le dernier horizon du profil est particulier et montre un niveau d'altération des minéraux plus prononcé dont témoignent les quantités importantes de kaolinite, et la présence de vermiculite intergrade identifiée dès la fraction des limons grossiers. La kaolinite s'est formée au dépend de l'albite et de la biotite qui ont quasiment disparu à ce niveau. La diffraction montre que le degré de cristallinité de la kaolinite est plus faible que dans les autres horizons avec des réflexions mal définies et des largeurs de pics plus importantes. Sa forte abondance dans cet horizon est à relier avec la disparition de l'albite et de la biotite qui se sont kaolinisées. En effet, pour ce niveau comme dans le reste du profil, ces 2 chemins réactionnels ont été identifiés. La forte altération du plagioclase, dont les grains sont pulvérulents dans la fraction sableuse, explique ses quantités très réduites pour ce niveau qui ne dépassent pas 3%, toutes fractions confondues. Parallèlement, les analyses totales montrent un net appauvrissement de la terre fine en Na, Ca, Mg, et Fe ainsi qu'un enrichissement en Al et K.

Si, à grande échelle, l'organisation générale présente une polarité de la roche saine vers le sol, dans le détail, cette logique verticale n'est pas toujours respectée (Meunier, 2003 ; Meunier 1980). En effet, l'altération préférentielle aux niveaux de zones fracturées peut bouleverser cet ordre et conduire à l'observation d'arènes plus altérées en dessous de zones moins altérées (figure IV.36).

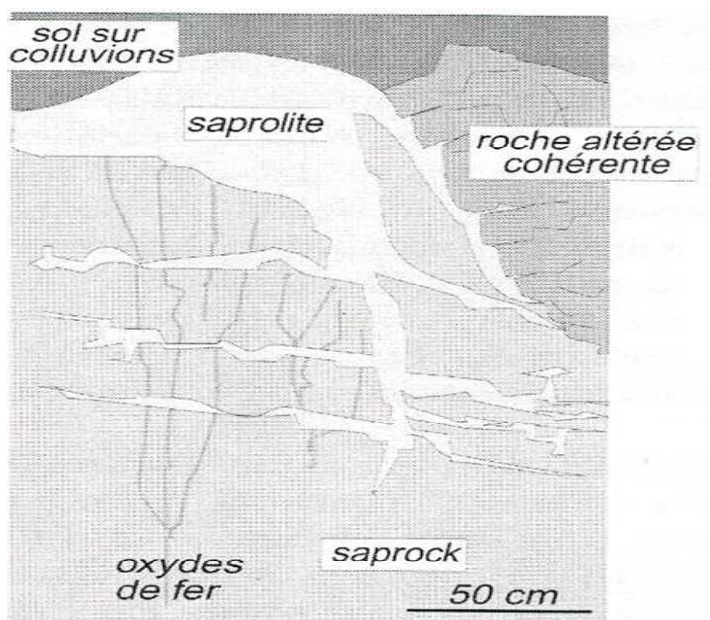


Figure IV.36 : Profil d'altération développé sur un granite (Meunier, 1980).

Le meilleur marqueur de cette altération profonde est la quantité de sodium qui est toujours très basse par rapport aux profils présentant une évolution verticale classique, c'est-à-dire avec un enrichissement en cations alcalins et alcalino-terreux ainsi qu'en fer. Des analyses chimiques totales de la terre fine de différents profils du site de Breuil ont été réalisées. Les résultats montrent que pour un certain nombre d'entre eux (3 profils sur 10 analysés), la composition chimique est particulièrement appauvrie comme c'est le cas dans cette étude. L'appauvrissement concerne systématiquement le niveau le plus profond. Pour les 7 autres profils, une continuité dans les analyses totales est observée avec un certain enrichissement en alcalins et alcalino-terreux et notamment en Na.

Cette hétérogénéité de la composition chimique et minéralogique des arènes peut s'expliquer par différentes hypothèses. Le granite peut présenter localement une composition minéralogique différente favorisant une altération plus intense des minéraux et/ou le granite peut être fracturé provoquant localement un drainage plus important à l'origine d'une altération des minéraux plus forte.

2.5.3. Quantification des minéraux

La quantification précise des minéraux dans les différentes fractions granulométriques se heurte à plusieurs difficultés : interférence de la MO et des produits à organisation à courte distance, présence de phyllosilicates intergrades et de minéraux en cours d'évolution.

Les différentes méthodes de quantification des minéraux par horizon ne sont pas entièrement satisfaisantes pour les différents types de sol (Fichter, 1997).

La première difficulté se manifeste lors de la séparation des phases organiques et minérales des échantillons de terre fine. L'emploi d'un réactif oxydant (eau oxygénée) est nécessaire pour éliminer la phase organique, mais peut dans une certaine mesure modifier l'état d'oxydation du fer dans les structures des minéraux. Une oxydation ménagée à l'eau oxygénée diluée et à une faible température est nécessaire pour limiter l'altération des minéraux sensibles à l'oxydo-réduction. Cette oxydation ménagée a pour contre partie de laisser dans l'échantillon une phase résiduelle et récalcitrante de MO toujours inférieure à 2%. Cette pollution peut éventuellement interférer dans l'analyse chimique des minéraux secondaires notamment lorsque l'analyse thermopondérale est utilisée.

Le calcul normatif des quantités de minéraux de chaque fraction nécessite le bon choix des variables à introduire dans le système d'équations linéaires. Les teneurs en oxyde d'aluminium, de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, de fer ainsi que la perte au feu sont des variables employées pour la détermination des proportions de minéraux. La fiabilité du résultat dépend, en partie, de la signification de la variable perte en eau : celle-ci doit correspondre uniquement à la perte en eau de constitution et à la déshydroxylation des groupement OH des réseaux cristallins des phyllosilicates. Le système de calcul est très sensible à la valeur de ce paramètre et peut être considéré comme une source d'erreur potentielle pour la quantification des minéraux du sol. L'utilisation de ce paramètre a donc été limitée au maximum et les autres variables chimiques ont été préférées.

Le calcul normatif nécessite la connaissance de la composition chimique précise de la vermiculite et smectite intergrade difficile à obtenir en raison de la fixation d'hydroxydes dans l'espace interfoliaire. Cette incertitude, dans leur composition chimique, représente également une source d'erreur dans la quantification des minéraux (Fichter, 1997). Nous avons donc analysé ces minéraux après avoir dissout un maximum de cales aluminiques par des traitement adaptés et successifs (CBD + tamura). Le problème de cette méthode peut se manifester par la présence d'aluminium résiduel au sein des interfoliaires qui sera inclus dans la structure des minéraux lors de l'établissement des formules structurales. De plus les extractions peuvent altérer les minéraux et provoquer une diminution de leur cristallinité comme l'a montré Ezzaim (1997) sur des vermiculites alumineuse trioctaédriques par élargissement et diminution de l'intensité des pics en DRX. Dans notre cas, les diffractogrammes de DRX ne montrent pas une telle dégradation des vermiculites ce qui est certainement lié à leur stabilité plus importante (minéraux dioctahédriques).

La méthode employée est relativement lourde mais malgré les limites énoncées ci-dessus, les avantages sont nombreux : elle permet un bon choix des variables à introduire dans le système d'équation linéaire et de les tester en fonction des résultats de la minéralogie qualitative.

Les compositions chimiques introduites dans le système sont celles des minéraux primaires et secondaires véritablement présents dans le sol ainsi que l'analyse chimique totale des fractions, ce qui permet une quantification réelle des principaux minéraux constitutifs des horizons (albite, feldspath K, micas, vermiculite, smectite et kaolinite). Cette méthode prend en compte les quantités d'interstratifiés et replace leurs différents composant dans leurs pôles purs respectifs. Cette méthode prend également en compte les compositions réelles des minéraux à l'inverse d'autres méthodes utilisées par différents auteurs prenant comme

variables des données théoriques pouvant largement diverger de la réalité (Dejou, 1977 ; Kolka, 1977 ; Robert, 1991).

Certains auteurs utilisent des compositions chimiques théoriques de minéraux après les avoir quantifiés, soit par mesure de surface (Dejou, 1977), soit à partir de leur composition théorique (cas du potassium pour l'illite) (Dejou, 1977; Robert, 1991). Différentes méthodes ont été proposées pour quantifier le quartz, les feldspaths, la vermiculite, la vermiculite hydroxyalumineuse, la kaolinite, l'interstratifié micas-chlorite et les micas par diffraction de rayons X (Hardy, 1992 ; Islam, 1986 ; Robert, 1991 ; Till, 1969), les micas, le quartz, le feldspath K, et la kaolinite par dissolutions sélectives (Alexiades, 1966 ; Hashimoto, 1960 ; Jackson, 1956 ; Kiely, 1964), la kaolinite par analyses thermopondérales (Hashimoto, 1960 ; Jackson, 1956 ; Robert, 1991), la vermiculite et la smectite par mesure de surface ou de capacité d'échange cationique après différents traitements (Alexiades, 1966 ; Islam, 1986 ; Robert, 1991). Les méthodes citées comportent des incertitudes et ne sont pas adaptées à tous types de sols. Les imprécisions inhérentes à ces méthodes sont liées à la diversité des phases minérales et de leurs compositions chimiques (substitutions diverses) et à la sélectivité relative des méthodes de dissolution puissantes employées. La quantification des minéraux par diffraction, basée sur la hauteur ou la surface de quelques pics caractéristiques est fonction de plusieurs paramètres difficiles à contrôler : taille des particules, degré de cristallinité, composition cristalochimique, orientation des particules et quantité de matière.

La méthodologie appliquée dans cette étude a nécessité la mise en œuvre de différentes analyses dont les résultats ont été introduits dans les calculs normatifs permettant d'obtenir la distribution réelle des minéraux dans les fractions de la terre fine avec une précision satisfaisante.

Chapitre 5

EFFETS DES ESSENCES SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES et CHIMIQUES DE LA TERRE FINE

1 Objectifs

Le sol intègre les multiples modifications du fonctionnement des écosystèmes forestiers liés à la gestion forestière et en particulier les bouleversements consécutifs aux substitutions d'essences. Les paramètres physiques (mésos et pédoclimat), le prélèvement d'eau et d'éléments nutritifs, la restitution par les litières, la dégradation des matières organiques, le contrôle et la régulation de l'activité biologique sont affectés. En fonction de ces variations, le sol est susceptible d'évoluer plus ou moins rapidement. Ce chapitre a pour objectif d'identifier les modifications de propriétés de la terre fine consécutives aux substitutions d'essences sur le site de Breuil.

2 Résultats

2.1 Variabilité inter blocs

La variabilité entre les 2 blocs a été appréhendée par analyse en composante principale et par analyse de variance. Deux types de variables ont été prises en compte dans ces analyses : celles non influencées par les essences comme la granulométrie et d'autres variables potentiellement influencées par les peuplements comme la garniture cationique. Ces comparaisons prennent en compte les peuplements identiques dans les 2 blocs c'est-à-dire, le TsF, le hêtre, le Douglas, le pin et l'épicéa.

2.1.1. Granulométrie

L'ACP présentée par la figure V.1 montre une opposition marquée entre les 2 blocs (représentés par les barycentres des nuages de points, tous niveaux confondus). La composante 1 est la seule significative et explique 67% de la variance avec une contribution négative des sables grossiers (score = -0,53) et positive des autres fractions (scores compris entre 0,31 et 0,47). L'axe 2 non significatif explique 18% de la variance avec une forte contribution négative des argiles (score = -0,86).

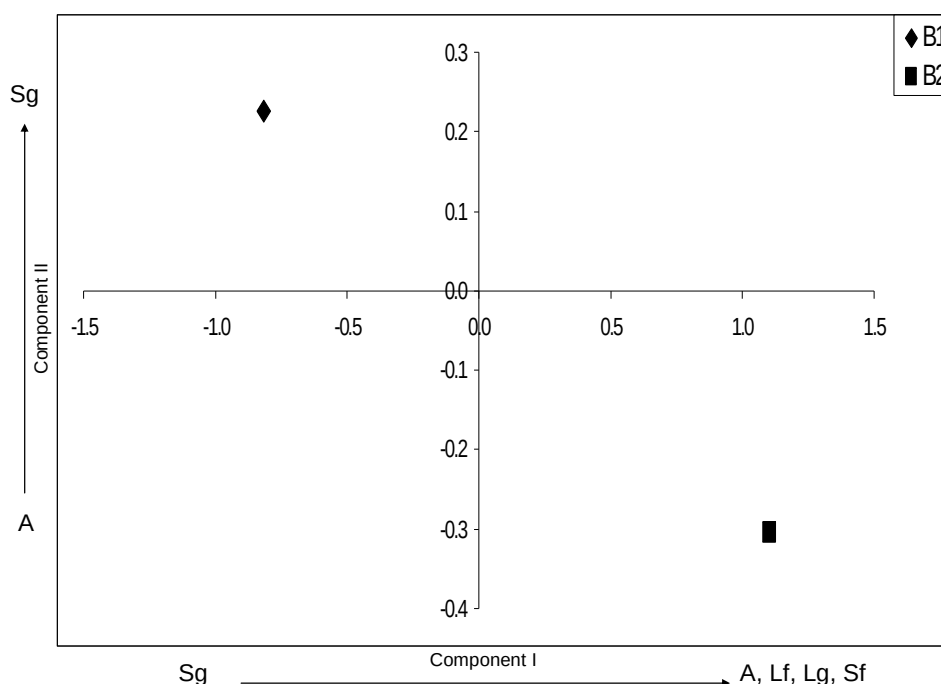


Figure V.1 : Plan des axes I et II de l'ACP prenant en compte l'ensemble des variables granulométrique des blocs 1 et 2 tous niveaux associés.

L'analyse des données et les comparaisons de moyennes montrent que le Bloc 2 se distingue par des teneurs significativement plus importantes en argiles (+17% en moyenne sur les profils) en limons fins et grossiers (+5 et 10% respectivement) et en sables fins (+28%). A l'inverse les teneurs en sables grossiers sont significativement plus faibles (-13%) (figure V.2). Pour la lisibilité des graphiques, les barres d'erreurs n'ont pas été indiquées mais les différents peuplements ont été distingués pour donner une idée de la variabilité inter peuplements.

Ces variations, bien représentées en ACP, sont toujours significatives pour les argiles, les sables fins et les sables grossiers quel que soit la profondeur étudiée. Seuls les limons présentent une tendance non significative pour certains niveaux mais avec des valeurs toujours supérieures dans le bloc 2.

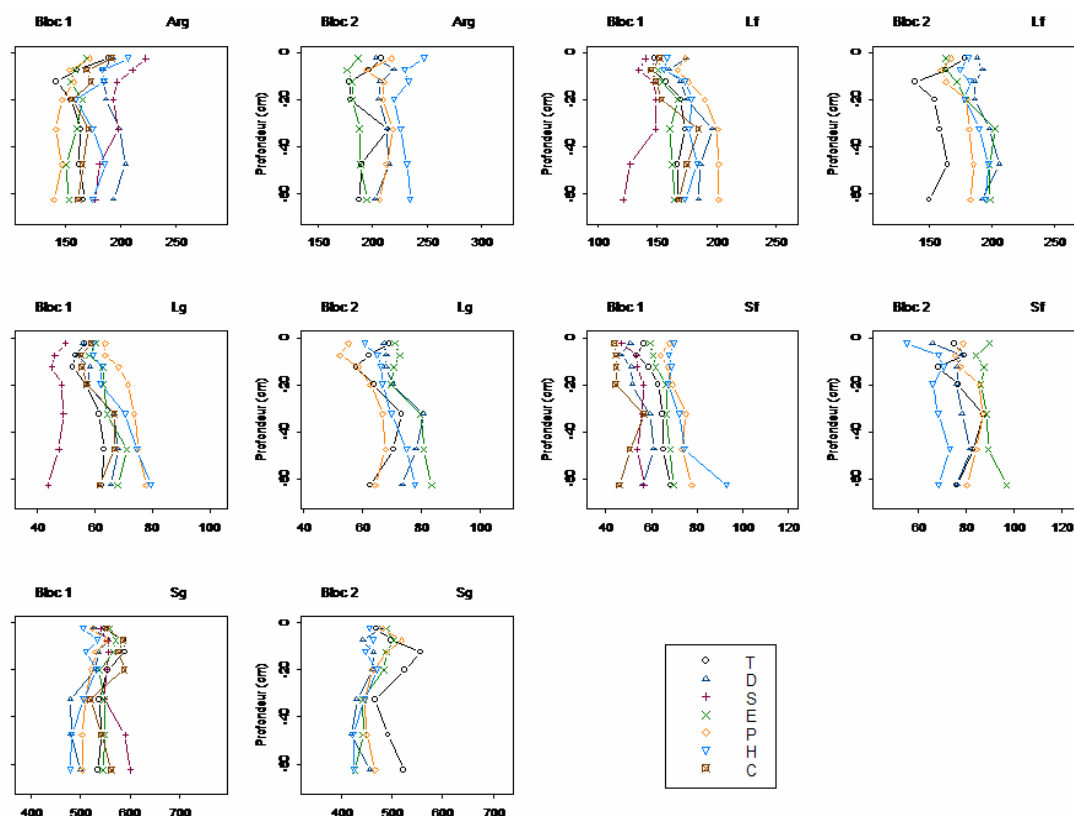


Figure V.2 : Teneurs de chaque fraction granulométrique dans les 2 blocs (en ‰).

2.1.2. Éléments libres

L'ACP (figure V.3) montre, comme pour la granulométrie, une opposition entre les 2 blocs. Les 4 premiers niveaux sont confondus dans cette analyse. Seules les 2 premières composantes sont significatives et expliquent respectivement 49 et 19% de la variance. Le Fe_d , le Fe_o ainsi que l' Al_c et l' Al_o contribuent positivement à l'axe 1. La Si_c y contribue négativement (valeur propre = -0.26). L' Al_{c-o} contribue négativement à l'axe 2 et Fe_{d-o} , Fe_d et Al_o positivement.

Les teneurs en éléments extractibles sont significativement plus fortes dans le bloc 2 avec en moyenne sur les profils + 17% de Fe_d , +16% d' Al_c . Ces variations de teneur sont significatives à tous niveaux. Le Fe_o présente des teneurs elles aussi plus élevées mais la différence n'est pas significative (+8%). Seul l' Al_o montre des teneurs plus faibles dans le bloc 2 mais la encore, sans significativité statistique (-7%). La teneur en Si_c est identique entre les 2 blocs (+0,7% dans le bloc 2).

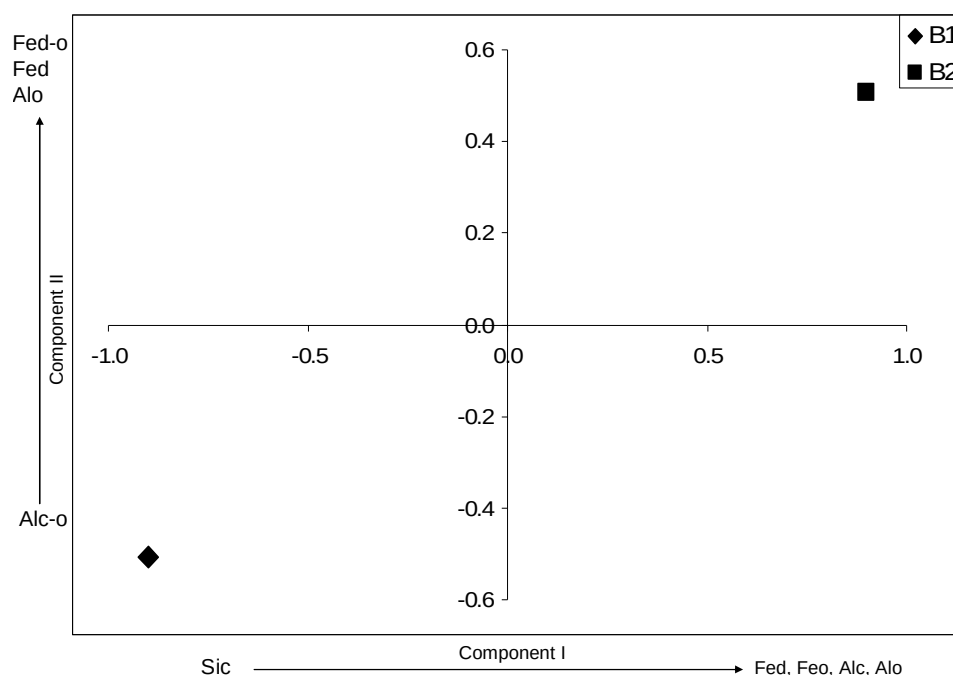


Figure V.3: Plan des axes I et II de l'ACP prenant en compte l'ensemble des éléments.

Le fer, l'aluminium (bien que comportant des teneurs variables entre blocs) ainsi que la silice libre présentent une même dynamique dans les 2 blocs traduisant des facteurs généraux de pédogenèse identiques (figures V.4).

Fe libre : La dynamique générale du fer est caractérisée par un léger enrichissement en fer total avec la profondeur du sol, traduisant une altération générale plus forte des minéraux vers la surface du sol. Une redistribution de surface est bien mise en évidence dans les 2 blocs avec Fe_{o-ech} caractérisant une complexation organique de surface et une stabilisation sous forme d'hydroxydes mal cristallisés (ventre d'accumulation vers -10 cm). Les données concernant Fe_{d-ech} sont très erratiques notamment dans le bloc 1 où l'horizon d'accumulation est difficilement localisable.

Al libre montre une redistribution affirmée vers -20 cm, soit quelques cm plus profondément que l'accumulation du fer libre. Ce ventre d'accumulation est légèrement plus profond dans le bloc 1 et peut être relié aux plus fortes teneurs en sables induisant une perméabilité et une migration d'éléments plus poussée. En surface, dans les 2 blocs, les différences de teneurs entre Al_{o-ech} et Al_{c-ech} sont relativement ténues (les valeurs absolues montrent que Al échangeable est un ordre de grandeur inférieur aux valeurs des oxy-hydroxydes). En

profondeur, l' Al_{c-ech} domine et traduit l'importance des formes plus résistantes d'oxydes minéraux. Al_{tot} varie dans le même sens que Fe_{tot} , confirmant l'altération de surface.

Si libre : Sid et Sic montrent des profils verticaux de même allure (fortes valeurs en surface puis profil vertical en profondeur) mais avec des valeurs absolues nettement plus élevées pour Sic, qui pourraient indiquer une association préférentielle avec Al, ou une sensibilité plus forte à la complexation qu'à l'oxydo-réduction. Les 2 blocs montrent une même dynamique mais la dispersion est plus importante dans le bloc 1.

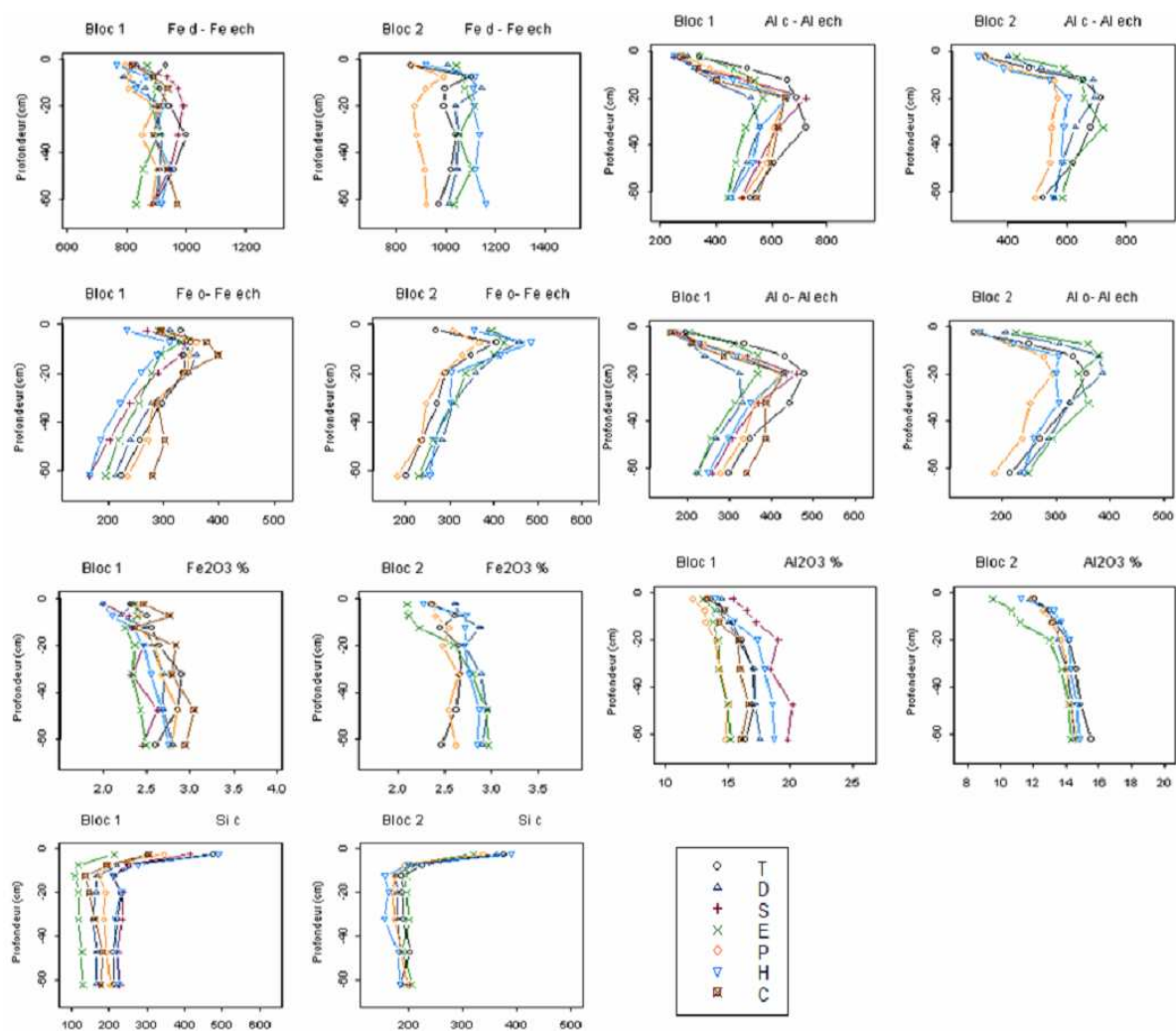


Figure V.4 : Spéciation de Al, Fe en phase solide et Sic dans les 2 blocs (moyennes des différents peuplements dans chaque bloc en mg/100g).

2.1.3. TRB (Réserve Totale en Base)

Cet indice correspond à la somme de la réserve totale en cations alcalins et alcalino-terreux (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) (Brahya, 2000).

Les analyses totales ont été réalisées sur seulement 2 profils complets par placette étant donné le coût de l'analyse. Les résultats montrent que la valeur TRB augmente avec la profondeur avec des valeurs moyennes par horizon de $129 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ en surface et $154 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ en profondeur, traduisant une altération plus forte en surface, mais des réserves moyennes par horizon encore significatives. Les valeurs moyennes de la TRB sur 70 cm sont significativement différentes entre les 2 blocs avec respectivement de 9809 kEq.ha^{-1} pour le bloc 1 et de $10614 \text{ kEq.ha}^{-1}$ pour le bloc 2 (tableau V.1). Les quantités de Mg et Na ne sont pas différentes mais les quantités de K et Ca sont significativement plus importantes dans le bloc 2. Les variations au sein d'un bloc sont faibles. En moyenne Ca, Mg, Na et K représentent respectivement <1, 14, 22 et 62 % de la TRB concrétisant la signature acide de la roche mère et du sol (on notera le niveau extrêmement faible du calcium total le plus souvent en limite de détection analytique dans le bloc 1).

	Mg	Ca	Na	K	total	% Mg	% Ca	% Na	% K
Bloc 1									
C	1604	72	2229	6196	10101	16	1	22	61
D	1486	0	1766	6210	9461	16	0	19	66
E	1472	0	2099	6270	9841	15	0	21	64
H	1176	0	2294	6116	9586	12	0	24	64
P	1409	63	2624	5974	10071	14	1	26	59
S	1064	0	1843	6365	9271	11	0	20	69
T	1507	89	2709	6027	10332	15	1	26	58
Bloc 2									
D	1649	308	2479	6303	10738	15	3	23	59
E	1437	324	2802	6066	10630	14	3	26	57
H	1722	218	1912	6617	10469	16	2	18	63
P	1459	267	2160	7130	11016	13	2	20	65
T	1309	205	2049	6654	10218	13	2	20	65

Tableau V.1 : Valeur moyenne du TRB sur les profils [0-70 cm] de chaque bloc en fonction des essences (données en kEq.ha^{-1}) et proportion relative des cations alcalins et alcalino-terreux.

2.1.4. Carbone et azote

Le bloc 2 contient significativement plus de C au niveau 1 que dans le bloc 1 (86,9 g.kg⁻¹ contre 67,6 g.kg⁻¹). Au niveau 2, seule une tendance est observée avec plus de C dans le bloc 2, au niveau 3 et au delà, les teneurs sont identiques entre les blocs. Le mode de mise en place du dispositif expérimental a été différent entre les blocs : les rémanents du bloc 1 ont été andainés et un décapage de l'humus a certainement eu lieu, ce qui n'a pas été le cas dans le bloc 2. Cependant, ce traitement ne peut expliquer à lui seul la variation du carbone, puisque le TsF du bloc 2 non andainé est plus riche en C que le TsF bloc 1. La séquestration physique du carbone (phénomènes d'adsorption) peut être plus importante dans le bloc 2 en relation avec des quantités d'oxy-hydroxydes plus élevées (Kaiser *et al.*, 1996; Wiseman and Püttmann, 2005). L'azote présente le même comportement que le carbone. Ces 2 éléments sont fortement corrélés et les pentes des droites ne diffèrent pas significativement d'un bloc à l'autre (figure V.5).

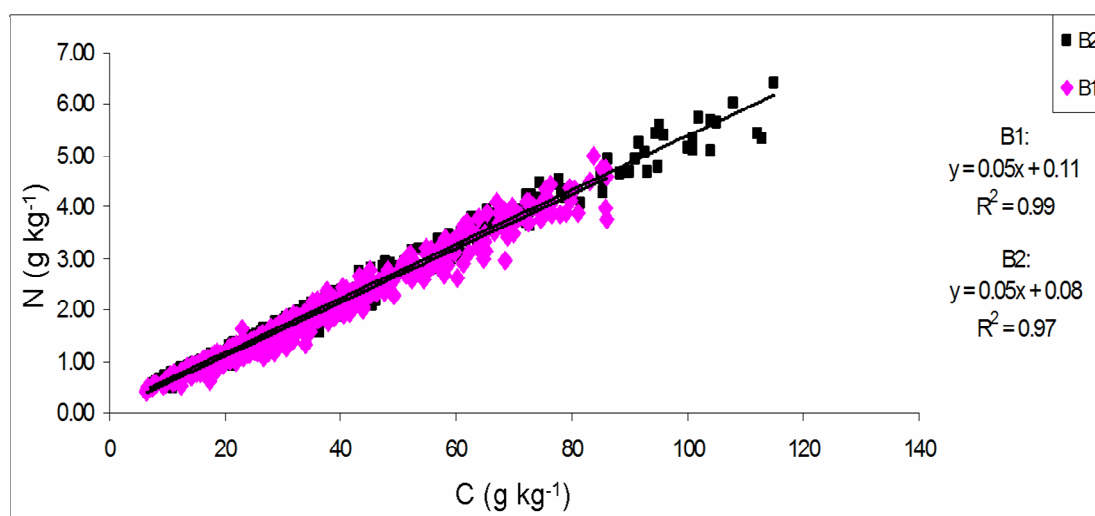


Figure V.5 : Relation entre carbone et azote dans la terre fine des 2 blocs aux 5 premiers niveaux.

2.1.5. CEC et éléments échangeables

Ces variables ont été comparées entre blocs sur les 3 premiers niveaux qui présentent les CEC et les quantités d'éléments échangeables les plus fortes. La CEC est plus importante en moyenne dans le bloc 2 aux 3 niveaux. L'AE/T est significativement plus importante dans le Bloc 1 (+6%) et inversement, S/T est plus fort sur le bloc 2 (+23%). Les alcalino-terreux sont

tous en proportions significativement plus importantes sur la CEC dans le bloc 2 hormis Ca qui présente la même tendance sans significativité statistique. La proportion de Fe échangeable est elle aussi significativement plus forte dans le bloc 2.

2.1.6. Conclusion sur la comparaison des blocs

Les variations inter bloc mises en évidence ne nous permettent pas de réaliser une analyse globale des peuplements sur l'ensemble du site expérimental. Les faciès de la roche mère, différents entre les 2 blocs (granite à grains grossiers dans le bloc 1 et à grains moyens dans le bloc 2, cf chapitre III), sont probablement à l'origine des variations observées notamment au niveau des propriétés granulométriques du sol. En outre, cet effet de la roche a peut être été amplifié par les pratiques (andainage des rémanents uniquement dans le bloc 1). En conséquence, les essences seront comparées par bloc (paragraphe 2.3). Une inter-comparaison qualitative des effets des différents peuplements sera effectuée entre les 2 blocs afin de dégager et de valider les mécanismes propres au fonctionnement des différentes essences.

2.2 Relations entre variables

Un certain nombre de relations caractéristiques entre variables ont été identifiées. Ces relations présentées dans les figures V.6 et V.7 (aux niveaux 1+2 et 1 respectivement) sont communes aux 2 blocs et leur répétitivité pour chaque horizon superficiel sous chaque essence a été vérifiée.

Corg et pH sont reliés négativement : la matière organique a un caractère acide certain qui contrôle largement le pH du sol (figure V.6a).

CEC et pH sont reliés négativement : cette figure est anormale au moins pour les charges variables d'origine organique (figure V.6b), puisque la diminution du pH entraîne une protonation des acides organiques et donc une réduction de leur CEC. En fait la relation globale indique que plus le pH est acide plus le milieu est riche en MO et plus la CEC globale est forte malgré une réduction potentielle de la valeur absolue de la CEC d'origine organique.

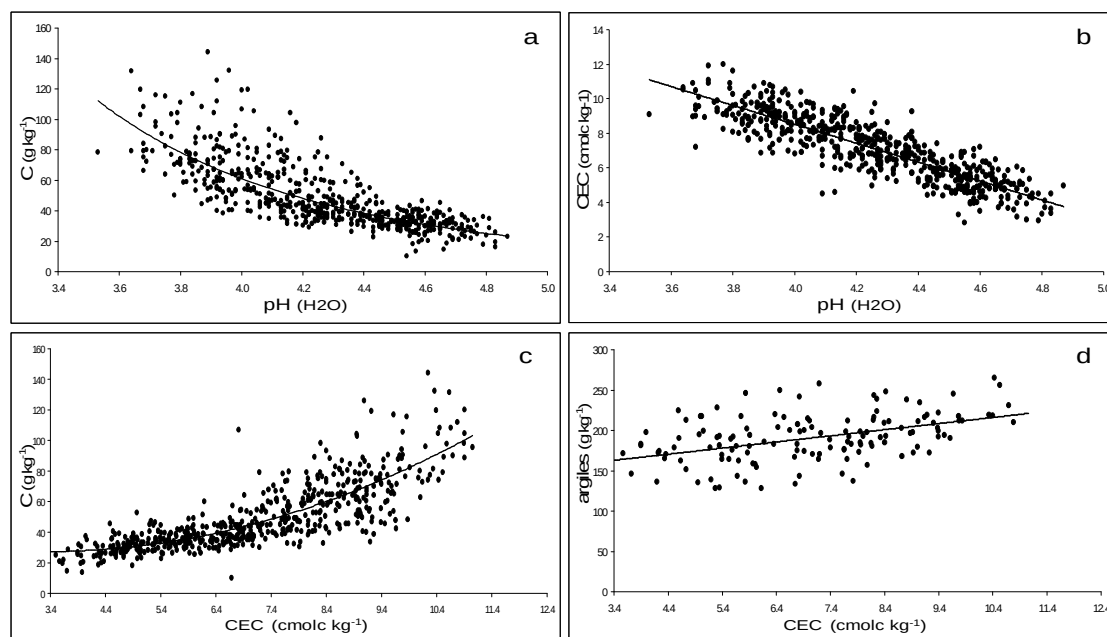


Figure V.6 : Relation entre différentes variables aux niveaux 1, 2.

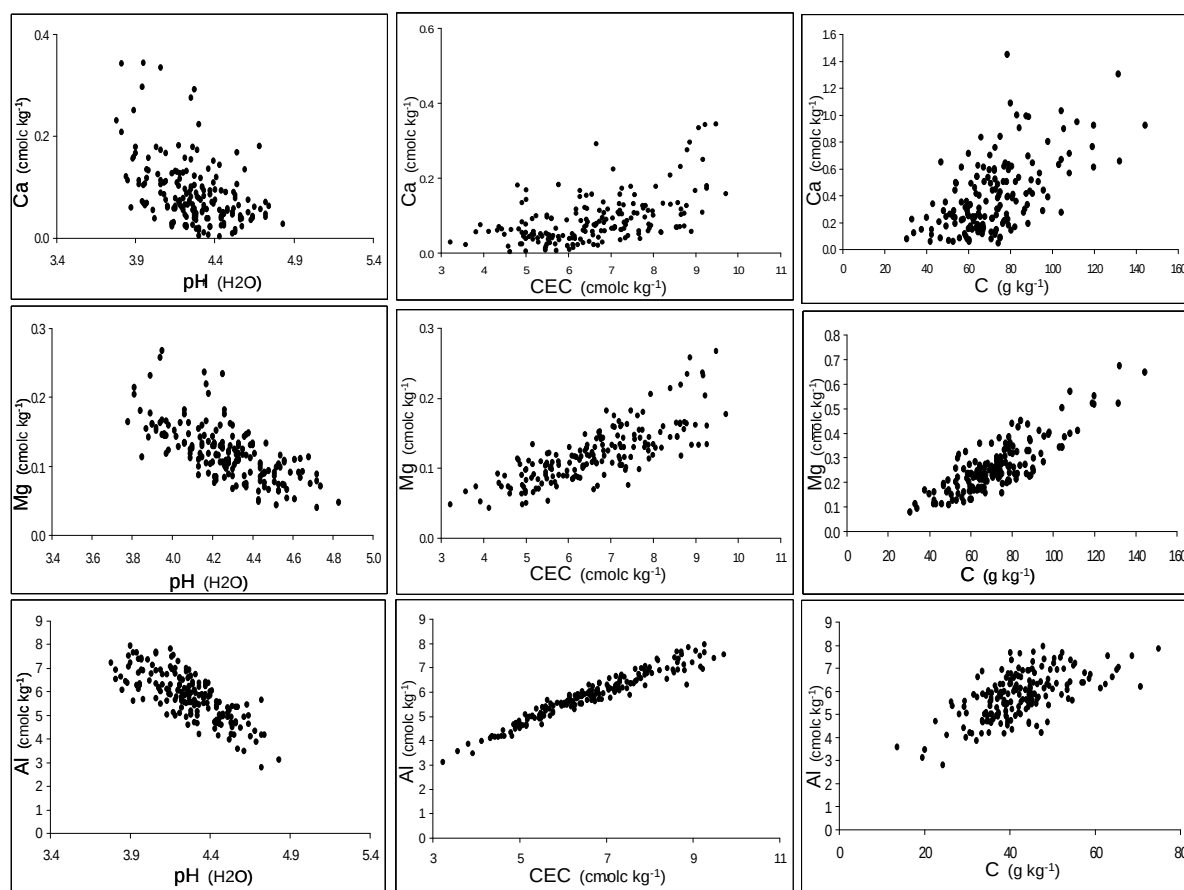


Figure V.7 : Relations entre éléments échangeables, pH, CEC et carbone au niveau 1.

La CEC est corrélée positivement au C et aux taux d'argile dans les 4 premiers niveaux du sol (figure V.6c, d) et négativement avec l' Al_{c-ech} . Les coefficients de corrélation de Spearman entre ces variables et la CEC sont respectivement de: + 0,71, +0.33 et -0.34. Al_c , argiles et carbone sont des variables indépendantes. En associant par régression linéaire multiple le carbone, les argiles et l' Al_c pour expliquer la CEC, une relation significative est obtenue ($p < 0.001$) avec un coefficient de détermination de 0,88 ($n=180$) :

$$CEC = 0,0761 C + 0,0093 Arg - 0.0029 Al_c + 2,70$$

Cependant, le retrait de l' Al_c ne fait pas varier le coefficient de détermination ni la significativité de la relation ($p < 0.001$):

$$CEC = 0,0923 C + 0,0096 Arg + 0.556$$

Les différentes formes de l'aluminium évoluent en fonction du pH (figure V.8) sur le profil de sol avec des tendances opposées (effet de la profondeur). Deux groupes se distinguent :

- Les formes extraites par le réactif KCl majoritairement sous forme Al^{3+} fixé sur la capacité d'échange cationique (forte affinité avec l'échangeur organique) dont l'abondance diminue avec l'augmentation du pH.
- Les formes strictement inorganiques (Al amorphe et Al hydroxylé), qui deviennent plus abondantes quand le pH augmente.

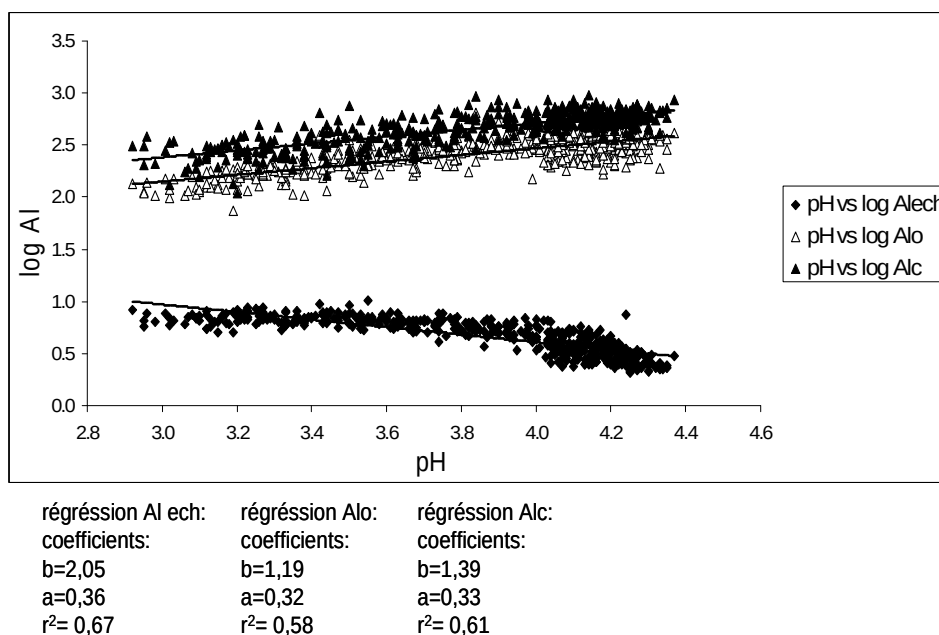


Figure V.8 : Relation entre le pH du sol et les formes de l'aluminium.

Ca_{ech}, Mg_{ech} et Al_{ech} sont négativement corrélés au pH dans les horizons de surface (figure V.7): pour Al c'est une figure normale puisque Al extrait par le réactif KCl est majoritairement sous forme Al³⁺, et que cette forme augmente avec l'acidité ; par contre, pour Ca et Mg c'est beaucoup moins classique. L'affinité de l'échangeur organique est plus forte pour Al que pour Ca ou Mg. Il faut donc qu'un flux important compense l'élimination de ces ions. Pour Ca au moins (malgré une forte dispersion), ce ne peut être l'altération, car dans ce milieu acide, la réserve totale en Ca est très faible. Il doit s'agir du flux de minéralisation des litières (et secondairement des apports atmosphériques).

Al, Ca et Mg échangeables et CEC sont corrélés positivement (figure V.7); ce sont ces cations qui font la CEC effective. Les liaisons sont moins fortes avec Ca et Mg (forte dispersion pour Ca) que pour Al. Elles s'améliorent avec la profondeur de l'horizon considéré

Corg et Al, Ca et Mg tendent à être corrélés positivement (figure V.7). De nouveau, l'échangeur organique et surtout le flux de réapprovisionnement par les apports atmosphériques et les restitutions par la litière sont en cause.

2.3 Effet des essences sur les propriétés de la terre fine

2.3.1. Analyses multivariées

2.3.1.1 Approche générale

Une première approche de l'effet des essences est réalisée par analyse en composante principale dans le but de dégager les grandes tendances de ces effets. Ces analyses sont effectuées dans chaque bloc séparément puis les résultats sont comparés. Les ACP sont réalisées uniquement sur les 3 premiers niveaux des profils car ils concentrent la plus grande variabilité entre peuplements pour les différents paramètres tels que la CEC, les éléments échangeables, le carbone et l'azote.

Une première série d'ACP est réalisée en prenant en compte un maximum de variables disponibles : les éléments échangeables (normalisés à la CEC : Elt/CEC), la CEC, le pH du sol, C et N organique totaux, $P_{duchaufour}$ et les éléments libres. Une seconde série d'ACP est réalisée sans les éléments libres, puis une troisième série conservant uniquement les éléments échangeables exprimés en taux d'occupation de la CEC (Elt/CEC), la CEC et le pH (figure V.9 a : niveau 1, b: niveau 2, c: niveau 3).

Les données redondantes ont été éliminées : l'AE étant dominée à plus de 90% par l'aluminium titré, seul ce dernier est pris en compte et, pour la même raison, l' Al_{ech} a été éliminé de la matrice de données. Des 2 pH, seul le pH H_2O a été conservé. Les éléments en faibles concentrations ou présentant des variations erratiques comme le sodium et le proton ont été retirés.

Les essences uniquement représentées dans le bloc 1 (chêne et sapin) ont été conservées dans les ACP après vérification que leur prise en compte ne modifie pas le positionnement des essences communes aux 2 blocs.

Pour la lisibilité des graphiques, seuls les barycentres représentatifs de leur nuages de points respectifs sont indiqués.

Les résultats obtenus montrent une diminution du nombre d'axes significatifs lorsque le nombre de variables source se réduit, et conjointement une augmentation du pourcentage de la variance expliquée par les 2 premiers axes (notée sur les axes des ACP, figure V.9).

Sur les figures, seules les variables ayant une contribution aux composantes principales supérieure au seuil de $|0,2|$ sont prises en compte.

Les positions relatives des espèces pour un même bloc et une même profondeur restent relativement similaires lorsque le nombre de variables se réduit. Cependant, deux inversions des contributions aux axes se produisent (bloc 2 au niveau 1 et bloc 1 au niveau 3) compliquant la visualisation. Ces inversions ne changent pas les positions des essences au regard des contributions des variables aux axes, qui sont présentées ci-dessous. D'une manière générale, les contributions aux axes des éléments libres sont faibles par rapport à celles des autres variables d'où la stabilité des positions des essences lorsque les éléments libres sont supprimés des variables d'entrées. Au regard de cette conclusion, les éléments libres seront traités séparément par ACP.

Contribution des variables aux composantes principales :

Bloc 1 : la première composante semble liée à la restitution d'éléments par le cycle biogéochimique ainsi qu'au carbone et à l'azote : une contribution positive de la saturation, des éléments échangeables alcalino-terreux, du carbone, et de l'azote est observée par opposition aux pH et à l'aluminium titré qui contribuent négativement à cette composante. La suppression des éléments libres ne modifie pas les contributions de ces variables aux axes. La seconde composante est liée positivement au C/N et au Fe_{ech} et négativement à P, Ca, Mg, S. Quand la profondeur varie, les contributions des variables aux axes restent globalement

identiques, ce qui montre une certaine continuité des relations entre variables aux 3 niveaux. La projection des essences dans le plan des 2 axes ainsi définis oppose globalement les feuillus aux résineux au premier niveau avec un pH plus élevé (cf discussion) , une saturation du complexe plus faible, et plus d'Al titré pour ces derniers. On observe un déplacement de la position des essences quand la profondeur augmente sans que la contribution des variables aux axes ne soit modifiée : le Douglas, et dans une moindre mesure, le pin évoluent vers une saturation plus forte et un déplacement inverse du hêtre est noté. Seul l'épicéa conserve une position stable dans le plan des axes.

Il est à noter cependant que certaines variables contribuent significativement à plusieurs composantes principales, ce qui montre que l'acquisition du chimisme de la garniture cationique n'est pas toujours très facile à interpréter en terme de processus. Néanmoins, les oppositions entre peuplements restent globalement identiques quand la profondeur varie.

Bloc 2 : Comme dans le bloc 1, les éléments échangeables et S contribuent positivement à la première composante en opposition au pH et à l'aluminium titré. Les essences se positionnent le long de cet axe en opposant feuillus et résineux. L'axe 2 montre une forte contribution positive de C et N.

Les 2 blocs présentent une certaine similitude dans la contribution des variables aux axes et dans les oppositions des groupes d'essences sur les plans qui en résultent (segments noirs sur les figures). Les ACP du bloc 2 montrent une meilleure régularité dans le positionnement des essences par rapport aux axes quand la profondeur varie. Les oppositions des essences sont relativement semblables dans les 2 blocs.

Deux variations majeures entre bloc sont à noter : i) C et N contribuent à la composante 1 dans le bloc 1 et à la composante 2 dans le bloc 2. Cette variation trouve probablement son origine dans le mode de mise en place du dispositif expérimental avec un décapage de l'humus lors de l'andainage du bloc1. ii) Un déplacement des essences est visible dans le bloc 1 quand la profondeur augmente sans que la signification des axes ne change.

Réduction du nombre de variables

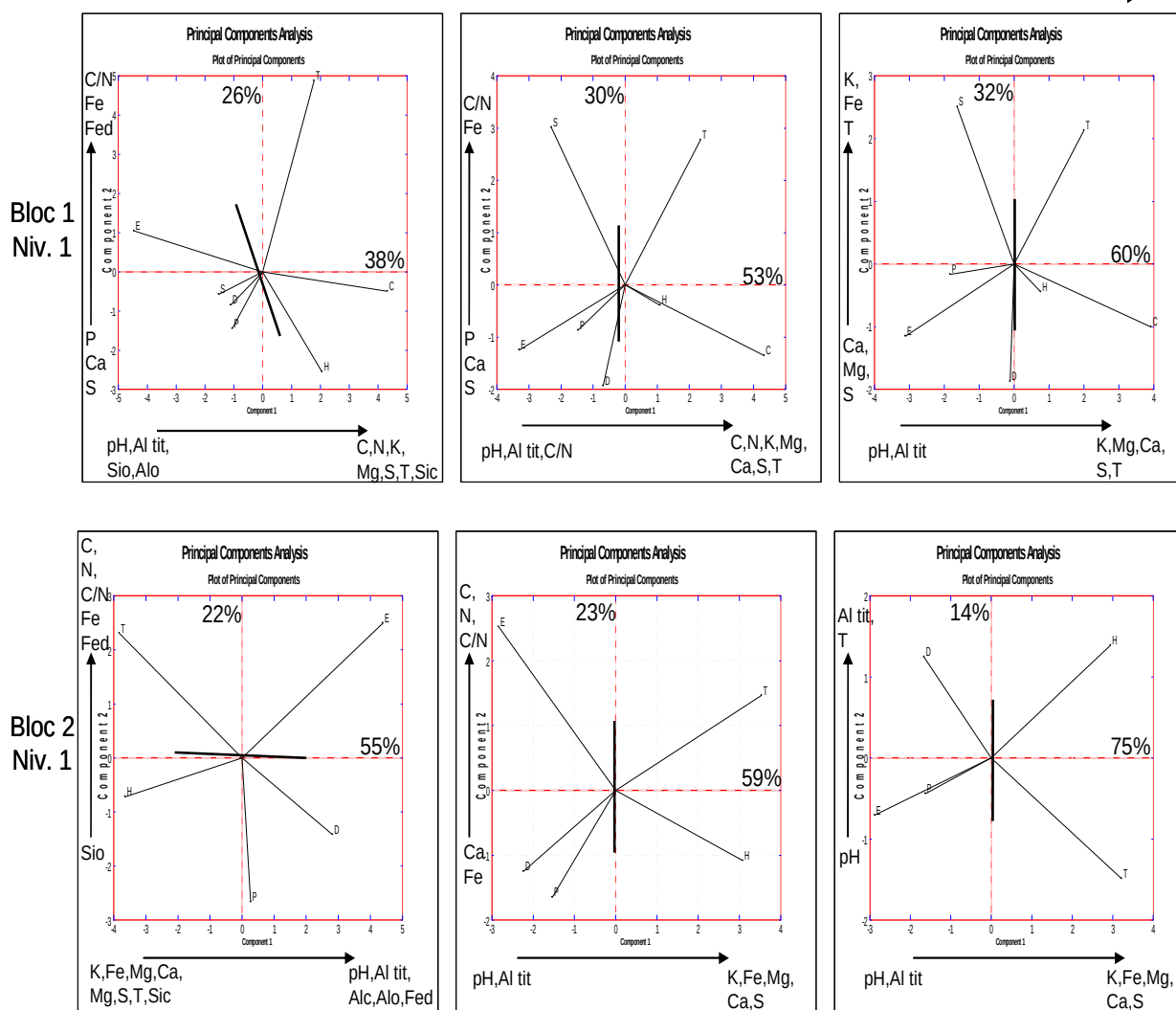
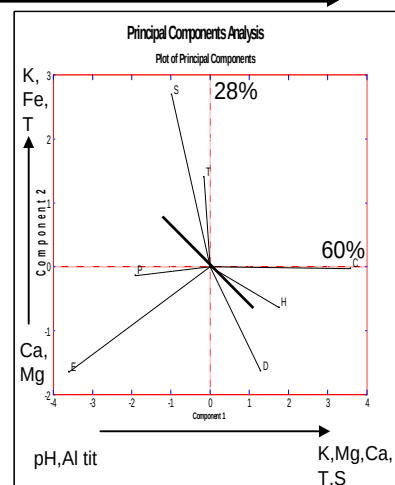
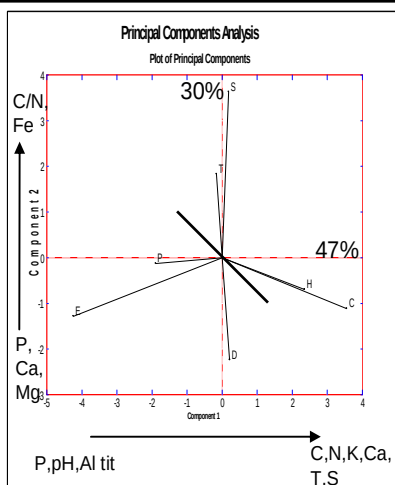
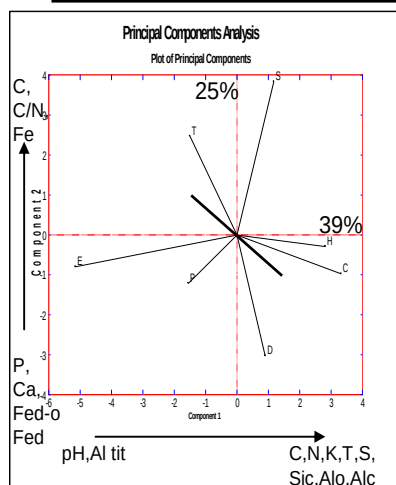


Figure V.9a : Position des essences des blocs 1 et 2 au niveau 1 dans les plans des axes I et II des ACP et effet de la réduction du nombre de variables sur le pourcentage d'explication des axes (les éléments échangeables, Fe, Mg, Ca, K et Altit sont exprimés en taux d'occupation de la CEC).

Réduction du nombre de variables

Bloc 1
Niv. 2



Bloc 2
Niv. 2

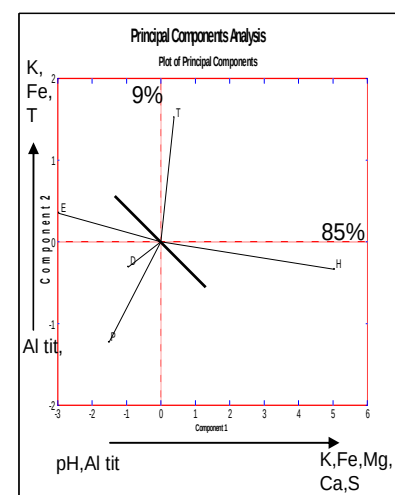
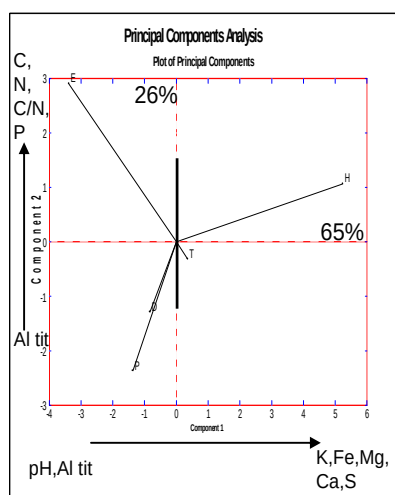
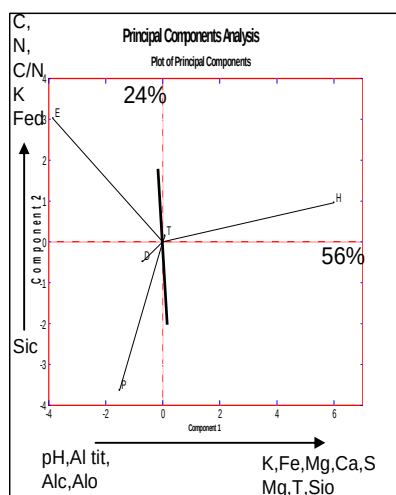


Figure V.9b : Position des essences des blocs 1 et 2 au niveau 1 dans les plans des axes I et II des ACP et effet de la réduction du nombre de variables sur le pourcentage d'explication des axes (les éléments échangeables, Fe, Mg, Ca, K et Altit sont exprimés en taux d'occupation de la CEC).

Réduction du nombre de variables

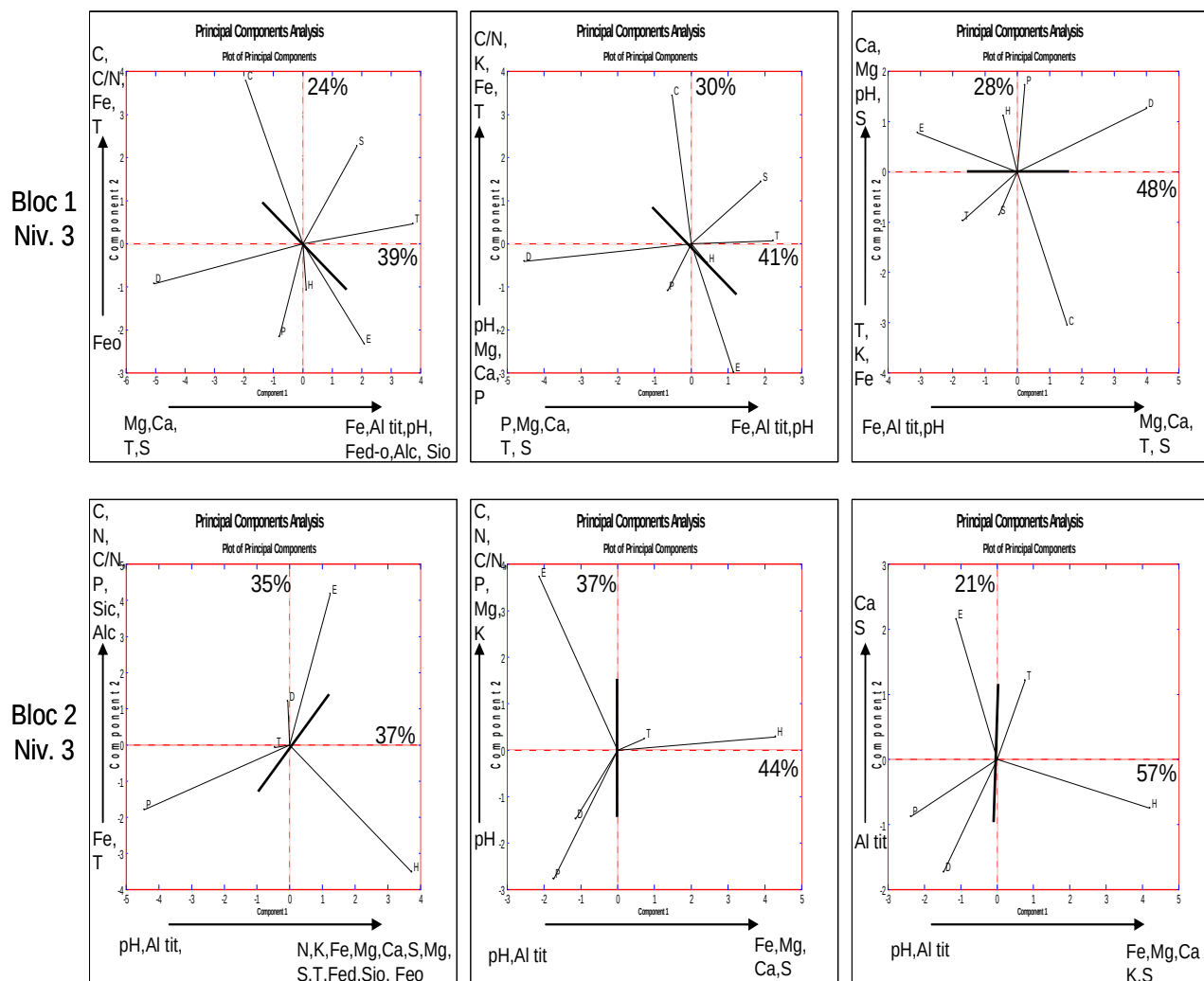


Figure V.9c : Position des essences des blocs 1 et 2 au niveau 1 dans les plans des axes I et II des ACP et effet de la réduction du nombre de variables sur le pourcentage d'explication des axes (les éléments échangeables, Fe, Mg, Ca, K et Altit sont exprimés en taux d'occupation de la CEC).

2.3.1.2 *Eléments libres*

La figure V.10 présente les ACP des éléments libres pour les 2 blocs aux 3 premiers niveaux.

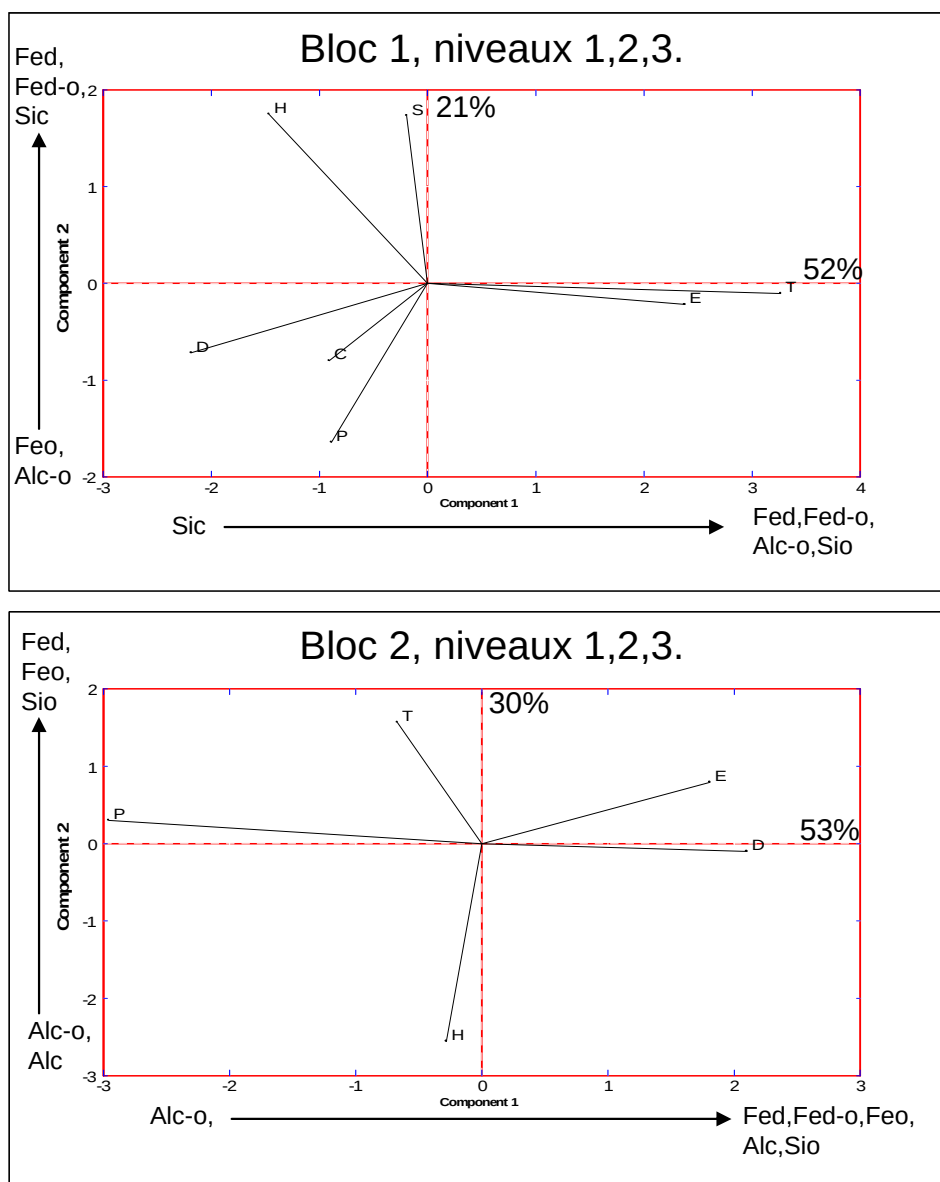


Figure V.10 : Plan des axes I et II des ACP prenant en compte l'ensemble des variables éléments libres pour les blocs 1 et 2 (les éléments noté sans indice sont les éléments échangeables/T ainsi que Al tit).

Au plan de la discrimination entre essence, il n'est pas facile de tirer des enseignements clairs sur les quantités d'éléments libres extraits. Les ACP réalisées par niveau individuel conduisent au même constat. La distribution des essences paraît aléatoire au vu de la signification des composantes. Seul l'épicéa conserve une position régulière d'un bloc à

l'autre avec un positionnement proche de l'axe positivement, auquel contribuent fortement les variables Fe_{d-ech} , Fe_{d-ech} et Si_o .

Les comparaisons multiples de moyennes, montrent que certaines différences sont significatives mais leurs interprétations sur le plan de l'effet des essences ne sont pas évidentes car ces effets ne sont pas analogues dans les deux blocs. Globalement la variabilité est élevée ce qui limite la pertinence de ces variables pour comparer les essences.

Par rapport à la variabilité observée, il est possible de définir le nombre d'échantillons (tableau V.2) pour connaître la moyenne avec une précision donnée, en procédant à un échantillonnage aléatoire (Forêt, 2003) ici appliqué à l'Alo dans le bloc 1 :

$$n = (t^2 \times cv^2) / d^2$$

avec :

n : nombre d'échantillons ; t : t de student ; cv : coefficient de variation ; d = erreur relative

Dans le cas de l'étude de l'effet essence sur la variable Al o, ddl = 27, pour chaque niveau.

Donc le t de Student associé est de 2.052 au seuil de 5 %.

On connaît le coefficient de variation pour chaque niveau.

On se fixe une précision de 10 % puis de 5 %, pour déterminer la moyenne par niveau.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	Niveau 6	Niveau 7
cv	0.29	0.41	0.29	0.15	0.18	0.17	0.19
d ₁	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
d ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
n 10%	35	70	36	9	14	13	16
n 5%	141	280	143	37	55	52	62

Tableau V.2 : Valeurs des paramètres utilisés et estimation du nombre d'échantillons nécessaires (en gras) pour établir une différence significative entre peuplements aux seuil de précision souhaité, ici 5 et 10%.

La taille de l'échantillon est trop faible pour aboutir à une discrimination: un effectif de 16 échantillons semble être le minimum pour mettre en évidence une différence donnée mais la lourdeur des analyses fait que cet objectif est trop ambitieux. Cette conclusion s'applique également aux autres éléments extraits.

2.3.2. Effet des essences sur la garniture cationique et le pH

2.3.2.1 Eléments échangeables

L'analyse de variance montre que les différences proviennent essentiellement des horizons les plus superficiels, traduisant l'effet dominant de la restitution des litières, des processus de décomposition des matières organiques, mais également du prélèvement (localisé dans la zone d'enracinement maximum < 40 cm).

Taux de saturation (tableau V.3)

Bloc 1 :

- Niveau 1 : Les comparaisons multiples de moyenne effectuées sur le taux de saturation montrent que les ACP rendent bien compte du classement des essences par rapport à cette variable sur l'axe 1. Cependant, les discriminations des essences visibles sur cet axe ne sont pas toujours significatives en analyse de variance. Seul le chêne avec des valeurs fortes est significativement différent de l'épicéa. Les feuillus sont dans la fourchette haute de ce classement.
- Niveau 2: Epicéa, pin et Douglas montrent toujours des valeurs plus faibles et le hêtre et le chêne des valeurs élevées significativement différentes.
- Niveau 3: une forte augmentation de ce paramètre est noté pour le Douglas par rapport aux autres essences ce qui explique le déplacement de cette essence le long de l'axe 1 des ACP quand la profondeur augmente.
- Pour les niveaux inférieurs, les différences ne sont pas significatives et le classement aléatoire.

Bloc 2 :

- Niveau 1 et 2 : comme dans le bloc 1, les projections des essences sur l'axe 1 rendent compte du classement des moyennes des essences. Globalement, les résineux possèdent une saturation plus faible de leur complexe d'échange. Pin, épicéa et Douglas ont des valeurs significativement plus faibles.
- Niveau 3 : L'épicéa montre une augmentation de ce paramètre par rapport aux autres essences mais rien n'est significatif.

Effets communs aux 2 blocs :

Des similitudes sont observées entre les 2 blocs, l'épicéa et le pin montrent des valeurs de saturation plus faibles entre 0 et 10 cm de profondeur ainsi que le Douglas dans une moindre mesure. Le chêne, le hêtre et le TSF ont globalement des valeurs plus élevées que les résineux.

		A/T					
		B1			B2		
niv	sp	moy.	t	sp	moy.	t	
1	E	0.886	b	E	0.845	c	
	S	0.868	b	D	0.829	c	
	P	0.866	b	P	0.803	b	
	D	0.827	ab	H	0.742	a	
	T	0.815	ab	T	0.735	a	
	H	0.808	a				
	C	0.783	a				

		S/T					
		B1			B2		
sp	moy.	t	sp	moy.	t		
C	0.214	c	T	0.263	b		
H	0.193	bc	H	0.257	b		
T	0.183	abc	P	0.191	a		
D	0.172	abc	D	0.168	a		
P	0.133	ab	E	0.156	a		
S	0.132	ab					
E	0.115	a					

2	E	0.940	a	P	0.920	b
	P	0.913	ab	E	0.917	b
	S	0.900	ab	D	0.916	b
	T	0.899	ab	T	0.873	a
	D	0.898	ab	H	0.858	a
	C	0.893	a			
	H	0.885	a			

3	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

4	H	0.943	c	P	0.931	c
	S	0.940	c	H	0.919	b
	D	0.938	c	D	0.912	b
	C	0.936	c	T	0.910	b
	P	0.929	bc	E	0.889	a
	E	0.926	b			
	T	0.899	a			

5	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

6	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

7	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

8	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

9	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

10	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

11	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

12	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

13	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

14	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

15	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

16	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

17	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

18	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

19	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

20	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

21	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

22	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

23	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

24	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

25	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

26	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

27	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

28	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

29	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

30	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

31	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

32	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

33	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

34	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

35	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

36	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

37	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

38	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			
	S	0.895	a			

39	T	0.925	b	D	0.914	b
	C	0.924	b	P	0.912	b
	E	0.923	b	H	0.900	a
	H	0.919	b	T	0.897	a
	P	0.917	b	E	0.896	a
	D	0.917	b			

Tableau V.3 : Effet des essences sur AE/T et S/T aux 4 premiers niveaux des profils (classement décroissant des moyennes).

AE/T (tableau V.3)

Comme pour S/T, le classement des moyennes permet d'ordonner les essences de la même manière que leur projection sur l'axe 1 des ACP mais ce paramètre contribue négativement à cet axe (Al tit. a été utilisé dans les ACP mais il représente plus de 90% de l'AE). Les résultats montrent donc logiquement un classement des essences inverse à celui observé pour S/T. Globalement entre 0 et 10 cm, épicéa, pin, Douglas et sapin obtiennent les valeurs les plus fortes dans les 2 blocs.

Alcalino-terreux (tableau V.4)

K : dans les 2 blocs, le potassium est plus fort sous les feuillus et le sapin entre 0 et 10 cm.

Na : les valeurs sont trop faibles pour effectuer des comparaisons et très souvent en deçà de la limite de détection.

Mg : cet élément est peu discriminant et le classement des essences relativement aléatoire. Le sapin présente des concentrations systématiquement faibles et le TSF et le chêne des concentrations élevées au premier niveau.

Ca : cet élément est présent en proportions plus élevées sous le hêtre dans les 2 blocs ainsi que sous chêne. Le sapin montre des teneurs faibles à toutes les profondeurs. Le TSF du bloc 1 présente des faibles teneurs en Ca alors que l'inverse est observé dans le bloc 2. Le pin, l'épicéa et le Douglas ont des teneurs faibles à moyenne aux 2 premiers niveaux.

2.3.2.2 pH des sols (tableau V.5)**Conclusions concordantes entre les 2 blocs et pour les essences seulement représentées dans le bloc1 :**

Aux 7 niveaux, l'épicéa est l'essence qui montre les pH les plus élevés en se plaçant seul ou dans le groupe d'essences présentant les valeurs les plus fortes. Cette tendance est valable pour les pH H₂O et pH KCl.

Le Douglas présente des valeurs de pH dans la moyenne des autres essences pour les niveaux de surface puis les valeurs diminuent le plaçant de manière générale dans le groupe d'essences ayant des pH bas (niveau 4 et plus).

Le chêne se place de manière systématique dans les pH bas à tous niveaux.

Le sapin présente des pH élevés comme pour l'épicéa pour les pH H₂O et se situe dans la moyenne pour les pH KCl.

Le pin est peu discriminé par rapport aux autres essences et se situe globalement dans la moyenne et dans le pH hauts (dans le bloc 2 à partir du niveau 4, les valeurs sont fortement contradictoires entre les 2 pH : le pH H₂O est le plus haut alors que l'inverse est observé pour les pH KCl).

Conclusions non concordantes entre blocs :

Le hêtre montre des pH acides aux 3 premiers niveaux du bloc 2, puis se place de manière aléatoire pour les niveaux suivants. Dans le bloc 1, cette essence est peu discriminée et a globalement des pH plus élevés aux 3 premiers niveaux par rapport aux autres essences. En profondeur le hêtre est dans la moyenne.

Le TSF du bloc 2 présente des valeurs hautes en pH H₂O et aléatoires en pH KCl. Dans le bloc 1, les pH H₂O se situent dans la fourchette basse et les pH KCl dans la fourchette haute (excepté au niveau 1, mais rien n'est significatif).

Niv.	K/T						Mg/T						Ca/T					
	B1			B2			B1			B2			B1			B2		
	sp	moy.	t	sp	moy.	t	sp	moy.	t	sp	moy.	t	sp	moy.	t	sp	moy.	t
1	C	0.046	b	T	0.062	b	C	0.036	b	T	0.046	b	C	0.077	c	H	0.083	b
	T	0.044	b	H	0.053	b	T	0.031	b	H	0.037	b	H	0.072	c	T	0.066	b
	H	0.042	b	P	0.043	a	D	0.028	b	D	0.032	ab	D	0.066	cb	P	0.043	ab
	S	0.040	b	E	0.042	a	E	0.027	b	P	0.030	ab	P	0.036	b	D	0.035	a
	P	0.034	a	D	0.039	a	H	0.026	b	E	0.028	a	T	0.030	b	E	0.020	a
	E	0.033	a				P	0.022	ab				E	0.030	b			
	D	0.033	a				S	0.020	a				S	0.017	a			
2	C	0.041	b	T	0.038	b	D	0.019	b	T	0.0199	b	H	0.027	c	H	0.019	b
	S	0.032	b	H	0.037	b	H	0.018	b	P	0.0181	ab	C	0.022	c	T	0.014	b
	T	0.032	b	D	0.033	ab	E	0.018	b	H	0.0179	ab	D	0.015	b	P	0.013	ab
	H	0.030	b	E	0.032	ab	C	0.017	b	E	0.0178	ab	E	0.013	b	E	0.011	a
	D	0.028	ab	P	0.023	a	T	0.017	b	D	0.0177	a	P	0.011	ab	D	0.009	a
	P	0.027	a				P	0.015	b				T	0.008	a			
	E	0.026	a				S	0.014	b				S	0.007	a			
3	C	0.034	b	D	0.037	b	D	0.018	b	T	0.017	a	P	0.023	b	E	0.013	b
	S	0.030	b	E	0.035	b	P	0.015	b	E	0.015	a	H	0.017	b	T	0.012	b
	T	0.029	b	T	0.033	b	T	0.014	b	H	0.014	a	D	0.014	b	H	0.011	b
	D	0.027	ab	H	0.028	ab	H	0.014	b	D	0.013	a	C	0.013	b	P	0.009	b
	H	0.026	ab	P	0.022	a	E	0.014	b	P	0.013	a	E	0.009	ab	D	0.006	a
	E	0.024	a				S	0.013	ab				S	0.006	a			
	P	0.024	a				C	0.012	a				T	0.004	a			
4	C	0.034	a	E	0.041	b	T	0.015	a	T	0.013	a	T	0.008	a	T	0.010	b
	E	0.029	a	D	0.036	b	P	0.011	a	E	0.013	a	C	0.007	a	E	0.009	b
	D	0.027	a	H	0.025	b	E	0.011	a	D	0.011	a	E	0.007	a	H	0.008	b
	T	0.027	a	T	0.025	ab	D	0.011	a	P	0.009	a	H	0.007	a	D	0.007	b
	P	0.025	a	P	0.020	a	H	0.010	a	H	0.008	a	P	0.005	a	P	0.005	a
	H	0.024	a				S	0.009	a				D	0.004	a			
	S	0.023	a				C	0.008	a				S	0.003	a			

Tableau V.4 : Effet des essences sur la garniture cationique aux 4 premiers niveaux des profils (classement décroissant des moyennes).

niv	pH eau						pH KCl					
	B1			B2			B1			B2		
	sp	moy	t	sp	moy	t	sp	moy	t	sp	moy	t
1	E	4.21	c	T	4.09	b	E	3.45	a	E	3.38	c
	H	4.06	bc	E	4.06	b	P	3.40	a	D	3.31	bc
	S	4.06	bc	P	3.97	ab	D	3.37	a	P	3.22	ab
	D	4.00	ab	H	3.92	a	H	3.31	a	T	3.15	a
	P	3.96	ab	D	3.91	a	S	3.26	a	H	3.11	a
	C	3.87	a				T	3.24	a			
	T	3.83	a				C	3.24	a			
2	E	4.48	c	E	4.36	b	E	3.84	c	E	3.80	c
	S	4.37	bc	T	4.33	b	P	3.78	bc	T	3.73	bc
	P	4.29	abc	D	4.25	b	T	3.75	bc	D	3.71	bc
	H	4.27	abc	P	4.22	b	S	3.65	abc	P	3.60	b
	T	4.23	ab	H	4.06	a	H	3.65	abc	H	3.42	a
	D	4.21	ab				D	3.59	ab			
	C	4.12	a				C	3.52	a			
3	E	4.67	d	P	4.75	b	E	4.09	b	E	4.01	c
	S	4.59	cd	T	4.65	b	T	4.06	b	D	3.97	bc
	H	4.55	bcd	E	4.49	a	P	4.01	b	P	3.87	abc
	P	4.50	abc	D	4.48	a	H	3.99	b	T	3.85	ab
	T	4.49	abc	H	4.44	a	S	3.93	ab	H	3.78	a
	C	4.39	ab				C	3.79	a			
	D	4.37	a				D	3.78	a			
4	E	4.76	d	P	5.01	d	E	4.23	b	E	4.23	c
	S	4.72	d	H	4.91	c	P	4.22	b	H	4.12	b
	H	4.69	cd	T	4.85	b	T	4.19	b	D	4.12	b
	P	4.68	cd	D	4.63	a	H	4.18	b	P	4.09	b
	C	4.63	bc	E	4.63	a	S	4.15	b	T	3.96	a
	T	4.57	ab				C	4.01	a			
	D	4.52	a				D	3.99	a			
5	S	4.30	c	P	5.05	c	P	4.28	c	E	4.34	d
	E	4.30	c	T	4.85	b	E	4.27	c	H	4.20	c
	H	4.24	bc	H	4.84	b	T	4.25	c	T	4.14	b
	P	4.22	b	D	4.65	a	H	4.24	bc	D	4.13	b
	T	4.22	b	E	4.64	a	S	4.22	bc	P	4.10	a
	C	4.21	b				C	4.14	ab			
	D	4.12	a				D	4.07	a			
6	S	4.74	e	P	5.09	d	P	4.27	b	E	4.21	d
	E	4.71	de	T	4.86	c	E	4.25	b	H	4.17	d
	H	4.67	cd	E	4.80	b	T	4.23	b	T	4.16	bc
	P	4.63	bc	D	4.64	a	H	4.23	b	D	4.09	ab
	C	4.59	b	H	4.59	a	S	4.21	b	P	4.08	a
	D	4.50	a				C	4.10	a			
	T	4.49	a				D	4.04	a			
7	S	4.71	d	E	4.87	b	P	4.25	d	T	4.19	c
	E	4.69	cd	T	4.87	b	E	4.22	cd	H	4.13	b
	H	4.67	cd	P	4.83	b	T	4.21	cd	E	4.13	b
	P	4.63	c	D	4.65	a	H	4.21	cd	D	4.09	b
	C	4.55	b	H	4.58	a	S	4.16	bc	P	4.05	a
	D	4.50	ab				C	4.14	b			
	T	4.46	a				D	4.07	a			

Tableau V.5 : Effet des essences sur le pH aux 7 profondeurs (classement décroissant des moyennes, t = test).

2.3.2.3 Carbone, azote et phosphore (tableau V.6)

Bloc 1 : Les feuillus possèdent significativement plus de C et N que les résineux au niveau 1. Aux niveaux 2 et 3, la variabilité fait que rien n'est significatif, mais la tendance montre qu'il y a moins de C sous épicéa et Douglas.

Bloc 2 : le TSF présente des valeurs de C et N plus fortes que les autres essences au niveau 1 ainsi que le hêtre mais de façon non significative. Au niveau 2, l'épicéa montre des teneurs significativement plus faibles que sous les autres essences et le hêtre des teneurs plus fortes mais statistiquement identiques aux autres essences. Au niveau 3, rien n'est significatif.

Le rapport C/N montre dans le bloc 1 des valeurs fortes sous sapin et TSF. Dans le bloc 2, les essences présentant un rapport élevé sont le TSF et l'épicéa. La variabilité fait que peu de comparaisons sont significatives.

Le phosphore présente des valeurs très peu variables entre essences dans les 2 blocs. Les valeurs sont comprises entre 0,1 et 0,2 g kg⁻¹ de terre fine. Si des différences significatives sont mises en évidence, elles se distribuent de manière aléatoire entre les différents peuplements. Aucune décroissance des concentrations de cet élément n'est mise en évidence entre les niveaux 2 et 7 ce qui peut indiquer une conservation du P lors de l'humification et du vieillissement de la matière organique car aucune trace d'apatite n'a été identifiée dans la roche et dans le sol.

Niv.	carbone						azote						phosphore						C/N					
	B1			B2			B1			B2			B1			B2			B1			B2		
	sp	moy	t	sp	moy	t	sp	moy	test	sp	moy	t	sp	moy	test	sp	moy	t	sp	moy	test	sp	moy	t
1	C	76,0	a	T	95.6	b	C	4,2	c	T	5.2	b	C	0.19	b	H	0.23	a	S	20	b	P	19	a
	T	73,7	a	H	86.7	a	H	4,0	bc	H	4.7	a	P	0.18	ab	P	0.22	a	E	19	a	H	18	a
	H	72,6	ab	D	77.5	a	T	3,9	bc	D	4.3	a	D	0.17	ab	E	0.21	a	T	19	a	T	18	a
	S	67,9	ab	P	74.2	a	P	3,5	abc	E	4.2	a	E	0.16	ab	T	0.21	a	D	19	a	D	18	a
	P	64,7	b	E	74.0	a	S	3,3	ab	P	4.0	a	H	0.16	ab	D	0.20	a	P	18	a	E	18	a
	E	58,6	b				E	3,1	a				T	0.16	a				C	18	a			
	D	56,9	b				D	3,0	a				S	0.14	a				H	18	a			
2	S	46,3	a	H	50.4	b	H	2,6	a	T	2.6	a	E	0.14	c	E	0.16	b	S	20	b	H	19	a
	H	46,1	a	T	46.3	b	C	2,4	a	H	2.6	a	P	0.13	bc	H	0.15	ab	T	20	b	E	18	a
	C	45,0	a	P	43.2	b	S	2,3	a	D	2.4	a	D	0.13	abc	D	0.14	a	C	19	a	D	18	a
	P	42,1	a	D	42.8	b	P	2,3	a	E	2.4	a	C	0.12	abc	T	0.14	a	D	18	a	T	18	a
	T	40,2	a	E	36.9	a	E	2,1	a	P	2.1	a	H	0.11	ab	P	0.13	a	P	18	a	P	18	a
	E	38,4	a				D	2,1	a				T	0.11	a				E	18	a			
	D	38,3	a				T	2,1	a				S	0.11	a				H	18	a			
3	C	36.3	a	T	35.4	a	H	1.9	a	E	2.3	a	P	0.13	b	E	0.16	b	S	20	a	E	19	a
	S	35.5	a	H	33.9	a	T	1.9	a	H	1.9	a	D	0.12	b	D	0.13	a	T	20	a	D	18	a
	P	35	a	E	32.1	a	C	1.9	a	D	1.8	a	E	0.12	ab	T	0.12	a	C	19	a	H	18	a
	H	34.2	a	D	31.6	a	D	1.8	a	T	1.8	a	C	0.11	ab	H	0.12	a	E	19	a	P	18	a
	T	32.5	a	P	28.7	a	E	1.7	a	P	1.6	a	S	0.11	ab	P	0.11	a	P	19	a	T	18	a
	D	30.2	a				S	1.7	a				T	0.11	ab				D	18	a			
	E	29.2	a				P	1.6	a				H	0.1	a				H	18	a			
4	C	25.8	a	E	24.2	a	H	1.4	a	E	1.3	a	C	0.13	a	D	0.14	b	S	20	c	E	18	a
	P	25.4	a	T	20.4	a	C	1.4	a	D	1.2	a	P	0.13	a	E	0.14	ab	C	19	bc	T	18	a
	T	24.1	a	D	20.3	a	S	1.3	a	T	1.1	a	D	0.12	a	T	0.11	a	T	19	c	D	17	a
	S	23.7	a	P	18.5	a	E	1.2	a	P	1.1	a	H	0.12	a	H	0.11	a	D	18	a	H	17	a
	H	23.3	a	H	18.4	a	P	1.2	a	H	1.1	a	E	0.11	a	P	0.11	a	E	18	a	P	17	a
	D	21.6	a				D	1.2	a				S	0.1	a				H	18	ab			
	E	20.9	a				T	1.2	a				T	0.1	a				P	18	ab			
5	P	15.5	a	E	14.8	c	C	5.9	a	E	0.9	b	P	0.14	c	E	0.16	b	S	19	b	D	17	b
	D	15.4	a	T	14.7	c	H	1	a	T	0.9	b	E	0.14	bc	D	0.14	a	T	18	a	E	17	b
	C	14.7	a	D	13.8	bc	D	0.9	a	D	0.8	ab	D	0.13	bc	P	0.14	ab	C	17	a	T	17	b
	T	14.5	a	P	11.6	ab	P	0.8	a	P	0.7	a	C	0.12	bc	T	0.13	ab	D	17	a	P	16	ab
	H	14	a	H	10.9	a	T	0.8	a	H	0.7	a	T	0.12	b	H	0.13	a	H	17	a	H	15	a
	S	13.5	a				E	0.8	a				S	0.12	b				P	17	a			
	E	12.5	a				S	0.7	a				H	0.09	a				E	16	a			

Tableau V.6 : effet des essences sur les teneurs en carbone azote et phosphore aux 5 premiers niveaux (classement décroissant des moyennes, t= test).

3 Discussion

3.1 *pH et acidité d'échange*

L'effet des essences sur le pH du sol est maximum dans la première dizaine de centimètres (Augusto *et al.*, 2002; Norden, 1994). Le site de Breuil montre que l'épicéa présente des pH plus élevés que sous feuillus entre 0 et 10 cm de profondeur, ce qui est inhabituel au regard de la littérature. En effet, la grande majorité des études effectuées depuis plus d'un demi-siècle dans des zones géographiques diverses (Europe et Amérique du nord) montrent une acidification forte à moyenne sous cette essence par rapport aux feuillus (Binkley and Valentine, 1991; Bonnefies-Svendsen and Gljems, 1956; Nihlgard, 1971; Nys, 1987; Son and Gower, 1992). Les processus d'acidification du sol par une essence ont 4 origines majeures (Binkley, 1995) : (i) augmentation de la quantité d'anions dans le sol pour une part équilibré par des protons. (ii) augmentation de la quantité d'acides stockés dans le sol (matière organique humifiée). (iii) augmentation du degré de protonation des acides qui peut être à l'origine d'une désaturation. (iv) l'augmentation de la force des acides (pK_a plus bas) qui libèrent ainsi leurs protons plus facilement dans la solution du sol.

Pour l'épicéa, les principales origines de son effet acidifiant rapportées dans la littérature sont les suivantes: plus grande capacité à capter les dépôts atmosphériques potentiellement acides (Fichter *et al.*, 1998 ; Bergkvist et Folkesson, 1995), acidité des litières (pK des acides plus bas et quantité plus importante) (Alriksson and Eriksson, 1998; Nykvist, 1963; Ovington, 1953), quantité de protons plus importante émise suite à l'absorption racinaire d'éléments nutritifs (Matzner and Ulrich, 1983) et en particulier NH_4^+ (Colin-Belgrand *et al.*, 2003). Pour le site de Breuil, ces causes d'acidification ne provoquent pas à priori une baisse du pH qui est plus élevé que sous les autres essences. Cette 'anomalie' peut être expliquée.

Le pH du sol est une fonction directe de la quantité de protons en équilibre entre la phase solide et la solution où il est mesuré (eau déminéralisée ou solution de KCl 1M). Le proton compense en partie les charges négatives de la CEC. Pour une proportion de proton identique (toutes choses égales par ailleurs), un sol ayant une CEC plus importante présentera automatiquement un pH plus bas. Les peuplements d'épicéas du site de Breuil montre une CEC significativement plus faible par rapport aux feuillus avec une moyenne de 8,25 et 6,19 $cmolc\ kg^{-1}$ au niveaux 1 et 2 respectivement (moyenne des 2 blocs).

Les différences avec les feuillus sont significatives à 5% :

- 0,9 cmolc kg⁻¹/hêtre au niveau 1
- 1,7 cmolc kg⁻¹/hêtre au niveau 2
- 1,3 cmolc kg⁻¹/chêne au niveau 1
- 1,5 cmolc kg⁻¹/ chêne au niveau 2
- 0,9 cmolc kg⁻¹/TSF aux niveaux 1 et 2 (ns au niveau 2)

La CEC étant négativement corrélée au pH (figure V.6), donc positivement aux protons en solution, sa réduction entraîne une augmentation du pH. Le proton occupe en moyenne 10% de la CEC sur le site de Breuil toutes essences confondues, se serait donc cette quantité de protons d'un ordre de grandeur inférieur aux différences de CEC listées ci-dessus qui fait la différence de pH sous épicéa. Cette quantité influence significativement les valeurs de pH de la gamme du site de Breuil. Pour les différences de CEC calculées les plus faibles entre épicéas et feuillus (-0,9 cmolc kg⁻¹) correspond une quantité de protons de $1,8 \times 10^{-4}$ mole (en tenant compte du ratio solide / solution pour la mesure du pH) qui, ajoutée dans un litre solution à pH 4, réduit le pH d'environ 0,4 unité (sous l'hypothèse que tous les protons soient échangés, ce qui n'est évidemment pas le cas ; néanmoins, la solution de KCl permet de se rapprocher du déplacement complet). Ces données montrent qu'une CEC plus faible peut être à l'origine d'un pH plus haut et que la force des acides organiques ou leur quantité sous épicéa ne semble pas suffisante pour compenser l'effet de la CEC plus faible.

La mesure du pH dépend donc de la densité de sites chargés négativement et susceptibles d'être compensé par des protons. En conséquence, le pH est un indicateur qui doit être interprété avec précaution dans une comparaison inter peuplements. Les pH hauts mesurés sous épicéas sont d'autant plus inattendus que les pH des humus d'épicéas sont plus acides (Moukoui, 2006) par rapport aux autres essences ce qui correspond avec la littérature.

De la même façon, (Williams *et al.*, 1978) montrent une diminution du pH dans une série de plantation de pins qu'ils attribuent à une augmentation de la CEC plutôt qu'à une désaturation. L'ambiguïté provient du fait que la matière organique est acide (donc elle fournit du proton) et est en même temps source de CEC.

L'acidité d'échange mesurée est significativement plus faible sous épicéas aux 2 premiers niveaux pour les mêmes causes évoquées ci-dessus pour le pH. Pour cette raison les résultats présentés ont tous été normalisés à la CEC. Après avoir fait le rapport des quantités dosées sur

la CEC, l'épicéa se positionne dans les essences ayant une proportion d'acidité d'échange plus forte que les autres essences.

Le classement des essences et leur significativité est le suivant:

AE/T :

B1, niv1 : **E** ≥ **S** ≥ **P** (b) > **D** ≥ **TSF** (ab) > **H** ≥ **C** (a)

B2, niv1: **E** ≥ **D** (c) > **P** (b) > **H** ≥ **TSF** (a)

B1, niv2 : **E** (b) > **P** ≥ **S** ≥ **T** ≥ **D** (ab) > **C** **H** (a)

B2, niv2: **P** ≥ **E** ≥ **D** (b) > **H** ≥ **T** (a)

CEC:

B1, niv1 : **T** (c) > **S** ≥ **C** ≥ **H** (bc) > **D** (abc) > **P** (ab) > **E** (a)

B2, niv1 : **D** ≥ **H** ≥ **T** ≥ **E** ≥ **P** (aucune différences significatives)

B1, niv2 : **C** ≥ **H** (b) > **S** ≥ **T** ≥ **D** ≥ **P** (ab) > **E** (a)

B2, niv2: **H** (b) > **T** ≥ **D** ≥ **P** (ab) > **E** (a)

L'épicéa et, dans une moindre mesure, le pin et le Douglas présentent des taux d'acidité d'échange plus forts et une CEC plus faible que sous feuillus. Les différences plus faibles de CEC et de pH entre feuillus d'une part, et pin et Douglas d'autre part, ne permet d'identifier clairement ce mécanisme sous ces 2 essences.

L'origine de la CEC plus basse mesurée sous épicéa provient en partie des taux de carbone plus faibles (le carbone contrôle 79%, 69% et 65% de la CEC au niveau 1, 2 et 3 respectivement cf § 3.2.) qui sont d'ailleurs en contradiction avec les masses d'humus mesurées (tableau V.7).

Sp.	chêne	hêtre	Douglas	pin	sapin	épicéa	TSF
MS (t/ha)	27,5 a	22,1 a	50,7 bc	38,6 ab	41,6 ab	52,1 bc	66,2 c

Tableau V.7 : Quantité d'humus mesurée sous les peuplements du bloc 1 (Ranger et al., 2004).

Les taux de carbone des horizons organo-minéraux montrent des teneurs significativement plus fortes (ou une tendance) sous feuillus au niveau 1 alors que chêne et hêtre ont des masses d'humus plus faible. Ces différences montrent que la matière organique sous feuillus est mieux incorporée dans les horizons sous jacents que celle sous résineux ce qui explique des teneurs en carbone plus fortes sous feuillus. (Le TSF présente à la fois des quantités d'humus forte et des taux de carbone élevé au niveau 1 ce qui peut être expliqué par l'âge du peuplement et son humus différencié).

La matière organique des horizons organo-minéraux contrôle en partie le pH, la CEC et l'acidité d'échange (figure V.6). Sa quantité (supérieure sous feuillus, tableau V.6) détermine la valeur de ces variables (CEC et AE supérieure sous feuillus) mais qualitativement (AE/T) la matière organique semble plus acide sous épicéa et dans une moindre mesure sous pin et Douglas. Ces conclusions montrent que l'acidité supérieure de la matière organique des résineux rapportée dans de nombreuses publications n'est pas suffisante pour se répercuter sur le pH et l'AE mesurés dans ces peuplements.

3.2 Saturation cationique

Aux niveaux 1 et 2 dans les 2 blocs, S/T peut varier de plus de 50% entre les essences les plus opposées, généralement entre l'épicéa et un feuillu (tableau V.3). Ce chiffre est couramment observé dans les publications comme le montre la figure V.11 ci-dessous.

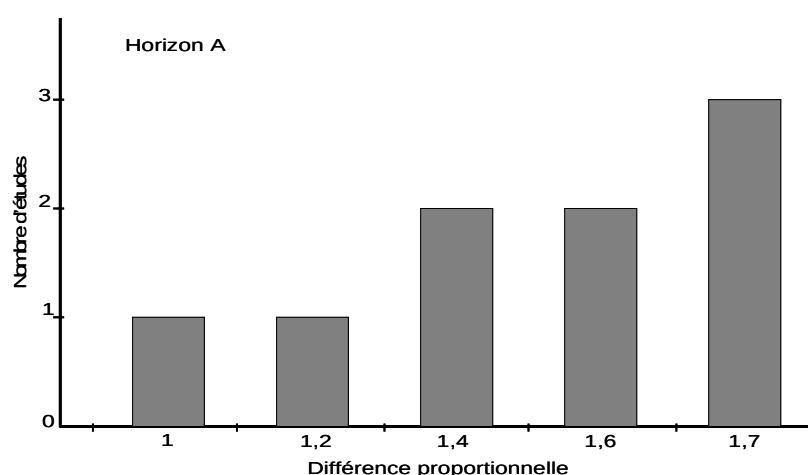


Figure V.11 : Différence proportionnelle du pourcentage de saturation en base recensé dans la littérature entre des essences différentes sur un même site (d'après Binkley et Giardina, 1998).

Au niveau des valeurs, les résineux autre que l'épicéa se distinguent mieux des feuillus dans le bloc 2 que dans le bloc 1. Cette variation peut être liée à la proportion de bases échangeables plus importantes dans le bloc 2 (au niveau 1 et 2) qui accentue les écarts (cf § 3.1.5). Les résineux se distinguent des feuillus dans les 2 blocs par des proportions plus faibles de cations nutritifs mais la variabilité des classements fait qu'il est impossible de les distinguer entre eux mis à part l'épicéa qui est le plus appauvri en cations. Les données quantitatives, non rapportées à la CEC, montrent de la même façon des valeurs plus fortes sous feuillus.

Au niveau des cations nutritifs, il ressort que le sapin est proportionnellement enrichi en potassium et appauvri en calcium et magnésium aux niveaux 1 et 2. Le chêne montre les proportions les plus fortes pour ces 3 éléments au niveau 1. Pour le reste, les résineux montrent des proportions faibles et les feuillus des proportions plus élevées (ce constat est à nuancer pour le magnésium notamment au niveau 2).

Les proportions plus faibles de cations nutritifs sous résineux sont en accord avec des prélèvements plus importants mis en évidence dans la littérature.

3.3 Eléments libres

La distribution dans le profil des éléments extraits par l'oxalate (figure V.4) indique assez clairement qu'une redistribution a lieu à la surface du sol pour Al et Fe traduisant la 'cryptopodzolisation', observée macroscopiquement lors des descriptions des sols de chaque placette. Ces évolutions sont aisément explicables par le caractère dégradé de l'humus sous la forêt native (type dysmoder avec Oh très épais en particulier sous les hêtres du TSF) qui se traduit par un retard à la décomposition et une décomposition libérant des acides organiques qui ne sont pas totalement insolubilisés ou biodégradés dès le contact avec la phase minérale. Le climat humide et froid, la roche mère pauvre, le pH bas de ce milieu organique provoquent la migration de complexes organo-minéraux sur une dizaine de cm. La présence de minéraux altérables et d'argiles contrôlent cette réaction qui ne dépasse pas le stade de cryptopodzolisation. Il ne faut pas négliger les effets du cycle biologique, les litières étant susceptibles d'apporter à la surface du sol des quantités importantes de Si et Al.

Les différences statistiques entre le TSF et les plantations sont limitées et difficilement interprétables. La redistribution des éléments libres sous les plantations, très similaire à celle du TSF natif, est un héritage du peuplement précédent. Ces différences sont très difficiles à interpréter directement d'une part parce que l'échantillonnage est limité (malgré 8 répétitions

dans des placettes) et que la variabilité est relativement forte. Une dynamique voisine de celle prévalant dans le TSF natif devrait s'installer sous les plantations, et des différences devraient traduire la variation des processus en fonction de celles-ci.

3.4 Stocks en éléments échangeables, C, N, P

Les calculs de stocks d'éléments nutritifs échangeables, de carbone, d'azote et de phosphore dépendent de la densité apparente. L'introduction de cette variable fait varier considérablement le classement des essences (les données moyennes des stocks d'élément par essence et par niveau ainsi que leur significativité dans chacun des 2 blocs sont reportées en annexes 3). La figure V.12 est un exemple de variation du classement des essences pour le carbone et le potassium échangeable.

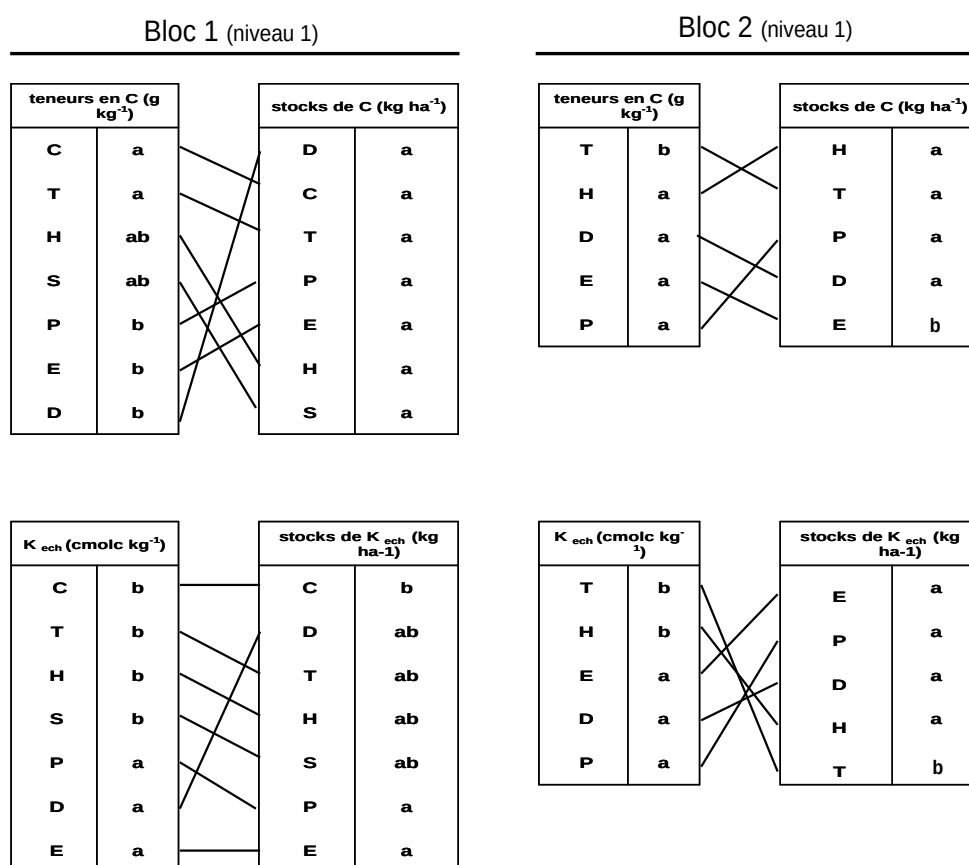


Figure V.12 : Variation de classement des essences lors du passage en stocks, exemple du carbone et du potassium au niveau 1 dans les 2 blocs (les segments noirs indiquent les changements de position).

Les autres éléments et les autres niveaux montrent des changements de position relative des essences aussi importants. Les stocks d'éléments paraissent être des critères moins pertinents

pour l'évaluation de l'effet des essences car ils font intervenir la densité apparente qui est une variable en partie héritée de l'hétérogénéité initiale du sol et peut donc 'masquer' l'effet des essences. Peu de références existent sur l'effet des peuplements sur la masse volumique du sol ce qui limite notre interprétation. Quoiqu'il en soit, la comparaison du classement des essences dans les 2 blocs en fonction des stocks d'éléments ne permet pas de définir des positionnements répétables entre les essences.

Les réserves en K_{ech} sont limitées mais le sol est nettement mieux pourvu qu'en Mg_{ech} et Ca_{ech} , éléments dont les réserves sont très faibles notamment aux niveaux inférieurs à -5 cm de profondeur (annexes 3). Les faibles stocks d'éléments nutritifs assimilables mesurés indiquent que la gestion sylvicole de sites tel que celui de Breuil doit être parcimonieuse pour assurer la durabilité de la production. Les exportations de biomasse ainsi que l'introduction d'essences acidifiantes peuvent à terme provoquer une importante baisse de fertilité chimique du sol et une diminution de la croissance des peuplements.

3.5 Comparaisons des approches de l'étude de l'effet des essences

Les résultats présentés révèlent la difficulté de mettre en évidence un effet essence malgré un site expérimental adapté à cette étude ainsi qu'un nombre de prélèvements importants ($n = 16$). Certains résultats mis en évidence sur un bloc n'ont pas été confirmés par les résultats du second bloc et n'ont donc pas été retenus. La présence de 2 blocs limite les conclusions concordantes et les classements des essences reproductibles par rapport à une variable. Dans ce contexte, l'analyse de la bibliographie sur le sujet laisse des doutes quand à la validité de certaines conclusions étant donné le nombre de répétitions et le choix des parcelles. Certaines études comparatives confondent influence de la végétation avec des différences de sol ou des différences dans l'historique d'utilisation des sols (Binkley, 1995). Le choix des parcelles est donc primordial, par exemple, Madsen et Nornberg (1995) affirment que le degré de podzolisation est influencé par la végétation selon le classement suivant : *Quercus robur* < *Calluna vulgaris* < *Picea sitchensis* mais seul un profil a été étudié sous chaque peuplement avec des distances de 600 mètres entre l'épicéa et le chêne. D'autres études comparent des essences sur des sols différents comme Fahy et Gormally (1998) avec un peuplement d'épicéas sur un sol acide ($pH = 4,6$, épaisseur du sol = 1,5m) et un peuplement de feuillus sur sol neutre ($pH = 6,1$, épaisseur du sol = 0,4m). Mais la plupart des études comparatives sont localisées sur un même sol sans prendre en compte la variabilité du site, Duchaufour et

Bonneau (1961) comparent une chênaie avec une douglassaie avec 2 profils par peuplement. De la même manière, Cornu et al., (2008) attribuent à une hêtraie une accentuation de la podzolisation comparativement à une prairie. Dans ce cas, seule la prise en compte d'un nombre important de ces études permet de tirer des tendances relativement robustes (Augusto *et al.*, 2002).

4 Conclusion

Les différences de propriétés de la terre fine qui ont été mises en évidence entre les 2 blocs n'ont pas permis une analyse globale de l'effet des essences sur l'ensemble du site. Ces variations sont imputables aux deux faciès de granite présents sur le site (et dans une moindre mesure au mode de traitement des rémanents). En effet, la granulométrie, plus sableuse dans le bloc 1 correspond au granite à gros grains alors que celle du bloc 2, de texture plus fine, correspond au granite à grains moyens. Chaque faciès est présent dans un bloc et les mélanges sont très faibles (cf chapitre IV). Si leur composition chimique est quasiment identique, leur mode d'arénisation et leur granulométrie sont à l'origine, au moins partiellement, des variations chimiques observées sur la terre fine des 2 blocs.

Concernant l'effet des essences, la convergence des résultats obtenus dans chacun des 2 blocs laisse espérer une bonne validité des conclusions relatives à chaque espèce. En effet, l'analyse de 2 blocs et le nombre de répétitions élevé dans chaque peuplement permettent à cette expérimentation d'avoir la base de données la plus fournie sur un même site comparativement aux autres études. Les résultats montrent que l'épicéa, le pin et le Douglas, des 2 blocs, se distinguent par une proportion d'acidité d'échange plus forte que sous feuillus, ce qui est conforme aux données de la littérature. Les différences de taux de saturation en 'bases' échangeables entre résineux et feuillus atteignent des niveaux couramment décrits.

Les variations de pH entre essences sont assez inhabituelles avec des valeurs non discriminantes où plus fortes sous les résineux et particulièrement sous épicéa. Seul le Douglas se distingue par des pH plus bas mais uniquement pour les horizons profonds. Nous avons vu que les valeurs du pH dépendent de la CEC via l'incorporation de MO et que les peuplements ayant une proportion d'acidité d'échange plus élevée ne sont pas discriminés par des pH plus bas. Le pH est un indicateur à étudier avec précaution pour rendre compte de phénomènes qualitatifs sur l'effet des essences.

Les éléments libres de la terre fine ne présentent pas de variations qui puissent être reliées logiquement entre les peuplements des 2 blocs ce qui limite les conclusions de l'effet des essences sur ces variables.

Si l'âge des plantations est relativement peu avancé (28 années), un effet significatif est mesurable sur les propriétés de la terre fine bien que certains processus puissent réduire les écarts entre peuplements, tel que 'l'effet tampon' de la phase solide vis-à-vis des protons. Il en va de même pour les concentrations en cations nutritifs adsorbés sur la CEC dont la concentration est la résultante d'une dynamique entre 'sources et puits' comme les restitutions et le prélèvement qui sont très variables entre essences. Ainsi, une forte restitution sous un peuplement peut être masquée par un prélèvement important. L'analyse des solutions du sol effectuées dans la thèse de Jaffrain, (2006), rend mieux compte de ces dynamiques et des écarts plus importants entre les peuplements sont mis en évidence. En tout état de cause, un suivi diachronique du site de Breuil s'avère nécessaire pour mesurer les divergences entre peuplements qui risquent de s'accroître avec le temps.

Chapitre 6

Effet des essences sur l'altération des minéraux du sol

1 Introduction

La cryptopodzolisation de surface et la forte acidité d'échange font du sol de Breuil un site à équilibre précaire, sensible aux dégradations et particulièrement à l'acidification (cf. chapitre IV et V). L'étude minéralogique des phases les moins stables peut être un indicateur révélateur de l'évolution des sols entre les différents peuplements de substitution.

Peu de références existent traitant de l'effet des essences sur l'altération des minéraux du sol. Les publications sur le sujet montrent que les évolutions mises en évidence sont variables et dépendent des caractéristiques du sol et du cortège minéralogique présent. Dans les sols sensibles à faible pouvoir tampon, le mécanisme de dissolution peut conduire jusqu'à la disparition de certaines phases telles que la chlorite et l'amphibole (Nordborg and Olsson, 1999; Sohet *et al.*, 1988) ou encore les hydroxydes de fer et d'aluminium en milieu complexant (Bloomfield, 1953). La transformation des minéraux est elle aussi influencée par les peuplements : l'accentuation de la transformation des vermiculites en smectite en est un exemple (Nordborg et Olsson, 1999). D'autres études plus intégratives permettent de calculer un flux d'altération global au niveau du profil. Cependant, cette variable est difficile à estimer (Kolka *et al.*, 1996). Ce sont des méthodes indirectes qui s'appuient sur certaines hypothèses : la méthode des bilans entrées-sorties (Lelong *et al.*, 1990 ; Bergkvist et Folkesson, 1995 ; Fichter *et al.*, 1998) suppose que l'écosystème est à l'équilibre et que le flux d'altération = (exportation + drainage) - apport atmosphériques. La méthode du bilan isoéléments ou du bilan-iso quartz (Nys, 1987) suppose un certain nombre d'hypothèses fortes comme le caractère monogénétique du profil de sol et la parfaite conservation de l'horizon C de référence, ce qui n'est jamais vérifiée. Une autre approche utilise les isotopes du strontium pour estimer le flux d'altération du Ca (Dijkstra and Smits, 2002). Les principaux résultats montrent que l'épicéa favorise l'altération des minéraux du sol par rapport au hêtre et aux feuillus en général. L'ordre de grandeur est variable selon l'auteur et l'élément considéré : entre 0 et 5 fois plus sous le résineux par rapport au feuillu, mais généralement 2 à 3 fois plus. Ces méthodes répondent à un autre objectif et si elles quantifient des flux d'altération de manière globale elles ne permettent pas de définir précisément les modalités de l'altération et leurs impacts sur les minéraux des sols. Afin de le préciser, cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'évolution de la minéralogie des argiles et des limons fins induite par les peuplements forestiers. Ces fractions sont celles qui détiennent la plus grande surface

développée. Ce sont donc elles qui, potentiellement, sont à même d'intégrer le plus rapidement les modifications environnementales via celles des solutions de sol.

Les travaux réalisés par ailleurs sur les solutions de sol montrent que le Douglas et le pin laricio du site de Breuil induisent une lixiviation conjointe de nitrates et d'aluminium et de cations alcalins et alcalino terreux dans les solutions libres, supérieure aux autres essences (Jaffrain, 2006). L'origine en est le découplage entre production et consommation de nitrates qui se traduit par un excès de protons. D'autres essences qui ne stimulent pas la nitrification (par exemple le TsF), produisent un DOC aux propriétés complexantes qui induit le transfert en solution d'Al et de Fe, indices du caractère actuel de la cryptopodzolisation (Jaffrain, 2006).

La différence entre Al en solution des horizons organominéraux - Al litière est positive ce qui montre qu'une part de l'Al lixivié provient de la dissolution de phases minérales des horizons du sol, avec cependant une participation significative du recyclage biologique pour cet élément. La neutralisation des protons est contrôlée par de l'échange d'ion et par la dissolution de phases minérales porteuses d'aluminium (amorphes, oxy-hydroxydes et silicates alumineux). La question qui se pose alors est de savoir si une essence peut, en 28 ans, influencer la composition et/ou les propriétés du cortège minéralogique des fractions fines. L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier les phases minérales sources d'aluminium ainsi que les conséquences de leur dissolution en fonction des essences.

2 Résultats

Les phases minérales de la fraction argileuse sont identiques quel que soient le bloc et l'essence. L'identification des minéraux composant cette fraction étant préalablement réalisée dans l'étude du profil de référence du TSF bloc 1 (chapitre IV), seul un résumé est présenté dans ce chapitre.

Les variations minéralogiques inter bloc ainsi que la variabilité des répétitions intra peuplement sont présentées dans les paragraphes ci-dessous.

2.1 Cortège minéralogique et variation avec la profondeur

Les diffractogrammes de rayons X des argiles permettent d'identifier les réflexions de certains minéraux primaires notamment le quartz, la chlorite et le mica (dénommé illite dans la suite du texte) (cf chapitre IV).

Les minéraux secondaires sont représentés par la kaolinite, la gibbsite ainsi que par un certain nombre de phases diffractant à 1,4 nm. Les tests de comportement spécifique ont permis d'identifier pour la réflexion à 1,4 nm, la chlorite, des feuillets vermiculitiques, et smectitiques ainsi que des phases hydroxyalumineuses vermiculitiques et smectitiques. Un interstratifié complexe forme un pic entre 7 et $8^\circ 2\theta$ avec un dôme à 1,240 nm comportant des feuillets micacés, vermiculitiques et smectitiques hydroxylés et non hydroxylés.

Les argiles fines [de dimension comprise entre 0 et 0,1 μm] comportent les mêmes minéraux que les argiles globales avec, d'une manière générale, des intensités plus faibles traduisant une moindre cristallinité. Le quartz et la gibbsite y sont moins abondants. La réflexion à 0,715 nm de la kaolinite présente un épaulement fortement marqué vers les petits angles. Le ratio des intensités des pics 1,4/0,715 nm et 1,4/1,0 nm est significativement plus important pour les argiles $<0,1 \mu\text{m}$ que pour les argiles globales, ce qui signifie une moindre abondance de la kaolinite et de l'illite par rapport aux phyllosilicates expansibles. L'intensité du pic de l'illite est très faible.

D'après les résultats de DRX, le ratio des intensités des raies à 1,4 et 1,0 nm des argiles globales augmente avec la profondeur passant de 0,77 à 1,35 pour les niveaux 0-5 et 10 et 15 cm respectivement (figure V1.1). Pour les argiles $<0,1 \mu\text{m}$, quelle que soit la profondeur, le ratio des intensités des raies à 1,4/1,0 est toujours supérieur à 2.

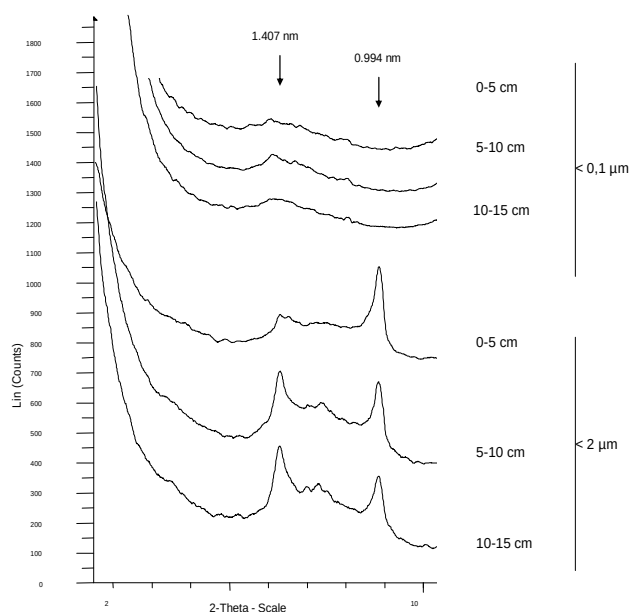


Figure VI.1 : Comparaison de diffractogrammes de dépôts orientés d'argiles $< 2\mu\text{m}$ et $< 0,1\mu\text{m}$ saturées Ca (T : 20°C ; HR : 50%).

Ce comportement traduit une évolution plus poussée de l'illite vers des minéraux 2/1 expansibles dans cette fraction.

L'expansion observée suite à la solvatisation EG, avant ou après extraction tamura, est moins marquée en profondeur pour les argiles globales alors qu'il reste de même intensité pour les argiles $< 0,1\mu\text{m}$ aux 3 niveaux (chapitre IV figures 27 et 29).

2.2 Variation de la mesure par DRX

Afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure par DRX, le même dépôt orienté (pour 2 échantillons) a été analysé 5 fois dans les mêmes conditions : saturation Ca et saturation Ca plus solvatisation EG (T : 20°C ; HR : 50%, domaine angulaire : 0 à $20^\circ 2\theta$). Ces analyses successives permettent de définir l'incertitude de mesure qui est équivalente quelle que soit la réflexion et les traitements considérés et atteint $\pm 0,003\text{ nm}$. L'intensité, quant à elle varie $\pm 5\%$ au maximum.

Dans le cas où plusieurs dépôts orientés sont fabriqués à partir du même échantillon, l'incertitude dans la position des réflexions reste la même que celle évoquée ci-dessus. Par contre, la variation de l'intensité, peut atteindre $\pm 25\%$, ce qui est dû au fait que la quantité de matière n'a pas été contrôlée lors de la réalisation des lames. Bien que l'intensité soit variable

entre les différents dépôts préparés, les ratios des intensités des réflexions (calculés sur les pics à 1,0 et 0,715 nm) restent identiques.

La reproductibilité de la mesure est donc satisfaisante au niveau de la position des réflexions et permet, qualitativement, une comparaison relativement fine des différents échantillons.

2.3 Variations intra peuplement

La variabilité spatiale intra peuplement est un facteur clef dont l'évaluation est requise pour les comparaisons inter-peuplements. Pour ce faire, toutes les répétitions d'une même essence et d'une même profondeur ont été comparées. En plus de la superposition des diffractogrammes qui permet la vérification de la présence de chaque phase, les rapports d'intensité entre les réflexions à 1,4, 1,0 et 0,7 nm ont été établis pour chaque échantillon saturé Ca. Ces données permettent une quantification relative des différentes phases et une comparaison des répétitions. Les rapports d'intensités des réflexions entre les 4 fosses d'un même peuplement sont peu variables comme le montre les barres d'erreurs de la figure VI.2.

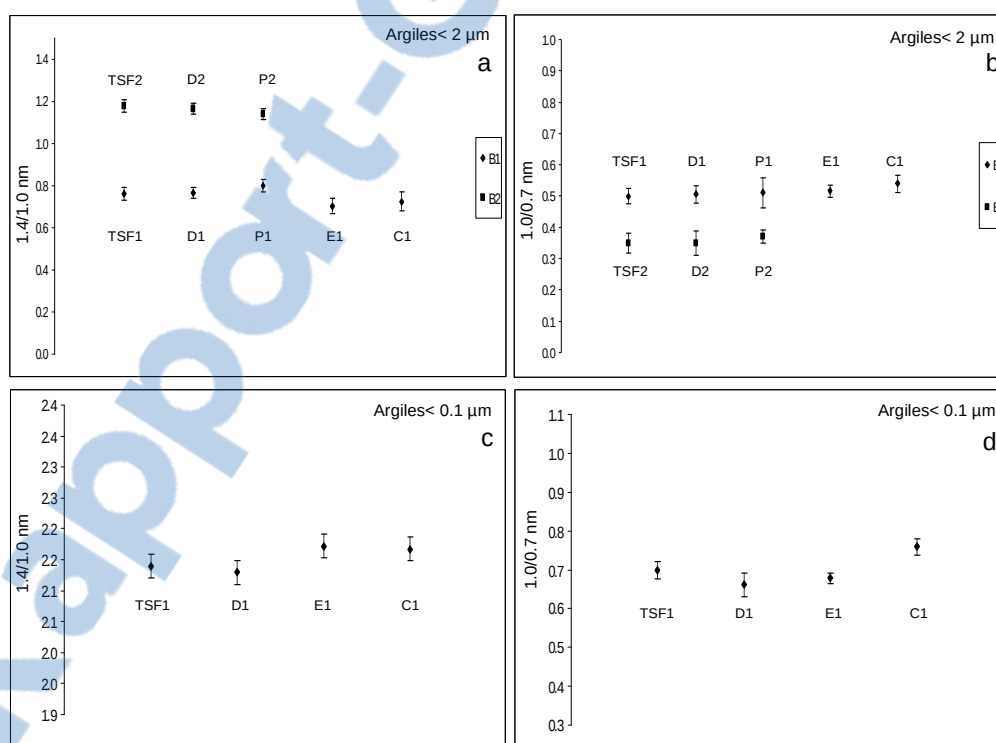


Figure VI.2 : Ratios des intensités des réflexions à 1,4-1,0 nm et 1,0-0,715 nm des différents peuplements entre 0 et 5 cm de profondeur. Les graphiques a et b représentent les argiles < 2µm, et les graphiques c et d les argiles < 0,1 µm.

La figure VI.3 a et b présente les diffractogrammes des répétitions des peuplements de référence (TSF) du bloc 1 et 2 aux 3 profondeurs et la figure VI.4 a et b les répétitions des différents peuplements du bloc 1 et 2 à 10-15 cm de profondeur. Les superpositions des diffractogrammes bruts (sans soustraction du fond continu) révèlent une grande homogénéité intra peuplement.

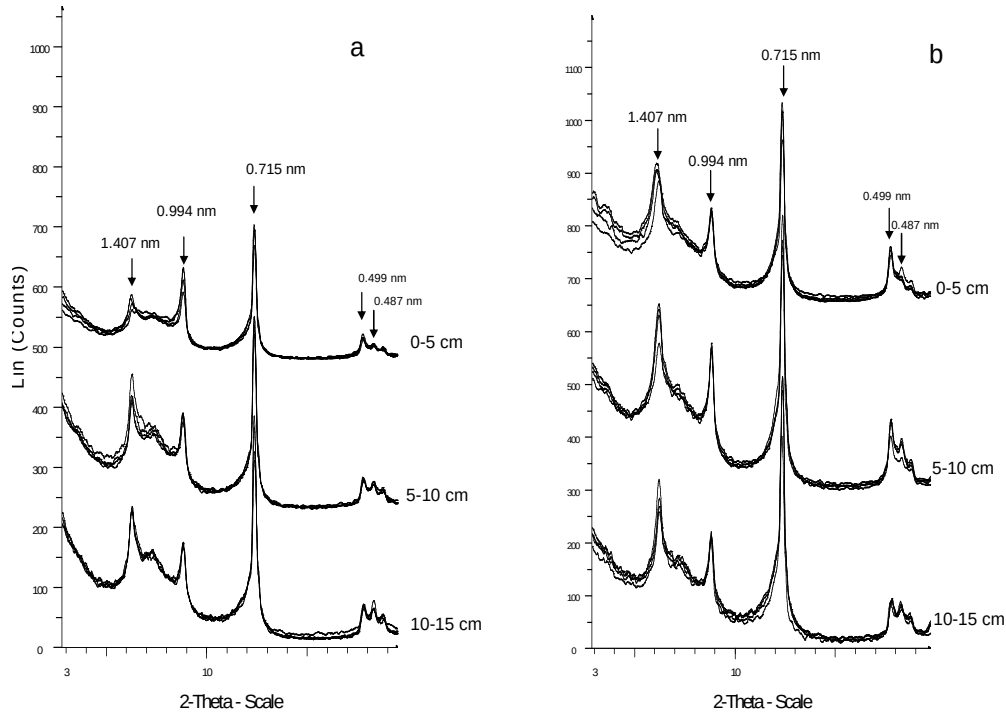


Figure VI.3 : Diffractogrammes d'argiles des 4 répétitions du peuplements de TsF bloc 1 (a) et bloc 2 (b), (dépôts orientés ; saturation Ca ; T : 20°C ; HR : 50%).

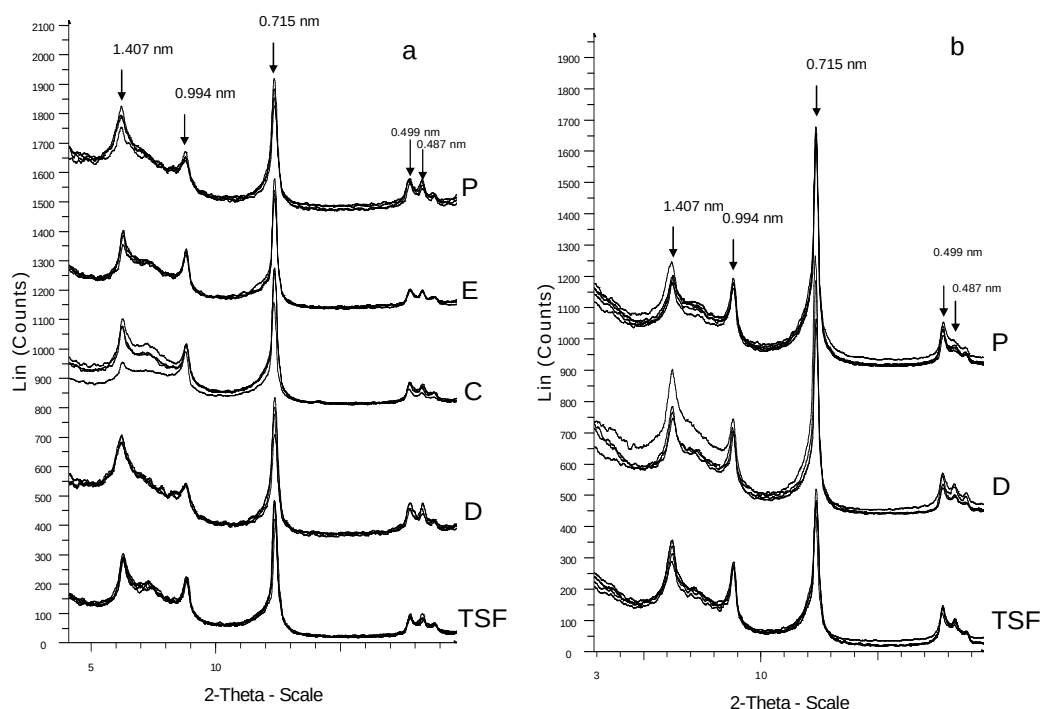


Figure VI.4 : Diffractogrammes d'argiles des différents peuplements du bloc 1 (a) et du bloc 2 (b) à 15 cm de profondeur, (dépôts orientés ; saturation Ca ; T : 20°C ; HR : 50%).

L'homogénéité de l'expansibilité des feuillets smectitiques a été évaluée avant et après extraction tamura et solvatisation EG pour chaque répétition. Suite à la solvatisation EG, le déplacement de la réflexion à 1,4 nm vers les petits angles ne forme pas de pic distinct. Pour cette raison, les répétitions ont été comparées par superposition de diffractogrammes sans mesure d'intensité (figure VI.5 a et b).

Une variation notable a été mise en évidence pour un des profils sous Douglas du bloc 1, qui présente une expansion plus marquée des feuillets après solvatisation EG (figure VI.5 b). Ce profil n'a donc pas été retenu dans les comparaisons entre essences.

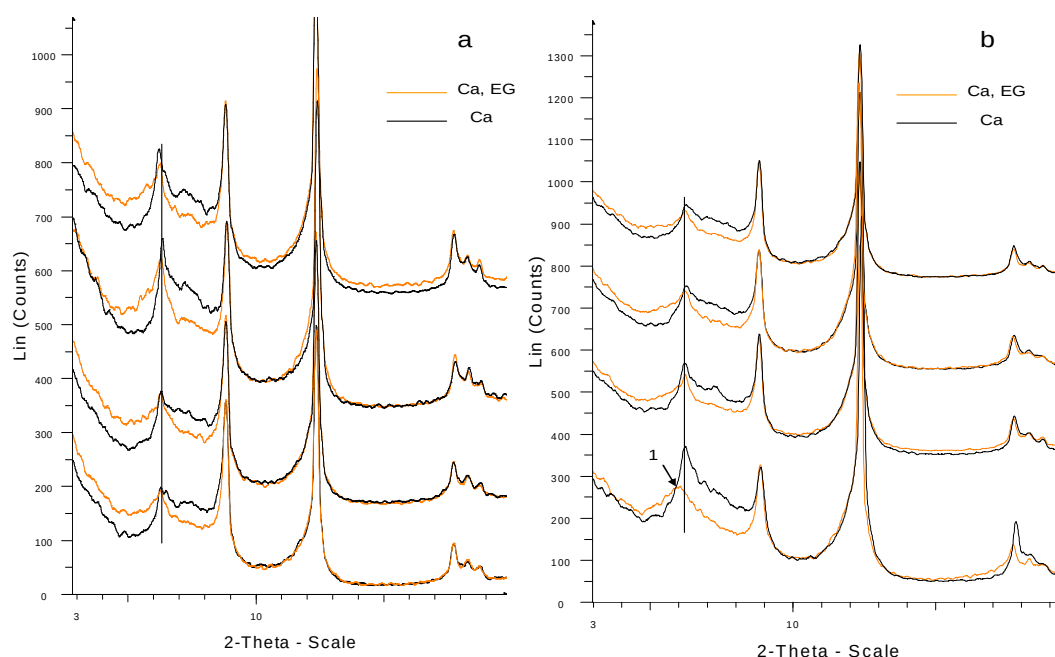


Figure VI.5 : Diffractogrammes des argiles du niveau 0-5 cm du TSF (a) et du Douglas (b) dans le bloc 1 après saturation Ca et solvation EG (T : 20°C ; HR : 50%). La notation (1) indique qu'un échantillon sous Douglas gonfle plus que les autres répétitions.

2.4 Variation inter-bloc

2.4.1. Minéralogie

L'étude du comportement des argiles par DRX montre une différenciation nette des 2 blocs, valable pour chaque couple d'essence. Suite à la solvation EG des argiles de l'horizon 0-5 cm, les échantillons du bloc 2 présentent une expansion plus prononcée pour tous les peuplements. La figure VI.6 montre ces variations pour le Douglas et le TSF de chaque bloc. Pour les niveaux inférieurs aucune variation de gonflement n'est visible entre les blocs par simple solvation EG.

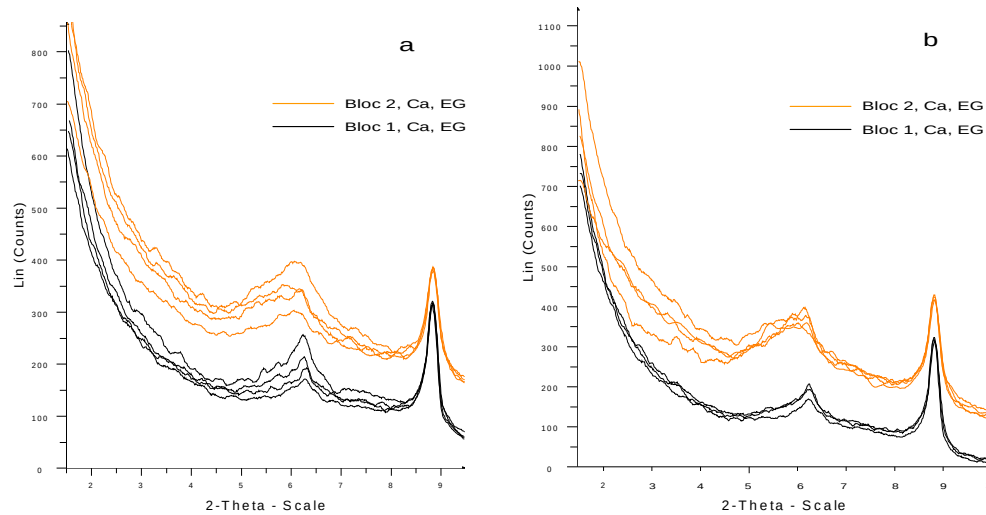


Figure VI.6 : Diffractogrammes d'argiles du niveau 0-5 cm du TSF (a) et du Douglas (b) dans les bloc 1 et 2 après saturation Ca et solvation EG (T : 20°C ; HR : 50%).

Après l'extraction tamura les gonflements deviennent équivalents entre les 2 blocs pour les échantillons issus du niveau 0 et -5 cm (figure VI.7). Inversement, pour les profondeurs 5-10 et 10-15 cm, l'extraction tamura conduit à une expansion supérieure des échantillons du bloc 2 (figure VI.7).

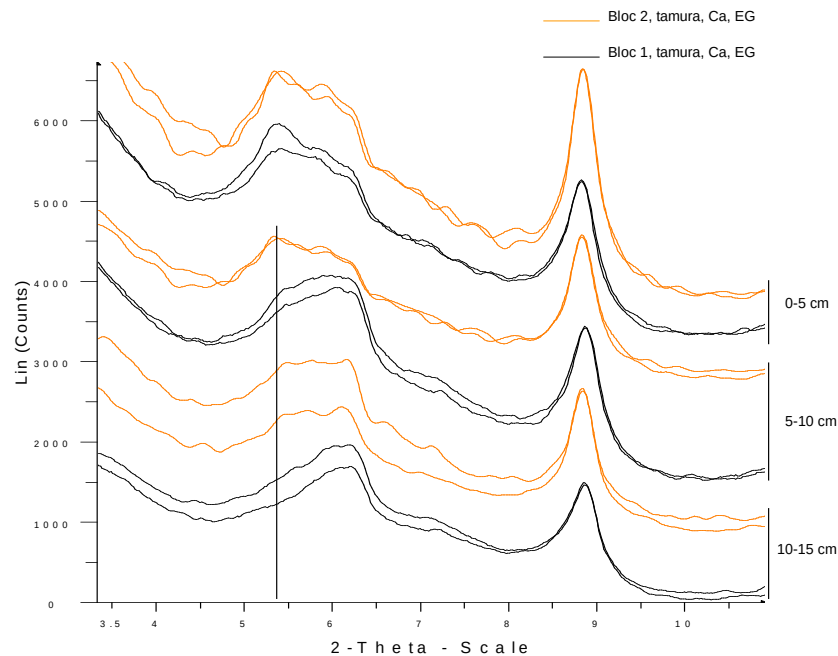


Figure VI.7 : Diffractogrammes d'argiles du TSF bloc 1 et 2 suite à l'extraction tamura, saturation Ca et solvation EG (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

Une autre variation majeure inter-bloc concerne les ratios des intensités des pics à 1,4 et 1,0 nm qui sont significativement plus élevés dans le bloc 2 (figure VI.2) pour toutes les essences, tendant à indiquer une proportion plus forte de phases diffractant à 1,4 nm. Cette variation n'est plus significative après extraction tamura et solvation EG. Les niveaux inférieurs du sol ne présentent plus cette variation de ratios qui sont équivalents entre les 2 blocs (figure VI.3 et 4).

Le ratio des intensités des réflexions à 1,0/0,715 nm est lui aussi plus élevé dans le bloc 2 (figure VI.2 b).

2.4.2. Extractions sélectives

Les extractions sélectives permettent de distinguer les 2 blocs du site expérimental. Les teneurs en Al, Fe et Si extraites sont significativement moins importantes dans le bloc 2 par rapport au bloc 1 (figure VI.8 a, b, c). A l'inverse les teneurs en Mg extrait qui est un critère de déstabilisation des phyllosilicates, sont plus élevées dans le bloc 2 (figure VI.8 d). Des résultats identiques sont obtenus lorsque les essences sont comparées par couple.

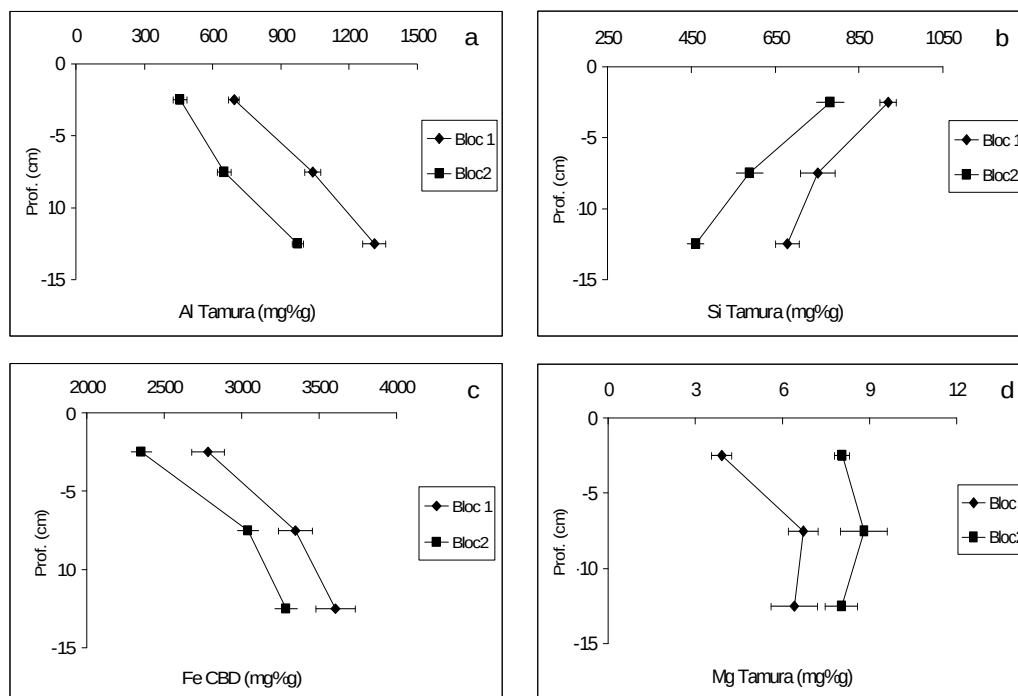


Figure VI.8 : Moyennes des extractions sélectives dans chaque bloc.

2.5 *Effet des essences sur la minéralogie*

Considérant la variabilité inter-bloc du dispositif et l'homogénéité intra bloc, les résultats acquis sous les peuplements de substitution sont comparés au peuplement de référence par bloc respectif. Nous discuterons ensuite des plus petites variations attribuables aux essences par comparaison des deux blocs.

2.5.1. DRX

2.5.1.1 *Argiles <2 μ m*

Feuillets smectitiques

Les résultats de diffraction sur les argiles montrent une grande homogénéité entre les peuplements d'un même bloc. Globalement, les rapports d'intensités des réflexions ne présentent pas de variations majeures sur les échantillons saturés Ca (figure VI.2). Suite à la solvataion EG, aucune variation d'intensité de gonflement n'apparaît entre les essences (figure VI.9) (mis à part pour un profil du Douglas 1 qui a été écarté des comparaisons).

Dans le bloc 1, après extraction tamura et solvataion EG, les argiles du Douglas et du pin présentent une expansion des feuillets plus marquée que le groupe constitué du TSF de référence, du chêne et de l'épicéa. Ces différences sont plus marquées aux profondeurs 5-10 et 10-15 cm qu'en surface (figure VI.10a, 11a, 12a). Les échantillons du bloc 2 présentent les mêmes variations relatives entre le TSF d'une part et le Douglas et le pin d'autre part (figure VI.10b, 11b, 12b). Un profil sous pin et un sous Douglas du bloc 2 ne montrent pas d'expansion supérieure à celles du peuplement feuillu de référence alors que les 4 profils du Douglas et du pin dans le bloc 1 présentent tous des gonflements supérieurs à ceux de la référence TSF.

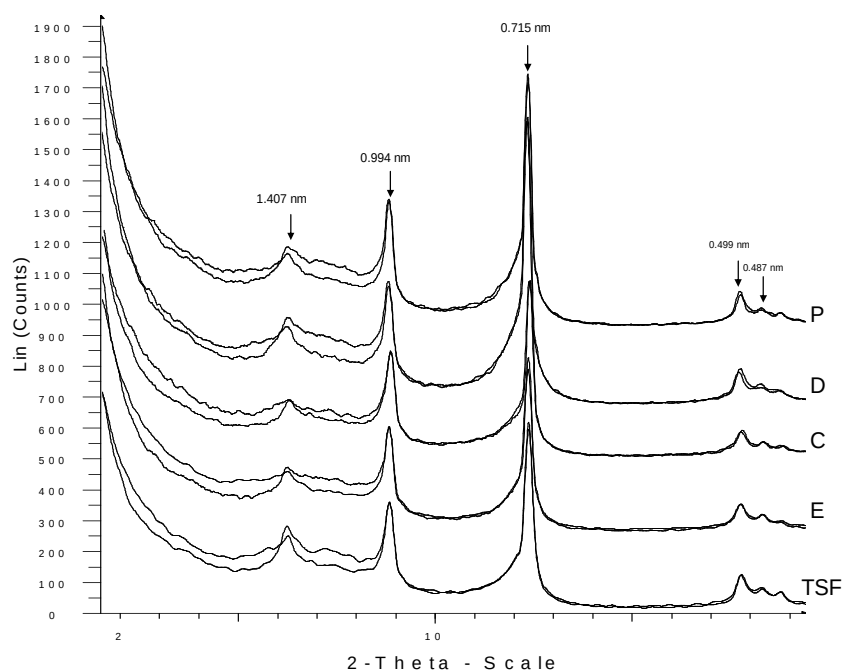


Figure VI.9 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons de surface des peuplements du bloc 1 après saturation Ca et solvation EG (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

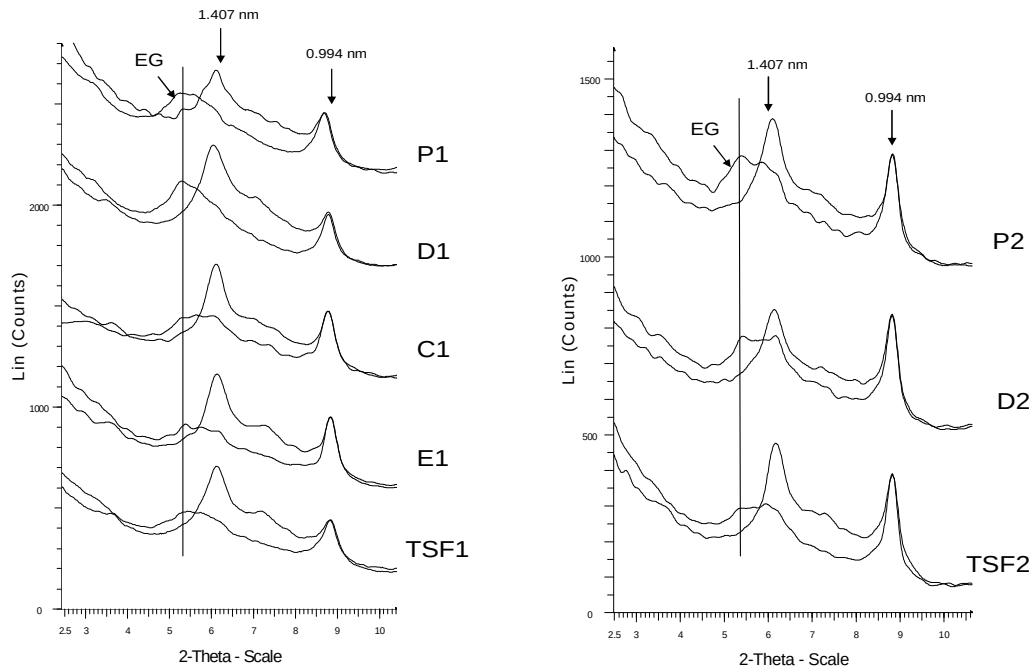


Figure VI.10 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons de surface des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

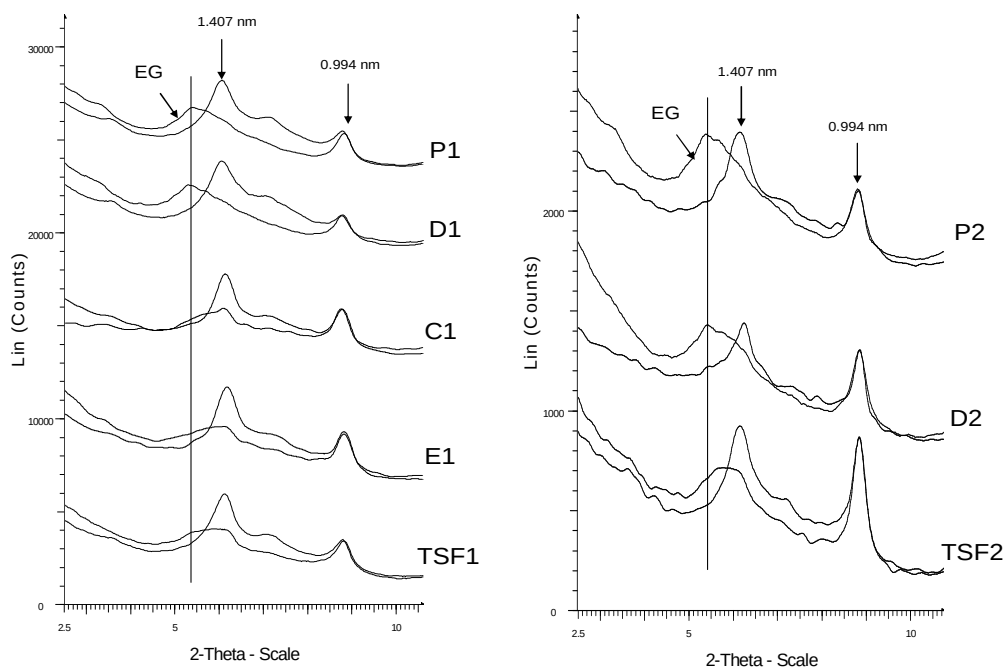


Figure VI.11 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons à 5-10 cm de profondeur des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

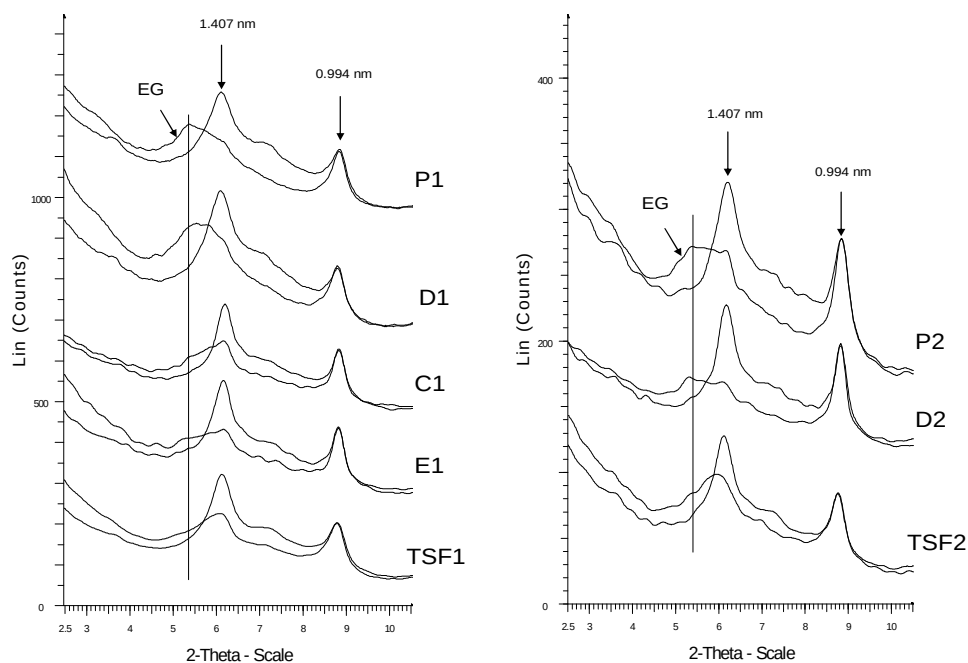


Figure VI.12 : Diffractogrammes d'argiles des échantillons à 10-15 cm de profondeur des peuplements du bloc 1 et 2 après extraction tamura, saturation Ca et solvation EG (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

Chlorite

Tous les peuplements sauf celui du Douglas bloc 1 présentent la réflexion de la chlorite, identifiée après chauffage de dépôts orientés à 550°C (figure VI.13). Toutes les autres réflexions sont par ailleurs présentes sous le peuplement du Douglas 1.

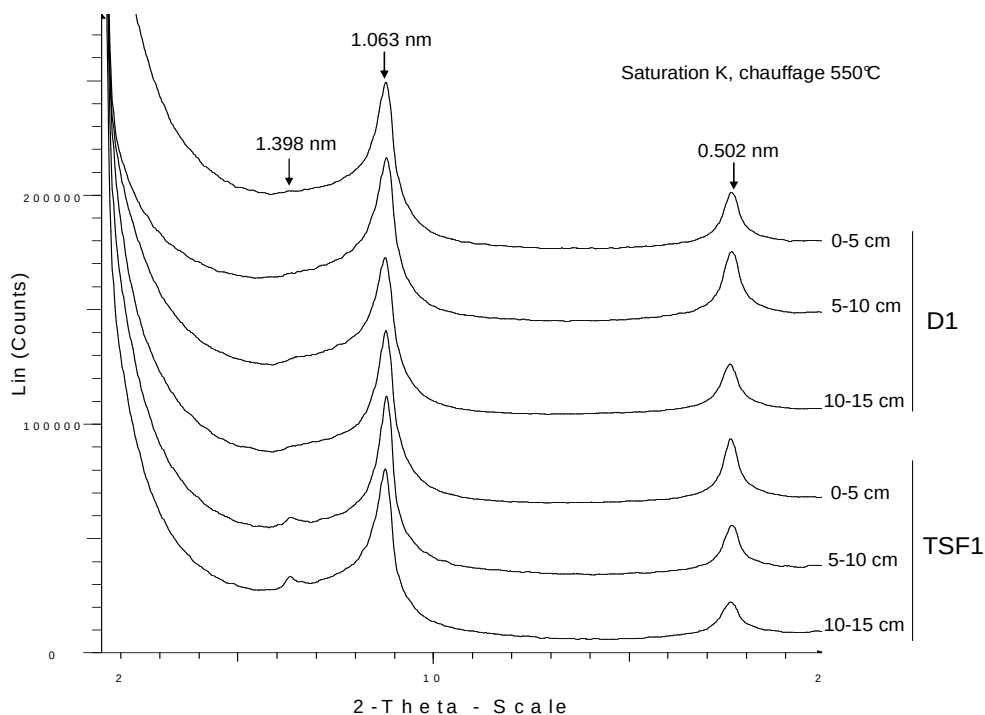


Figure VI.13 : Comparaison des échantillons des peuplements de Douglas et de TSF du bloc 1 après chauffage à 550°C (dépôts orientés ; T : 20°C ; HR : 50%).

2.5.1.2 Argiles < 0,1 μm

Les argiles fines étudiées dans le bloc 1 sous TSF, Douglas, épicéa et Chêne, montrent clairement les mêmes évolutions que les argiles globales. Pour cette raison, les diffractogrammes ne sont pas présentés. De la même façon que pour la fraction 0- 2 μm , seul le Douglas se distingue du TSF, du chêne et de l'épicéa, les argiles fines du pin n'ayant pas été séparées.

A 0-5 cm, les 4 diffractogrammes du Douglas présentent une expansion vers 1,7 nm légèrement plus marquée que pour les autres essences. Aux niveaux 5-10 et 10-15 cm, et après traitement EG, le douglas présente également cette expansion plus marquée.

2.5.2. Extractions sélectives

Les quantités d' Al_c des échantillons du Bloc 1 permettent une discrimination de l'effet des essences aux niveaux 5-10 et 10-15 cm avec des valeurs significativement plus basses pour le Douglas et le pin (figure VI.14). En surface, les quantités d'Al extrait sont identiques. Le bloc 2 quant à lui, présente des valeurs qui conduisent à une discrimination moins évidente de l'effet des essences, bien que la tendance soit semblable à celle observée dans le bloc 1. En surface, les échantillons ont un comportement identique, puis au niveau 5-10 cm la tendance est observée qui devient significative seulement entre 10 et 15 cm avec une valeur plus faible d' Al_c extrait sous Douglas et pin par rapport à la forêt native.

Les valeurs de la silice extraite par la méthode tamura présentent, globalement, un classement des essences inverse à celui observé pour l' Al_c (figure VI.14). Ceci s'explique par la corrélation négative entre ces 2 éléments ($r^2 = -0,69$; $p < 0,001$).

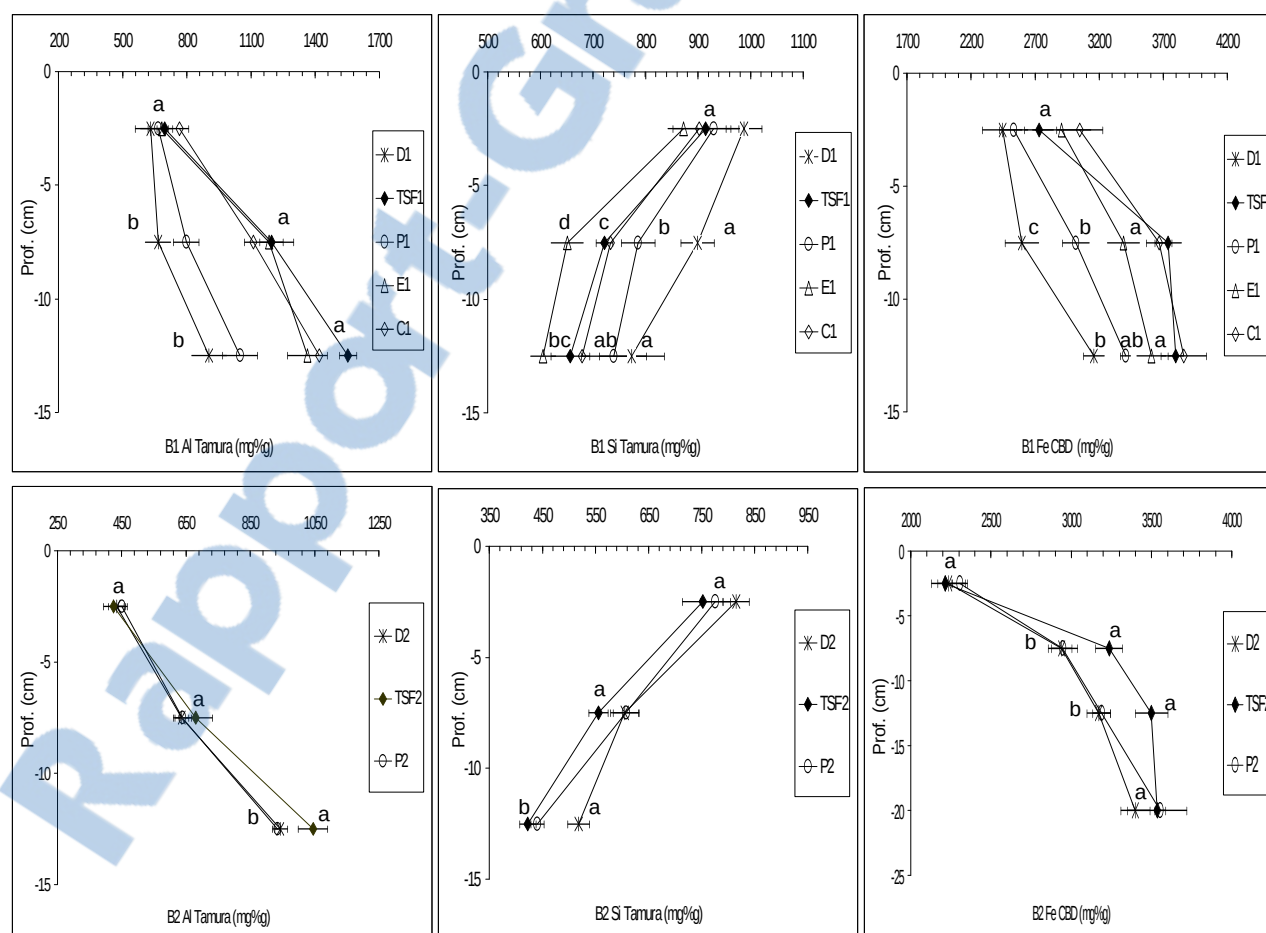


Figure VI.14 : Moyenne par peuplement des extractions sélectives tamura et CBD sur les argiles du bloc 1 et 2.

C'est au niveaux 5-10 cm que les essences sont les mieux discriminées avec par ordre croissant de Si extraite : épicéa < TSF=chêne < pin < Douglas. Au niveau 10-15 cm le classement est identique mais avec moins de différences significatives : seul le Douglas se distingue du TsF et de l'épicéa. La silice extraite dans le bloc 2 suit la même tendance avec des différences significatives au niveau 5-10 cm discriminant le Douglas et le pin du TsF. Seul le Douglas se distingue par des concentrations extraites significativement plus fortes au dernier niveau.

Fe_d et l'Al_c sont corrélés positivement avec des coefficients de corrélation de 0,76 et 0,68 pour le bloc 1 et 2 respectivement. Le fer extrait par extraction CBD, révèle donc logiquement un comportement inter spécifique identique à celui de l'Al_c. Dans les blocs 1 et 2, moins de fer est extrait sous Douglas et pin aux niveaux 5-10 et 10-15 cm. En surface ces 2 essences ne se distinguent pas de la référence TSF ainsi que dans le bloc 2 à la profondeur 15-25 cm.

2.5.3. Analyses totales

La silice, l'aluminium, le potassium et le magnésium ne présentent pas de variations significatives en fonction des peuplements mis à part pour les argiles du Douglas bloc 1, qui contiennent significativement plus d'Al et de Si et moins de Mg (figure VI.15). Ces variations ne se reproduisent pas sous Douglas du bloc 2 et sous pin des blocs 1 et 2 et sont donc imputables à une hétérogénéité du milieu.

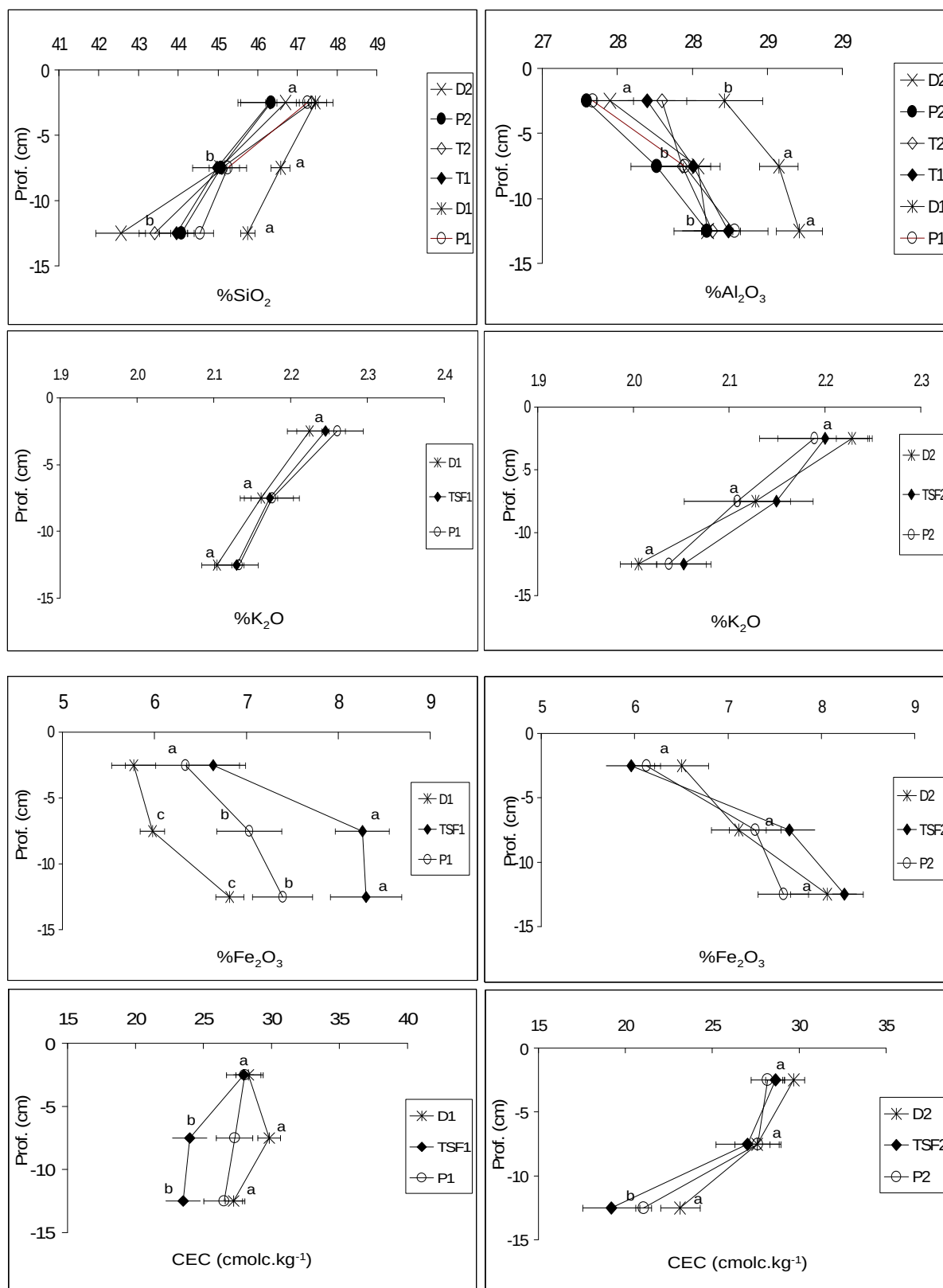


Figure VI.15 : Analyses totales des argiles du Bloc 1 et 2 et CEC mesurée avec le baryum dosé.

Inversement, le fer présente des variations significatives en fonction des peuplements. Contrairement à Al_c qui représente en moyenne moins de 5% de l'aluminium total, Fe_d représente 60% du fer total. Les variations observées pour Fe_d sont donc reportées sur les quantités de fer total, en raison de la forte proportion de fer extractible. Après soustraction du fer extrait au fer total, les variations interspécifiques ne sont plus observées.

L'aluminium extrait, qui représente un faible pourcentage de l'aluminium total, ne permet pas de répercuter les variations significatives de l'effet des essences sur l'Al total.

Ces données montrent que les essences ont, après 28 années de développement, un faible impact sur les éléments structuraux des minéraux pris dans leur globalité.

La CEC obtenue indirectement par la mesure du baryum total (les échantillons ayant été saturés par Ba^{2+}) est d'une manière générale plus élevée sous le Douglas et le pin. Cette variation est significative dans le bloc 1 et la même tendance est observée dans le bloc 2.

2.5.4. Les limons fins

L'étude des limons fins a été effectuée uniquement dans le bloc 1 par les mêmes méthodes analytiques. Les résultats ne montrent pas de variation significative entre les peuplements par analyses statistiques. Par DRX, aucune expansion n'est identifiée pour les 3 niveaux. La seule différence observée entre les peuplements dans cette fraction est l'absence de chlorite sous Douglas aux 3 niveaux.

3 Discussion

3.1 *Influence des essences forestières sur les éléments extraits*

Le magnésium déstabilisé par les extractions est habituellement considéré comme témoin de l'altération des minéraux par le réactif lui-même. Les quantités de Mg extraites par la méthode tamura ne sont pas significativement différentes entre les différents peuplements de chaque bloc (entre 3 et 8,5 mg pour 100g d'argiles selon le bloc et la profondeur). D'après la quantité de Mg extrait, le degré de dissolution des minéraux ferromagnésiens au cours des extractions est faible. Ces résultats prouvent que la majorité du Fe, de l'Al et de la silice extraits ne provient pas de la dissolution des silicates mais de formes « labiles » de ces éléments. Les principales sources de la silice déstabilisée par l'extraction sont des formes amorphes, qui peuvent avoir deux origines :

1- La silice extraite par la méthode tamura peut être issue de minéraux à organisation à courtes distances contenant de la silice, comme l'imogolite ou ses précurseurs, qui précipitent en sol brun acide.

2- L'augmentation de la silice extraite peut aussi provenir de couches résiduelles siliceuses autour des minéraux alumino-silicatés en cours d'altération. En effet, après dissolution incongruente de ces minéraux, un squelette siliceux du minéral peut être conservé (Meunier, 2003). Turpault et Trotignon (1994) ont d'ailleurs montré que les réactions d'altération en milieu acide, peuvent conduire à la formation d'une couche résiduelle siliceuse peu stable autour des biotites. La quantité de silice sous cette forme dépend du degré d'altération des silicates, c'est pourquoi un enrichissement en Si extraite est observé en se rapprochant de la surface (figure VI.14). D'après nos résultats, les quantités de Fe_d et d' Al_c sont significativement plus faibles sous Douglas et pin à l'inverse de la silice.

Cette quantité plus importante de silice indique un milieu plus agressif sous ces 2 essences qui est comparable aux niveaux superficiels des autres peuplements (figure VI.16). La silice extraite par la méthode tamura peut donc être interprétée comme un indicateur de déstabilisation des minéraux entre peuplements forestiers.

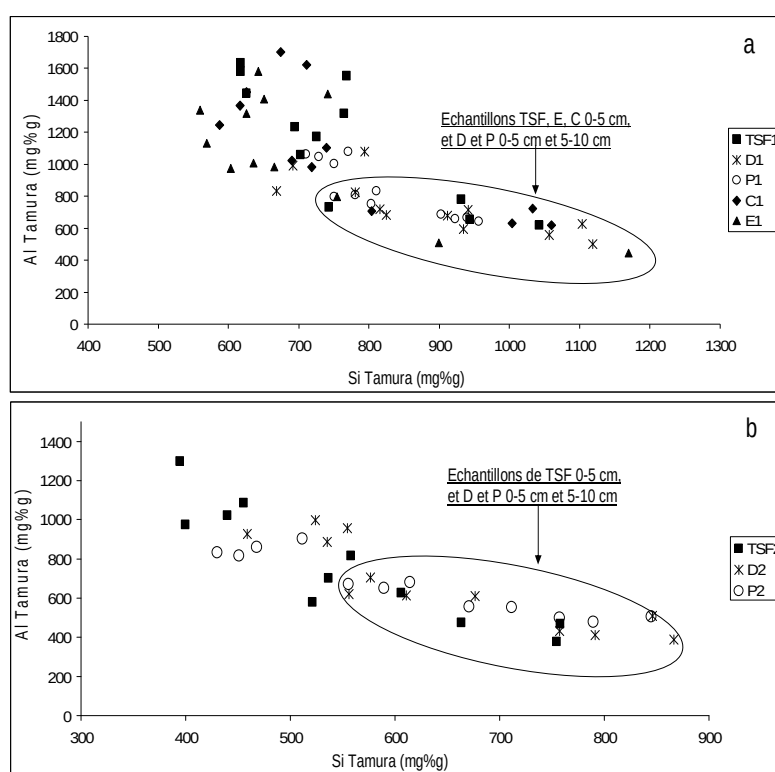


Figure VI.16 : Relation entre Al et Si extrait par la méthode tamura dans le bloc 1 (a) et 2 (b).

3.2 *Influence des essences forestières sur la minéralogie*

3.2.1. Smectites hydroxy-alumineuses

Dans le bloc 1, les échantillons d'argiles globales des sols sous chênes, épicéas et TSF saturés Ca^{2+} et solvatés par EG avant ou après les traitements extrayant spécifiquement Fe et Al (tamura; CBD) ne présentent pas de variation d'intensité de gonflement. La fraction $< 0,1\mu\text{m}$ ne montre, comme les argiles globales, aucune variation de propriété entre sols sous chêne et épicéa. Théoriquement, sa surface spécifique développée plus élevée lui permettrait d'intégrer plus rapidement un changement de conditions environnementales. L'avancement d'un processus d'acidocomplexolyse n'est apparemment pas plus marqué sous épicéas ; aucun accroissement de l'expansion des minéraux n'y a été observé par rapport au TsF. Les extractions sélectives ne mobilisent pas plus d'aluminium ou de fer entre les échantillons issus des peuplements de TsF, chênes et épicéas. Le degré d'occupation des espaces interfoliaires est donc similaire entre ces trois peuplements.

A notre échelle d'investigation, la dynamique d'évolution des minéraux argileux sous chênes et épicéas ne semble pas diverger par rapport au TsF, 28 ans après leur introduction. De la même façon, Madsen et Nornberg (1995), n'ont trouvé aucune variation minéralogique entre des sols sous épicéas et chênes âgés de 60 ans.

Dans les 2 blocs, des variations significatives apparaissent entre le peuplement natif et les plantations de Douglas et de pin. Les variations minéralogiques et chimiques sont très corrélées.

La smectite hydroxy-alumineuse est moins stable sous Douglas et pin que sous les autres essences : l'expansion après extraction tamura et solvation EG est plus marquée que sous TsF. Une partie des hydroxydes de fer et/ou d'aluminium a quitté l'espace interfoliaire des minéraux expansibles, attesté par le fait qu'après extraction de Fe et Al « libres », le gonflement est significativement plus marqué. Les espaces interfoliaires des HIS sous Douglas et pin sont davantage libérés des hydroxydes d'aluminium et de fer par l'extraction et le caractère expansible peut s'exprimer de façon plus marquée. La quantité d' Al_c et de Fe_d est plus faible sous Douglas et pin que sous TSF (figure VI.14), ce qui traduit un degré d'intergradation plus limité. Néanmoins, seule l'extraction permet de mettre en évidence un gonflement plus marqué sous ces peuplements. Les hydroxydes restant dans les espaces interfoliaires des minéraux expansibles suffisent à bloquer l'expansion des feuillets par simple solvation EG; celle ci ne serait pas proportionnelle à la quantité de Fe et Al fixé. Pour

preuve, les résultats des tests d'aluminisation de la vermiculite *in vitro* (chapitre VII) ont montré que deux échantillons ayant des quantités d'Al interfoliaire variant du simple au double présentaient un comportement identique par DRX suite à une saturation au potassium. Seule l'extraction tamura a permis de mettre en évidence une fermeture plus complète de l'échantillon comportant moins d'Al en position interfoliaire. La quantité relative d'hydroxyde interfoliaire entre deux échantillons ne peut donc pas être estimée directement par DRX.

La CEC effective liée aux charges permanentes n'est pas toujours constante dans les sols acides. La polymérisation d'ions Al sous forme d'hydroxydes en position interfoliaire bloque une partie des sites d'échange (Baize, 1988). Ce mécanisme est mis en évidence sur le site de Breuil (Figure VI.17) : La CEC effective des argiles est corrélée négativement avec la quantité d'Al_c dans les 2 blocs.

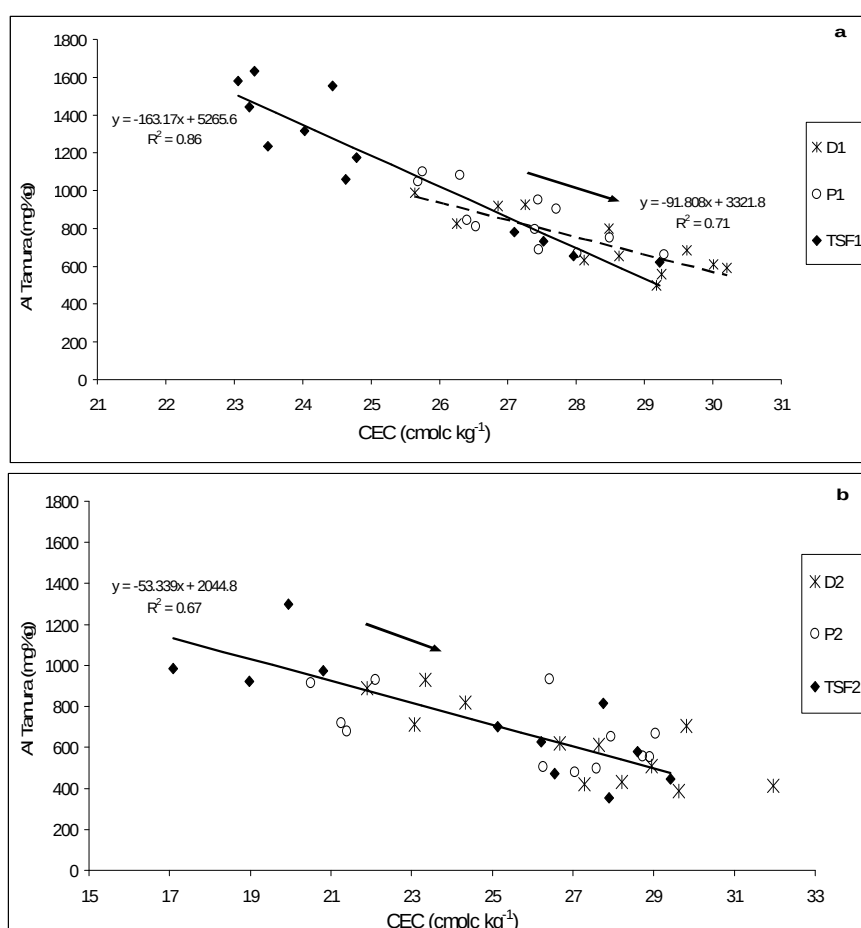


Figure VI.17 : Relation entre CEC et Al extrait par la méthode tamura dans le bloc 1 (a) et 2 (b).

Le Douglas et le pin se distinguent par une plus forte CEC notamment en profondeur. La figure VI.17 montre que tout se passe comme si les échantillons des horizons 5-10 et 10-15 cm subissaient une translation vers les valeurs des échantillons de surface ce qui est plus marquée dans le bloc 1 (Figure VI.17a) que dans le bloc 2 (Figure VI.17b). L'augmentation de la CEC est positive pour la qualité actuelle du sol. Toutefois, cette amélioration des conditions physicochimiques du sol, traduit par des réactions de dissolution plus avancées dans un environnement plus agressif, provoqueront une baisse de fertilité à long terme.

Duchaufour et Bonneau (1961) ont montré que le Douglas habituellement considéré comme un résineux peu acidifiant provoquait une acidification et une désaturation importante du complexe d'échange par rapport à une chênaie établie sur le même sol. Dans cette étude, la baisse de pH atteignait 0,5 unité sous Douglas et la désaturation provoquait une perte de 50% du K et Mg et 25% du Ca échangeable entre 0 et 10 cm de profondeur 28 ans après sa plantation. L'impact du Douglas et du pin sur la minéralogie des sols n'a pas été étudié dans la littérature contrairement à l'épicéa ce qui limite les comparaisons avec nos résultats pour ces 2 essences.

A Breuil, le Douglas et le pin provoquent une nitrification excédentaire dont on ne connaît pas encore le caractère général mais dont les résultats de l'exemple de Bonneau et Duchaufour (1961) pourraient bien en être la conséquence. Cette hypothèse sera discutée dans l'interprétation générale de l'effet essence (chapitre XIX).

3.2.2. La chlorite

La disparition de la chlorite sous Douglas du bloc 1 (figure VI.7) peut indiquer des conditions d'altération plus agressives conduisant à la dissolution de ce minéral. L'absence de chlorite est corrélée aux quantités de Mg et Fe total plus faibles sous ce peuplement. Norborg et Olsson (1999) ont montré que la chlorite ferro-magnésienne est un minéral sensible à la dissolution en conditions acides. D'après leurs résultats, cette phase a disparu sous les peuplements d'épicéas âgés de 35 et 70 ans comparativement à une forêt de feuillus et une prairie dans deux sites différents. Sohet *et al.*, (1988) mettent en évidence une diminution de la quantité de chlorite sous épicéa qui atteint 70% de la quantité initiale alors qu'elle n'est que de 30% sous hêtre. Dans notre cas, l'absence de chlorite sous Douglas dans la fraction argile est vraisemblablement attribuable à une hétérogénéité du sol, car la chlorite est présente sous le Douglas du bloc 2 et la réflexion de ce minéral par rapport au pic à 1,0 nm est aussi intense que sous le TSF de ce même bloc. La chlorite, présente dans la fraction argileuse, provient de

la microdivision des classes granulométriques supérieures. C'est à partir des sables fins que ce minéral est identifié sous le Douglas du bloc 1 avec un ratio d'intensité par rapport au pic à 1,0 nm plus faible que sous TsF signifiant une proportion de chlorite moins importante. Cette moindre proportion dans les sables ne permet pas une alimentation suffisante par microdivision de la classe granulométrique des argiles pour permettre sa détection par DRX. Cette variation ne doit donc pas être attribuée au seul effet de l'essence forestière.

3.3 Variation de l'effet essence entre les blocs

L'effet d'un peuplement forestier sur les minéraux est variable et dépend fortement des caractéristiques du sol, d'où certaines contradictions observées dans les résultats de la littérature (Binkley, 1995). Le site de Breuil montre que l'évolution minéralogique induite par les essences est convergente entre les 2 blocs bien qu'une variation dans l'intensité des processus soit établie. En effet, le bloc 2 ne permet pas une discrimination des peuplements aussi significative que dans le bloc 1. L'hétérogénéité des caractéristiques physico-chimiques des argiles entre les blocs en est peut être la cause. Dans le bloc 2, les quantités plus faibles de fer et d'aluminium extrait, ainsi que les expansions plus marquées des minéraux argileux, peuvent être à l'origine de la variation observée de l'intensité de l'effet des essences. Ces données peuvent être interprétées comme un niveau plus poussé d'altération, ayant provoqué une dissolution des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium plus importante. Il est alors possible que les résidus de cette altération soient justement les plus récalcitrants face à la dissolution et ne permettent pas la mise en évidence d'un effet des essences aussi marqué que dans le bloc 1. La même remarque peut être formulée concernant l'intensité de l'altération en fonction de la profondeur. En effet, l'altération est plus poussée sous Douglas et pin entre 5 et 15 cm qu'entre 0 et 5 cm de profondeur, ce qui peut indiquer que les minéraux de surface (amorphes et oxy-hydroxydes) soient plus stables et que leur moins grande quantité ne permette pas à l'effet essence de s'exprimer.

Concernant les variations entre les 2 blocs, des différences de propriétés de la terre fine avaient déjà été identifiées au chapitre précédent. De la même façon, dans le cas des argiles, il est probable que l'hétérogénéité observée entre les 2 blocs trouve son origine dans la variation des roches mères entre les blocs du site (chapitre IV, roche mère). Si leur composition chimique est très proche, leur texture différente a certainement induit des modes d'arénisation variables entre les 2 faciès entraînant, par exemple, des variations de perméabilités importantes ayant un effet sur l'évolution des minéraux. En effet, Dejou (1966) a montré que

les propriétés physiques et, notamment la texture, d'un granite a des répercussions fortes sur la morphologie, l'épaisseur et la perméabilité de l'arène qui en est issue.

L'effet des essences sur l'altération des minéraux peut être mis en évidence sur les phases les plus sensibles aux changements de conditions environnementales. Dans notre cas, le comportement de différents minéraux a été plus particulièrement observé :

- Les amorphes à organisation cristalline à courte distance ainsi que les hydroxydes sont les minéraux les moins stables et donc les premiers déstabilisés par les extractions chimiques. Il est donc logique qu'ils puissent témoigner d'un changement des conditions d'altération du milieu.

- La présence de HIS prouve que la podzolisation s'auto-limite et que la neutralisation des acides est réelle, à ce titre, c'est un bon indicateur de dégradation. La présence de smectite vraie conduit à l'hypothèse de désaluminisation en milieu plus acide ou plus complexant.

- La chlorite est sensible à l'altération et peut être, elle aussi, un indicateur de vitesse d'altération: les chlorites sont le plus souvent trioctaédriques d'où leur faible résistance aux agents altérants. Elles subissent une oxydation des cations Fe^{2+} vers la surface du sol ce qui la déstabilise (Meunier, 2003).

- La gibbsite est considérée comme sensible à la complexolyse. Elle est déstabilisée dans les conditions d'une pédogénèse podzolique (Wilke and Schwertmann, 1977). Cependant, l'extraction tamura, qui fait intervenir un complexant puissant, ne la déstabilise pas.

De tous les minéraux présents à Breuil dans la fraction argileuse, seuls les oxy-hydroxydes et les amorphes libres ou situés dans les espaces interfoliaires des minéraux expansibles (dissous par les extractions sélectives) ont été influencés significativement par les substitutions d'essences. Néanmoins, ces variations sont la cause d'importantes modifications de propriétés des argiles avec notamment une expansibilité plus forte et une augmentation de la CEC apparente.

4 Conclusion

L'étude minéralogique de la fraction fine du sol a mis en évidence des variations de propriétés sous Douglas et pin (expansibilité des argiles, déstabilisation des hydroxydes interfoliaires augmentation de la CEC et dissolution des minéraux amorphes). La littérature montre que l'épicéa, qui est une essence largement étudiée par rapport aux problématiques d'acidification et d'altération des minéraux, peut modifier sensiblement le cortège minéralogique d'un sol en

agissant principalement via la litière acidifiante (acido-complexolyse) et les dépôts atmosphériques acides. Dans le cadre de cette étude, sur le pas de temps considéré, et pour ce site, ces mécanismes ne paraissent pas avoir une influence déterminante sur la minéralogie. Un suivi diachronique du site de Breuil permettrait de déterminer à plus long terme l'effet éventuel de l'épicéa. A l'inverse, sous Douglas et pin, une durée de 28 années est suffisante pour que les minéraux argileux intègrent les variations du milieu. Les causes de ces effets seront discutées dans l'interprétation générale (chapitre XIX).

Les minéraux de la fraction argile sont sensibles aux conditions de milieu et sont des enregistreurs intégratifs des variations de fonctionnement des écosystèmes. A l'inverse, les limons fins n'ont pas intégré les modifications du milieu en relation avec leur surface spécifique moins élevée. Ces variations minéralogiques témoignent que les effets d'une orientation de la pédogénèse sont perceptibles après une période relativement courte comparée à la durée de formation d'un sol.

Chapitre 7

EVOLUTION D'UNE VERMICULITE EN MILIEU ACIDE : APPROCHE EXPERIMENTALE *IN VITRO* ET *IN SITU*

1 Contexte et objectifs

L'évolution du même minéral (vermiculite trioctaédrique, saturée Na^+) en milieu acide est analysée, par approche expérimentale (dissolution en réacteur à flux continu), et sous forme de sondes minérales (minéraux tests) incubées dans le sol pour identifier l'effet des essences forestières.

Les objectifs de l'approche *in vitro* sont, d'une part de définir précisément l'évolution des propriétés physico-chimiques de la vermiculite et de calculer sa vitesse de dissolution, et d'autre part d'éclaircir les mécanismes de sa transformation en milieu contrôlé. Pour ce faire, les résultats acquis portent à la fois sur la caractérisation des minéraux et des solutions.

Cette étude repose sur le fait, observé depuis longue date, que l'espace interfoliaire des phyllosilicates expansibles s'alumine en milieu acide, c'est-à-dire que des hydroxydes d'aluminium précipitent entre les feuillets, modifiant considérablement les propriétés du minéral notamment sa capacité d'échange cationique. La réduction de la fertilité chimique des sols est une des conséquences importantes de cette évolution.

L'étude de ce type de transformation a été fortement développé il y a quelques décennies sans toutefois éclaircir toutes les modalités des évolutions constatées. Actuellement, un regain d'intérêt sur le sujet est constaté, qui vise à préciser les mécanismes de transformation et les propriétés de ce type de minéral (Kalinowski and Schweda, 2007; Meunier, 2007; Pai *et al.*, 2004).

Parallèlement, une approche par minéraux tests incubés en sol acide a été conduite avec pour objectif de caractériser leurs évolutions et de quantifier l'effet de différentes essences sur l'évolution des minéraux. La nature de la garniture cationique et les modifications de l'espace interfoliaire des minéraux fournissent alors des renseignements sur la dynamique des sols sous chaque essence.

La portée des objectifs de chacune des deux parties de ce chapitre n'est pas strictement complémentaire. L'expérimentation *in vitro* est plus fondamentale, alors que l'incubation dans le sol est une approche directement appliquée. Bien que les conditions de milieux où évoluent les vermiculites dans les 2 expérimentations *in vitro* et *in situ* soient éloignées, de grands traits communs ont pu être établis.

2 Approche *in vitro* : Article A

Stoichiometry of a dissolution reaction of a trioctahedral vermiculite at pH 2.7

Louis Mareschal¹, Jacques Ranger¹, and Marie Pierre Turpault¹

¹ INRA, Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, 54280 Champenoux, France

Accepté pour publication dans *Geochimica Cosmochimica Acta* (GCA) avec corrections

Résumé

Le mode de formation des vermiculites hydroxy-alumineuses par acidolyse est relativement peu connu, bien que ce phénomène soit important en sols acides. De nombreux facteurs restent à tester pour que ce processus puisse être modélisé dans les conditions du milieu naturel. Pour cela, une expérimentation de dissolution de vermiculite saturées Na a été menée en réacteur à flux continu pendant 672 heures en milieu acide (HCl ; pH 2,7). La vermiculite est analysée à différents stades de dissolution et le flux d'éléments est suivi en continu. Le minéral de départ se transforme rapidement en vermiculite hydroxy-alumineuse avec une diminution progressive de CEC, un déplacement de la raie d(001) près de 1,4 nm (saturation K) résultant de la formation d'hydroxydes en position interfoliaire. L'échange progressif du sodium conduit à une augmentation du flux des éléments structuraux. La vermiculite se dissout de façon non stoechiométrique par rapport à sa composition chimique durant les 500 premières heures puis de façon stoechiométrique pour Si, Mg et Al. Seul le fer n'est pas libéré de façon stoechiométrique durant toute l'expérimentation. Lorsque les flux d'éléments sont stabilisés (après 500 heures) la vitesse de dissolution calculée est de $2.4 (\pm 0.1) \times 10^{-10}$ mol vermiculite $m^2 s^{-1}$. La quantité de fer et d'aluminium qui a précipité dans les espaces interfoliaires des minéraux a pu être calculée en fin d'expérimentation. Cette quantité est pour Al de 3.74×10^{-2} mol / 100g de vermiculite et de 8.74×10^{-3} mol / 100g de vermiculite pour Fe. La vitesse de précipitation des hydroxydes dans les espaces interfoliaires augmente durant les premières 60 heures puis diminue régulièrement. La précipitation d'aluminium dans les espaces interfoliaires s'arrête à partir de 288 heures alors qu'elle se poursuit pour le fer jusqu'au terme de l'expérimentation. La comparaison du minéral qui a réagi dans cette expérimentation avec la même vermiculite incubée durant 3 années dans différents sols acides

montre que la réaction de transformation est proton dépendante. La même figure d'aluminisation et de diminution de la CEC a pu être observée bien que les cinétiques soient différentes en rapport avec les conditions environnementales non similaires entre l'expérimentation et le milieu naturel.

2.1 Introduction

The occurrence of aluminum hydroxy-interlayered vermiculites (HIV) and smectites (HIS) has been reported in soil for more than half a century. These particular phases observed earlier by Pearson and Ensminger (1949) and by MacEwan (1950) were studied in detail by Brown (1953). Since that time, many scientists have studied these clay phases in a wide geographic distribution of soil and sediments, demonstrating the relative interest of these minerals (Aurousseau et al., 1983; Barnhisel and Bertsch, 1989; Ji-Quan, 1983; Karathanasis et al., 1983; Meunier, 2007; Pai et al., 2004; Rich, 1968; Vicente et al., 1977). These minerals are considered to have an exclusively pedogenic origin and can be seen as a solid solution series with end members of pure vermiculite or smectite, on the one hand, and pedogenic chlorite, on the other. According to this view, interlayered minerals may be described as chlorite-like-minerals with an incomplete interlayer OH sheet. It has been demonstrated that the interlayer material in soils is primarily composed of hydroxy-Al polymers (Barnhisel and Rich, 1966; Dixon and Jackson, 1962; Frink, 1965; Rich, 1960) but the occurrence of Fe-hydroxy layers has also been reported (Rich, 1968).

The occupancy of the interlayer space of expandable 2/1 phyllosilicates significantly modifies the physicochemical properties of the original minerals. The most important modifications concern the decrease in cation exchange capacity, layer charge distribution, ability to fix potassium, and a reduced tendency to swell and collapse. The hydroxy-Al polymers prevent the collapse after K saturation, and their removal increases CEC and facilitates collapsing. HIV minerals are identified by a 1.4 nm basal spacing, which is unaffected by ethylene glycol solvation and partially collapses after heating to a spacing intermediate between 1.4 and 1.0

nm (Bain et al., 1990). Consequently, the HIV formation strongly affects the availability and dynamics of plant nutrients in acidic environments (Huang, 1988).

The discovery of HIV minerals in natural environments all around the world led to a strong interest to understand their physicochemical properties. One research focus has been laboratory experiments involving the synthesis of pure smectite and vermiculite. Two

concepts have been used: (1) adding Al (or sometimes other cations) from external solutions; or (2) adding mobilized Al internally bound in the mineral itself (Vicente et al., 1977).

The first way has been extensively studied in experiments testing wide ranges of OH/cation ratios and cation concentration in solution and/or solids/solution ratios (Barnhisel and Rich, 1963; Blatter, 1973; Brindley and Sempels, 1977; Carstea et al., 1970a; Hsu, 1968; Keren, 1980; Shen and Rich, 1962; Turner, 1965). Many studies have shown that laboratory-synthesized clays behave specifically when compared to natural interlayered minerals (Ahlrichs, 1968; Barnhisel and Bertsch, 1989; Carstea et al., 1970a). Nevertheless, results and interpretations vary in relation to the large panel of techniques used. There is a wide range in the stability constants of natural hydroxy-interlayered minerals in relation to soil conditions. It has been shown that natural minerals displayed heat stability far exceeding that of their laboratory equivalent, e.g., naturally interlayered vermiculite can usually be heated to 100 and often 300°C with little change in its d-spacing (Barnishel and Bertsch, 1989).

Generally, the experimental conditions using high cation concentrations and alkaline mediums are far from the acid soil conditions where interlayer aluminization occurs.

The second way to obtain vermiculite and smectite aluminization is to use acid mediums. The underlying mechanism is known from experiments where H^+ -saturated montmorillonites changed to Al-interlayered ones, but very few studies on the subject have been published. Diffusion kinetics of this reaction were studied by Eeckman and Laudelout (1961) and Laudelout and Eeckman (1958). Robert et al., (1979) made a synthetic diagram for trioctahedral changes of micas to HIV for a set of conditions where pH, solution concentration and/or complexing power of organic acids varied. Kalinowski and Schweda (2007) studied impure vermiculite dissolution (vermiculite with phlogopite and interstratification) in a range of acid pH (2-6.5). Only a few studies have been made on interlayer aluminization of vermiculite, despite the fact that it is a common mineral and a mechanism that controls a part of the element flux, notably potassium in acid soil.

With the aim of studying the most frequently occurring mechanism in acidic soils, as underlined by Vicente et al., (1977), laboratory experiments were developed to synthesize Al-hydroxy-interlayered vermiculite in acid media. We carried out kinetic dissolution experiments using stirred flow-through reactors at fixed pH and temperature conditions. The stoichiometry of the vermiculite dissolution and the transformation reaction into HIV were the main variables observed to explain the kinetics and the process of interlayer aluminization, step-by-step.

2.2 *Materials and Methods*

2.2.1. Mineral Sample and Preparation

The initial mineral used in this experiment was the high-charge vermiculite from Santa Olalla (Andalusia, Spain) described by De la Calle Vian (1977). The mean total chemical composition of the vermiculite determined for this study was in perfect agreement with the previous results of Augusto et al., (2001), Perez-Maqueda et al. (2001) and Suquet (1978):



Ferrous iron (8.3% of the total Fe content according to Augusto et al., (2001)), was not quantified in this study.

The initial vermiculite material was originally in the form of thick centimetric crystals. The sheets were manually cleaved into distilled water to eliminate the macroscopic inclusions and to reduce the particle size. The sample was then gently crushed with a food processor. After separation of the < 500 µm fraction by wet sieving in distilled water, the iron impurities were eliminated using a magnetic separator (Chas Cook & son). The remaining fraction was ultrasonicated and sieved to pass through a 200-µm mesh under distilled water. The vermiculite sample was Na-saturated as follows: 10 g of vermiculite were dispersed in 1 l of 1M NaCl solution and gently stirred at 60°C for five days. The process was repeated twice. In order to remove the fine particles, the sample was washed three times on a 200-µm mesh sifter under distilled water.

X-Ray diffraction (XRD), electron microprobe (EMP) and scanning electron microscopy (SEM) tests showed that the resulting vermiculite phase was pure and homogeneous with particles ranging from 200 to 400 µm.

The specific external surface area was measured by the BET method (Brunauer et al., 1938). Adsorption-desorption isotherms were obtained using a lab-built classical step-by-step volumetric set-up, with successive introductions of nitrogen (purity of N₂ gas >99.995%). The measurements were conducted at liquid N₂ temperature (-196°C) with the samples maintained in a bath of liquid N₂ at a constant level. Pressure measurements were carried out with two absolute gauges (Edwards) in the 0 - 0.01 bar and 0 - 1 bar range. The saturation

pressure of nitrogen at -196°C was recorded using a third gauge during the entire experiment. The adsorption isotherm was obtained from the measurement of equilibrium pressures before and after contact with the sample. All samples were initially outgassed at 100°C for 18 hours under a residual pressure of 10^{-9} bars. The specific surface area of initial vermiculite was $0.7 \pm 0.15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

2.2.2. Experimental Procedure

Mineral dissolution was conducted in order to analyze both reacted samples at different dissolution steps and element leaching in outlet solutions. For this, seven series of different durations (Fig. 1) were conducted under the same experimental conditions: 12, 36, 60, 96, 168, 240 and 672 hours, with ten replicates per series and two blanks (reactor without vermiculite).

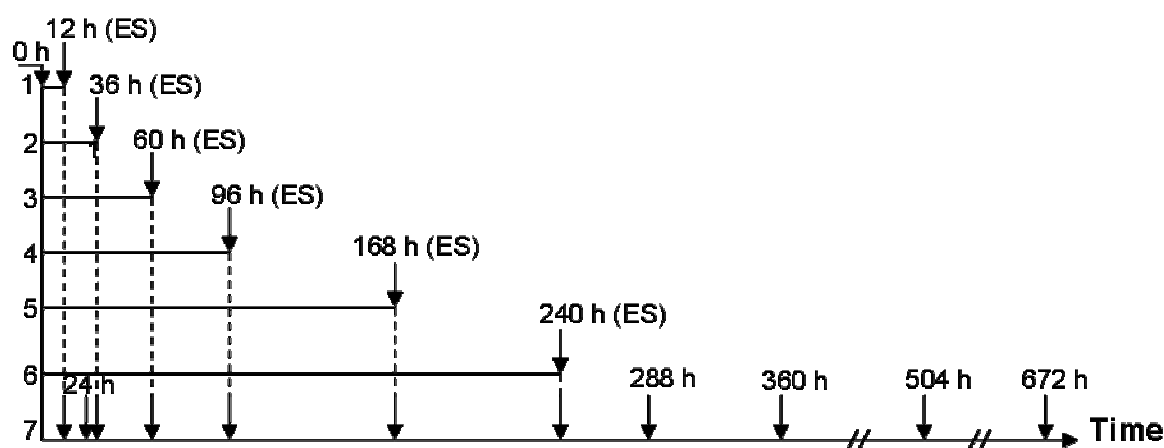


Fig. 1. Organization of experiments in seven series of ten repetitions; arrows represent the analysis of solution (the flow rate was constant).

Experiments were carried out using polypropylene stirred flow-through reactors (4 ml in volume) at $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ with continuous stirring. Each reactor contained 0.25 g of vermiculite. Stirring was done with a motorized rocking motion system (one knocking over every fifth second). According to pre-experiments, agitation was necessary to homogenize the solution in the reactor. The eluent solution was prepared from VWR PROLABO 1M TITRINORM HCl and $18 \text{ M}\Omega$ ultrapure water (MilliQ Plus system), to obtain a $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ concentration ($\text{pH} = 2.7$).

The flow rate of 0.042 mL/min was controlled by an ISIMATEC BVP peristaltic pump with Tygon R-3603 tubing, resulting in residence times within the reactor of about 2 hours. The reactive solution left the reactor through a $5\text{-}\mu\text{m}$ pore size nylon filter.

Effluent solutions were continuously collected in polyethylene containers, and the amount of solution was determined by weighing.

At the end of a dissolution experiment, the mineral was washed several times with ultrapure water and dried at 30°C for storage before further analysis.

The kinetics of element release in solution were only studied for the 672-hour duration experiment. For the others, hereafter referred to as "experiment stopped" (ES), the total amount of cations released in solution was determined only at the end in order to control the reproducibility of the 672 h experiment at each step. Reacted vermiculites were analyzed at the end of each experiment, i.e., kinetics and ES.

2.2.3. Analytical Methods

2.2.3.1 Liquid Phase Analysis

Si, Al, Mg, Fe, Mn and Na were analyzed by YVON JOBIN 180 ULTRACE inductively coupled plasma spectrometry (ICP-AES) with detection limits of 0.05 mg.L⁻¹ for Si, Na, Al, Mg, Fe and Mn. The precision of the measurement depends on the concentration of the element, but was lower than 5% for all of the elements.

The pH was measured at room temperature on an aliquot of solution using a Mettler DL70 ES titrator with a combination AgCl-KCl electrode. The pH was calibrated against freshly prepared standard buffer solutions (TITRINORM, pH 4.02 and 7.00 at 20°C). The uncertainty was estimated at a maximum of ± 0.02 pH units.

The saturation index of the solution with respect to mineral phases able to potentially precipitate was calculated for all the samples with the speciation program, Visual MINTEQ, version 2.51.

2.2.3.2 Solid Phase Analysis

Given the low quantity of vermiculite in each reactor, a composite sample was made from the ten replicates after control of volume and cationic composition of the output solution and XRD analysis. If these three criteria converged, pooling was done; if one criterion was divergent, the sample was discarded.

Mineral chemical analysis

Bulk chemical analyzes of vermiculite samples were conducted at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS-CRPG) in Nancy. The cationic composition of the

initial and the reacted vermiculite was determined after K saturation in all experiments (1M KCl solution; solid/solution ratio: 1/100; duration: 10h; one solution renewal; 20°C) by ICP-EOS (Thermo Electron IRIS Advantage). The lost on ignition (LOI) was obtained by heating an aliquot between 110 and 1000°C for 4 hours. The sample was fused with LiBO₂ and dissolved in 1N HNO₃. Result accuracy was controlled by geochemical international standards. The precision of the analysis was estimated to be less than 1% for Al and Si, 2% for Fe, Mg and K, 10% for Ti and 15% for Mn, according to their concentration in the samples. With the aim of controlling the homogeneity of the reacted samples, analyzes using microprobe (CAMECA SX100, 15 kv accelerating voltage, 19 nA current, 1-4 µm³ spot size) were made on a set of ten individual particles per sample. The analytical errors were 4% for K, Ca, Ti, Mn and Fe, and 1.5% for Si, Al and Mg.

The observations of vermiculite surfaces were made using a Hitachi S4800 SEM after carbon surface covering.

We used LEICA QWin image analysis software to quantify the parameters describing the particle morphology. Images were obtained with a LEICA optical microscope coupled with a numeric camera. Image analysis consists of a sequence of operations that reduces the total information on an image to a few pertinent indexes. This makes it possible to quantify the basal surface area and perimeter of the particles.

Selective dissolution

Just like in studies of soil mineralogy, selective dissolution methods were applied to remove specific phases to quantify their content. In this study, tricitrate treatment (Tamura, 1958) was used at each step of vermiculite dissolution: tricitrate treatment is common in soil mineralogy and allows us to extract interlayer aluminum hydroxides of vermiculite and smectite. Samples were treated at 100°C for 3 hours in a thermostatic water-bath with 1M Na tricitrate solution (NORMAPUR) adjusted at pH 7.3. The extracting solution was renewed every hour and the solid:solution ratio was 1:200. Solutions were filtered through Whatmann 42 filter paper and analyzed for Al, Si, Mg and Fe using ICP-AES with an uncertainty lower than 5%. Standard solutions and blanks were matrix-matched to the extractive solution.

Exchangeable cations and CEC measurements

A sample of 0.25 g of vermiculite was placed in centrifuge tubes with 1M KCl solution for 2 hours at room temperature with one renewal of solution (solid:liquid ratio = 1:60) and

constant stirring. Extracted solutions were filtered through VWR 413 filter papers and analyzed for Al, Mg, Na, Fe and Mn using ICP-AES with an uncertainty still less than 5%. Standard solutions and blanks were matrix-matched to the extractive solution. Protons and exchangeable Al were titrated with NaOH (Merck tritirnorm 1/100 N $\pm$ 0.02%) using a Mettler Toledo DL70 ES titrator. The effective CEC (cmolc kg⁻¹) was considered as the sum of all the exchangeable cations.

X-Ray diffraction

X-Ray diffraction (XRD) was carried out using a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a graphite monochromator set to select Cu K α radiation (30 mA/40 kV). Diffractograms were recorded using a DACO-MP recorder combined with a microcomputer using DIFFRACplus software, 2006 (Socabim). The measurement range was from 1.5° to 31°2 θ with a step size of 0.02° and 4 s counting time.

Variation of the basal spacing of vermiculite according to the nature of the interlayer cation and the water content was used to characterize its changes after reaction. Vermiculite samples before and after tricitrate extraction were cation exchanged with a saturated solution of K and Mg ions for 4h at room temperature (1M solution; solid:solution ratio: 1:20). Oriented deposits on glass slides were prepared with the monoionic vermiculite suspensions and dried at room temperature. The K-vermiculite-oriented deposits before tricitrate treatment were heated to 110, 330 and 550°C for 4 hours for XRD traces.

2.2.3.3 Calculations

Two calculations from Kalinowski and Schweda (1996), were used for the dissolution rate: (i) the rate of cation removal from the reactor, which refers to the release rate of an individual element from the vermiculite (r_M , [mol g⁻¹ s⁻¹] (Equation 1); and (ii) the mineral dissolution rate, which refers to the rate of vermiculite dissolution based on O₁₀ (OH)₂ units (R_M , [mol vermiculite m² s⁻¹] (Equation 2).

$$r_M = C_{ij} \cdot V_j / m \cdot t_j \quad (1)$$

where r_M is the release rate of the i^{th} cation during the j^{th} sampling period, C_{ij} the net concentration of the i^{th} element (mol l⁻¹ after blank subtraction) in the j^{th} effluent sample, V_j

the volume of effluent collected during the j^{th} sampling period, m the mass (g) of minerals in the reactor, and t_j the duration (s) of the j^{th} sampling period.

$$R_M = C_{ij} \cdot V_j / m \cdot t \cdot n_i \cdot S \quad (2)$$

where n_i is the number of i^{th} cations per $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ units and S the specific surface area of the mineral sample ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Because it was not possible to apply the BET method on the very small reacted samples (ten replicates of 0.25g), all calculations referred to the initial surface area and mass of the mineral. The dissolution rate (R_M) was calculated with the samples collected at the end of the experiment when the concentration of the effluent was stabilized.

2.3 Results

2.3.1. Solutions

2.3.1.1 Cumulated Release of Elements

The cumulated release of elements in the kinetics experiment was in good agreement with the amount of cations measured in the ES (average for the ten replicates), attesting to the reproducibility of the test (Fig. 2).

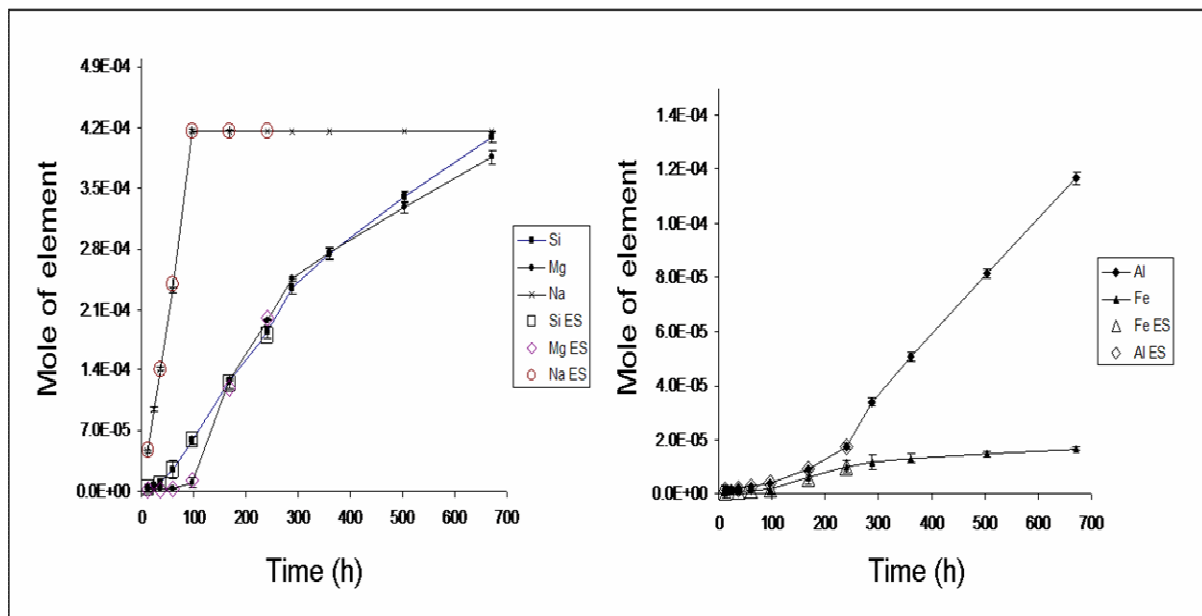


Fig. 2. Correspondence between the cumulative stock (in mol per element) of the kinetics experiment (black symbol) and the total amount of the leached element measured in experiments stopped (open symbol).

Na was totally exchanged at 96 hours. The vermiculite charge calculated from the complete Na-exchange reached $166.6 \text{ cmolc kg}^{-1}$. Ratios of cumulated elements at 672 hours revealed a congruent dissolution for tetrahedral Si and octahedral Mg. On the contrary, Al and Fe release was non-stoichiometric with respect to the initial molar ratios of the vermiculite. Consequently, a relative increase in Al and Fe occurred in the vermiculite sample during the experiment. Ratios were, respectively: Mg/Si: 0.94; Al/Si: 0.29; and Fe/Si: 0.04 for cumulated elements in solution at 672 hours; and Mg/Si: 0.92; Al/Si: 0.52; and Fe/Si: 0.09 for the initial vermiculite sample.

The total amount of dissolved elements at 672 hours converted into oxide allows us to calculate the mass loss of the mineral, which amounted to 23% of its initial weight.

2.3.1.2 Influence of Time on Element Release

The rapid release of Na from the interlayer site and the enhanced consumption of protons in the 100 first hours of the experiment were likely to be controlled by exchange reactions. Na ions were displaced by protons and/or polyvalent cations leached from the octahedral and/or tetrahedral sheet.

The pH of the effluent increased during the first hours of the experiments compared to the H^+ activity of the input solution (Fig. 3). The highest pH value was measured in the first effluent sample (6.09 pH units). The recovery of the original pH was not reached even after 672 hours of experiment (2.82 to 2.70 pH units in the influent solution).

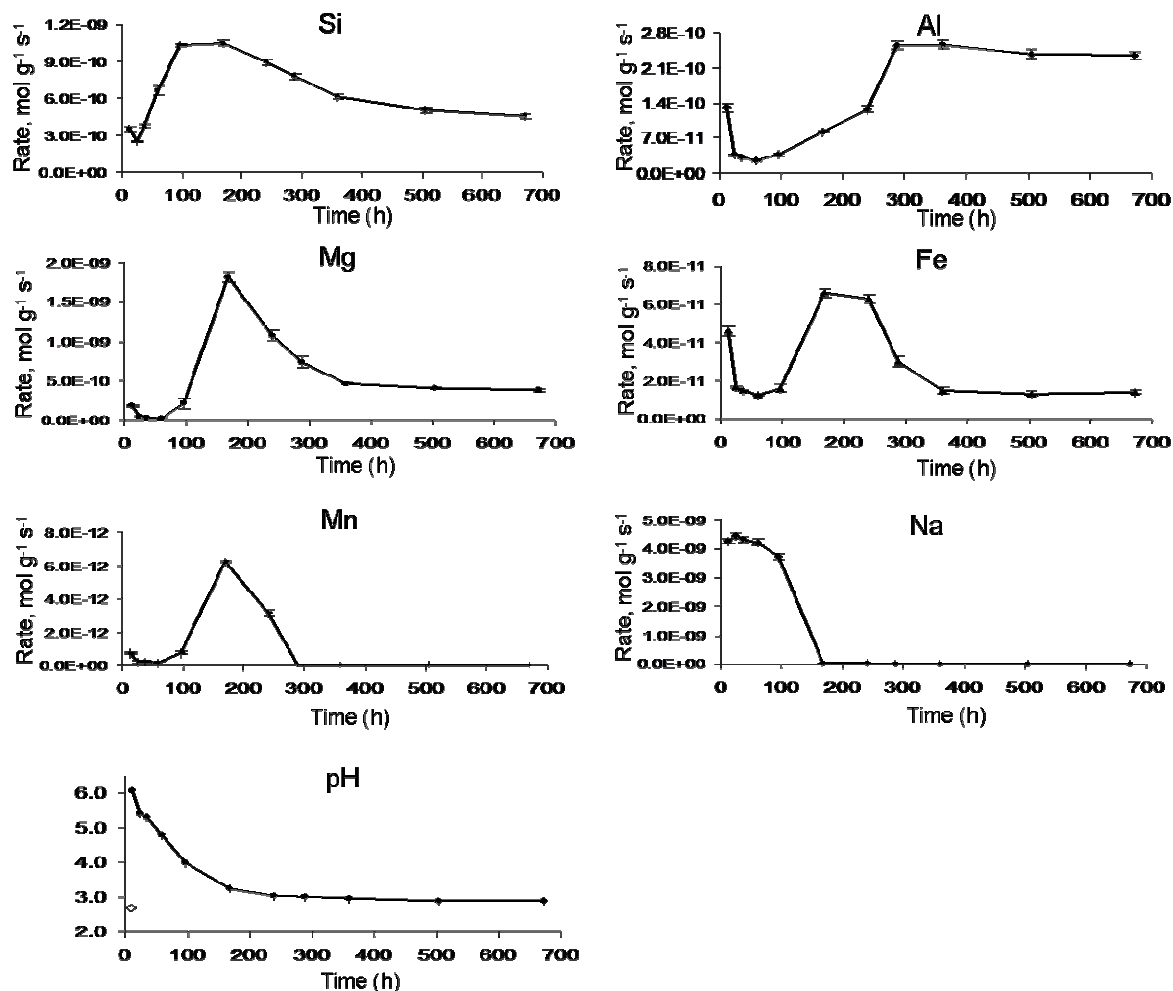


Fig. 3. The release rates in unit of $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ for elements and effluent pH (the open symbol indicates the influent pH) are shown in relation to time in the 672-hours dissolution experiment.

The rate of element release, plotted in Fig. 3, significantly changed with time, leading to four characteristic steps. At the onset of the experiment, a relatively high dissolution rate that rapidly decreased was observed. This behavior is typical and frequently found in dissolution experiments using fresh phyllosilicate samples (Kalinowski and Schweda, 1996; Malmström and Banwart, 1997; Metz et al., 2005; Wieland and Stumm, 1992). These high rates measured over the 30 first hours of the experiment were the consequence of the dissolution of high energy surface sites and/or the occurrence of ultrafine particles that may remain in the sample, despite the previous cleaning (Scott et al., 1981). The initial rates were controlled by quick cation exchange reactions that provoke the enhanced consumption of protons and, consequently, contribute to minimizing the rate of release in the first hours of the experiment. Then, during the decrease of Na release, the concentration of structural elements strongly increased. The decrease in the exchange reaction was correlated to the increase in the

dissolution reaction. After 168 hours, the concentration of Si, Mg, Fe and Mn was significantly reduced. A reverse trend was observed for the Al release rate, which gradually increased up to 288 hours. After 500 hours, the release rate of Si, Al, Mg, Fe and Mn became independent of time, and the concentration in the outflow solutions remained constant. The dissolution rate for these experimental conditions may be readily obtained when steady state concentrations in the outflow solutions are reached. We considered that steady state conditions were approached after 500 hours. Normalized dissolution rates at pH 2.70 were calculated from the initial surface area and on the Si, Mg and Al stabilized concentrations using Equation 2. The normalized rates for cation release (R_M) were $2.4 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ mol vermiculite $m^2 s^{-1}$ with respect to Si, $2.2 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ with respect to Mg, and $2.4 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ with respect to Al.

2.3.2. Solid Phase Analysis

2.3.2.1 Sample Observations

SEM observations showed that the fresh vermiculite sample was characterized by grains with a relatively regular shape and smooth basal surface (Fig. 4a). Changes were observed after the dissolution experiment: many cracks appeared on the basal surface of the leached vermiculite (Fig. 4b) but no etch pit development or sheet curling were observed as had been reported for the dissolution of biotite under acid conditions (Turpault and Trotignon, 1994). The features we observed were previously described as solution channels in studies of chlorite weathering under acid conditions (Ross, 1969). This author suggested that dissolution of chlorite was not just a process that occurred at the grain edges, but one that started at any point where cracks, structural defects and weaknesses apparently predisposed sites to acid attack. The observations of Brandt et al., (2002) at the molecular scale with an atomic force microscope confirm Ross' hypothesis.

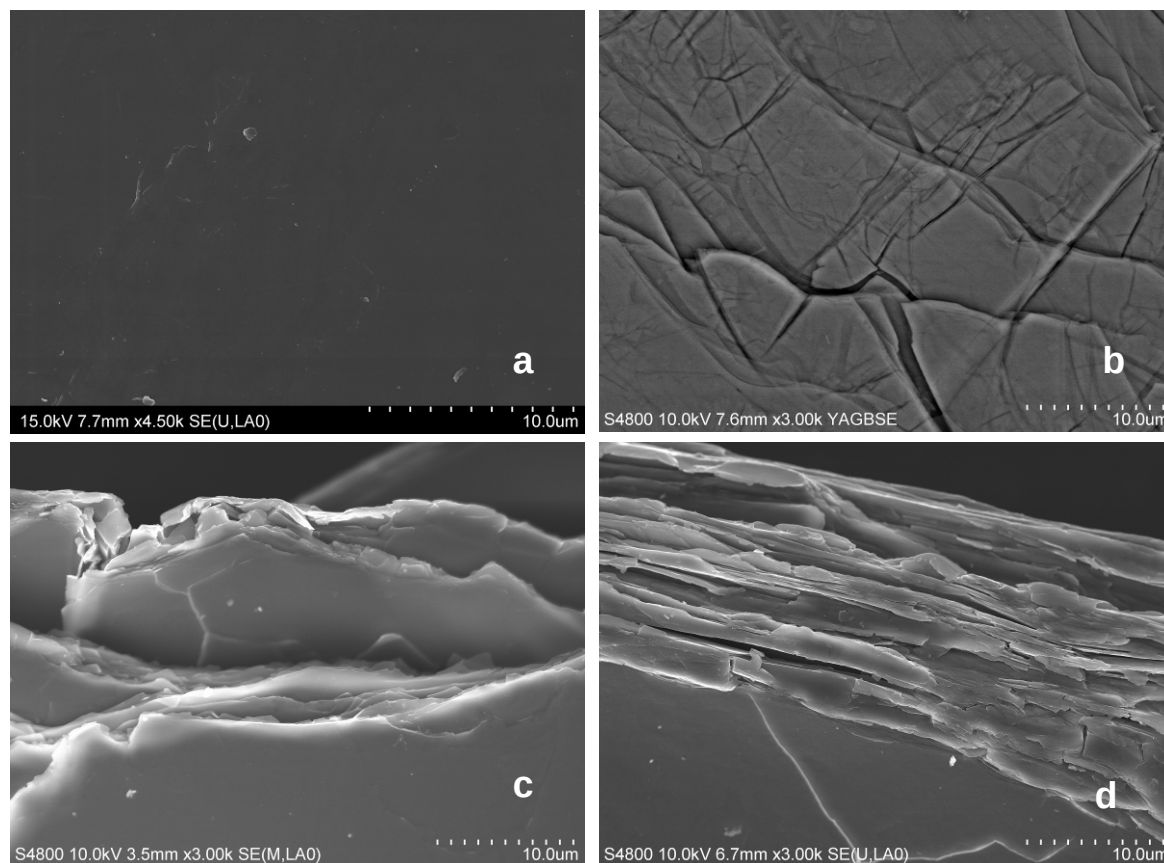


Fig. 4. SEM microphotographs of unreacted (a, basal surface , and c, crystal border) and 672-hour reacted vermiculite (b, basal surface, and d, crystal border).

Surface and perimeter measurements of particles using Leica QWin software image analysis showed no differences between raw and reacted samples. The average values calculated from 500 particles per sample were statistically identical. Perimeter values were 1.44 ± 0.26 and 1.42 ± 0.37 mm for the unreacted and end-reacted samples, respectively, and the basal surface area was $0.11 (\pm 0.09)$ mm² for both. The high standard deviations were due to the particle range from 200 to 400 μm.

Microprobe analysis has shown that reacted vermiculite has a homogeneous chemical composition and no alteration zones, i.e., no changes in the stoichiometry of the average composition of the mineral from the outside to the inside crystals. This indicates that no chemical zonation of the dissolved mineral was created during the experiment.

Numerous studies on mica weathering have shown that K-depleted alteration zones grow from the edge-faces of particles (d100 planes) in the direction of the unaltered core. Consequently, our observations showed that the vermiculite weathering under these experimental conditions was different from mica dissolution and mainly occurred at the expense of the basal surfaces (d001).

2.3.2.2 Total Chemical Analysis

The bulk chemical composition of the vermiculite (unreacted and reacted) after K saturation is presented in Table 1. Reacted samples revealed important changes for K₂O content that drastically decreased with time. This reduction was linked to the CEC decrease. Loss on ignition between 110° and 1000°C strongly increased between the onset and the end of the experiment, revealing an increase in the hydration and hydroxylation of the vermiculite sample. Observations of structural element content showed that the stoichiometry of the reacted samples was not strongly modified for the majority of elements, but that significant changes occurred: increase in Al/Si (+6.4%) and Fe/Si (+13%) molar ratios and limited decrease for Mg/Si (-2.4%).

Table 1. Chemical composition of K-saturated vermiculite samples (wt. % oxides).

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (total Fe)	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	LOI	Total
unreacted	38.53	16.72	4.70	24.27	0.12	0.31	7.88	6.5	99.1
12H	38.94	17.07	4.85	24.08	0.12	0.31	7.87	6.7	99.9
36H	38.43	16.71	4.77	23.88	0.12	0.30	6.32	7.8	98.3
60H	38.13	16.62	4.72	23.73	0.12	0.30	4.43	9.9	98.0
96H	37.98	17.07	4.81	23.85	0.12	0.31	2.71	11.1	98.0
168H	37.81	17.76	4.89	23.21	0.11	0.32	1.98	11.9	98.0
240H	38.51	18.05	4.98	23.24	0.11	0.33	1.53	12.8	99.6
672H	37.97	17.79	5.45	22.92	0.11	0.39	1.51	12.8	98.9

2.3.2.3 XRD Analysis

Unreacted Mg-saturated vermiculites had an interlayer distance of 1.429 nm ($\pm$ 0.002) at air moisture of 50% (Fig. 5). The XRD reflections were sharp and symmetrical. XRD patterns of Mg-saturated and EG-solvated vermiculite did not show any displacement of the basal reflections.

After K saturation at 20°C, this spacing collapsed to 1.014 nm ($\pm$ 0.002) with a little shoulder on the low angles and the d(002) reflection at 0.716 nm observed after Mg saturation disappeared (Fig. 5).

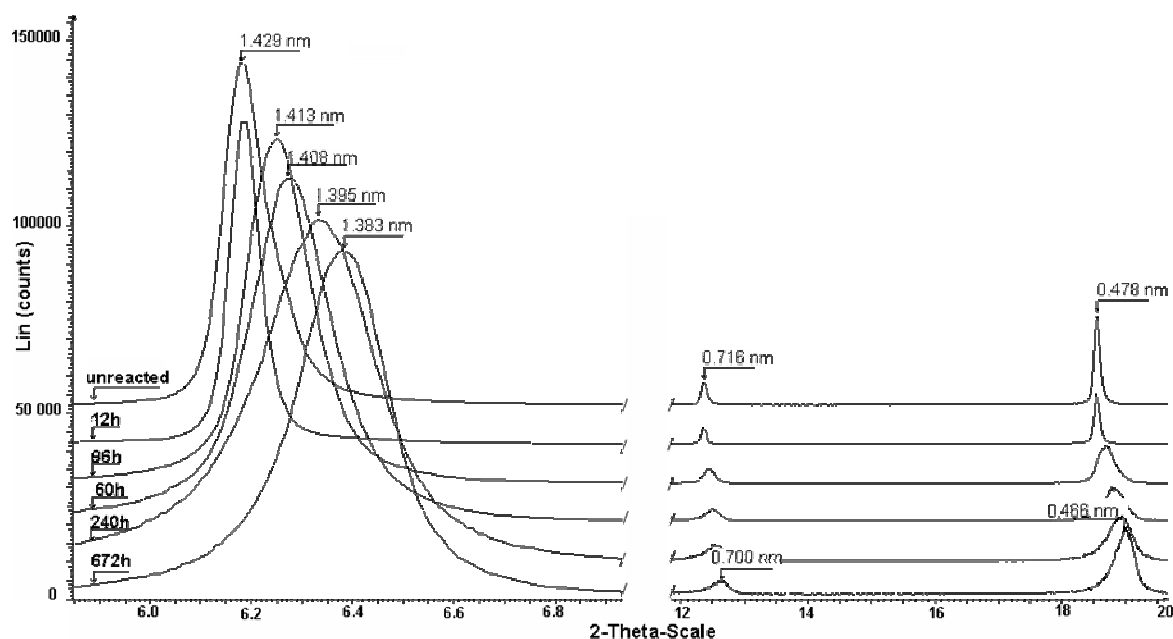


Fig. 5. X-ray diffraction patterns (Cu K-radiation) of the unreacted and different reacted steps of vermiculite after Mg-saturation.

Some significant differences appeared in the XRD traces at the different steps of the experiment, as illustrated in Figs. 5 and 6.

Figure 5 showed that after Mg saturation, only minor changes occurred, consisting of regular displacements of the $d(001)$, (002) and (003) basal spacing of the reacted vermiculite towards the wide angles when the reaction time increased. The shift ranged between 1.425 and 1.383 nm from the 12h to the 672h durations without any significant decrease in their intensities. In addition to the displacement, the $d(001)$ basal spacings showed an increase in their surface area with incubation time. Wider spacing of (001) reflections of smectite and micas after dissolution under acidic conditions were also reported by (Breen et al., 1995; Kalinowski and Schweda, 1996). The changes in positions of the (001) reflections during the flow-through experiment of the present study can be related to a decrease of the sheet organization and to an exchange of interlayer cations (Metz et al., 2005).

Figure 6 showed that the $d(001)$ basal spacings of the reacted vermiculite did not collapse like the initial mineral at 1.013 nm after K saturation. This behavior was attributed to the occurrence of hydroxy-interlayer material. The $d(001)$ value increased with the incubation time, shifting from 1.027 nm for the 12h sample to 1.385 nm for the 672h one. This change reflected an increase in the degree of hydroxylation of the interlayered cation. The basal reflections of the 36h, 60h and 96h reacted vermiculites (ranging between 1.054 and 1.356 nm) showed a broad peak expression of a non-homogeneous hydroxylation in the interlayers.

The collapse of the hydroxy-interlayered structures to spacings between 1.4 and 1.013 nm (unreacted) was attributed to an irregular interstratified structure. After 96 hours of reaction and K saturation, the basal spacing of the sample shifted very little, the peaks became sharp and no collapsing occurred. This suggests that all interlayer spaces were hydroxylated.

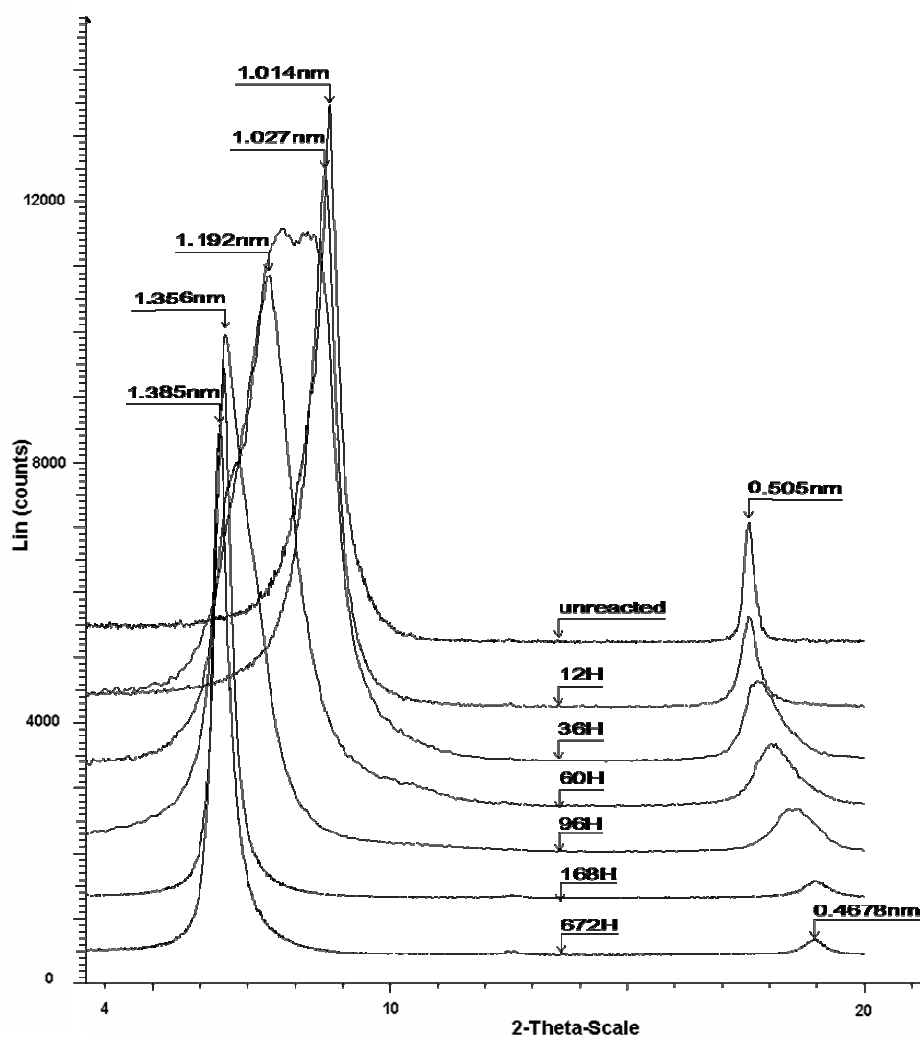


Fig. 6. X-ray diffraction patterns (Cu K α -radiation) of the unreacted and different reacted steps of vermiculite after K-saturation. The figure shows the evolution of interlayer collapse when reaction time increases from 0 to 672 hours.

The behavior of the vermiculite after heating is illustrated with the 60h and 672h K-saturated samples in Fig. 7. The XRD patterns of K-saturated and heating at 110°C showed a total collapse at 1.015 nm for the 12h sample opposed to a partial collapse at 1.234 nm for the last step of incubation. At 330°C, the samples collapsed to 1.032, 1.049, 1.060, 1.081 and 1.083 nm, respectively, for the 36h, 60h, 96h, 168h, 240h and 672h samples. This behavior is typical for hydroxy-interlayered vermiculites and illustrated a gradient of hydroxylation as a

function of the reaction time. When the heating reached 550°C, all the interlayer spaces collapsed, as well as the unreacted sample.

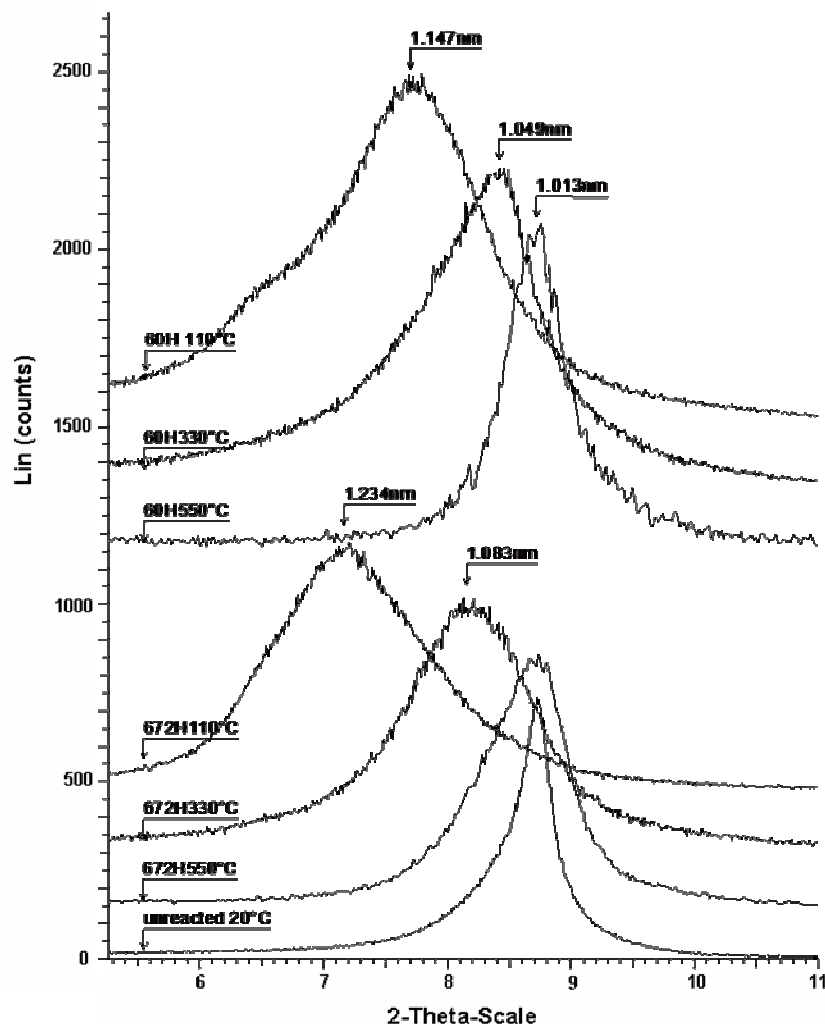


Fig. 7. X-ray diffraction patterns (Cu K-radiation) of the unreacted sample at 20°C, 60-h and 672-h reacted samples of vermiculite after K-saturation and increasing heating. The collapse occurs entirely at 550°C for both reaction steps.

The tricitrate treatment, which completely destabilized the aluminum hydroxide of interlayered smectite and vermiculite, did not lead to a complete collapse after K saturation in the present experiment (Fig. 8). The samples that have the highest degree of hydroxy-interlayering (672h, 240h, 168h, 96h) collapsed less readily than the others and presented two distinct peaks, one in the 1.17-1.08 nm range and one at 1.04 nm after K saturation. The intensity ratios between these two peaks regularly increased with the incubation time. The tricitrate extraction did not efficiently remove the well-stabilized interlayer hydroxide.

XRD patterns of Mg-saturated and EG-solvated vermiculite samples after the tricitrate treatment did not show any displacement of the basal reflections.

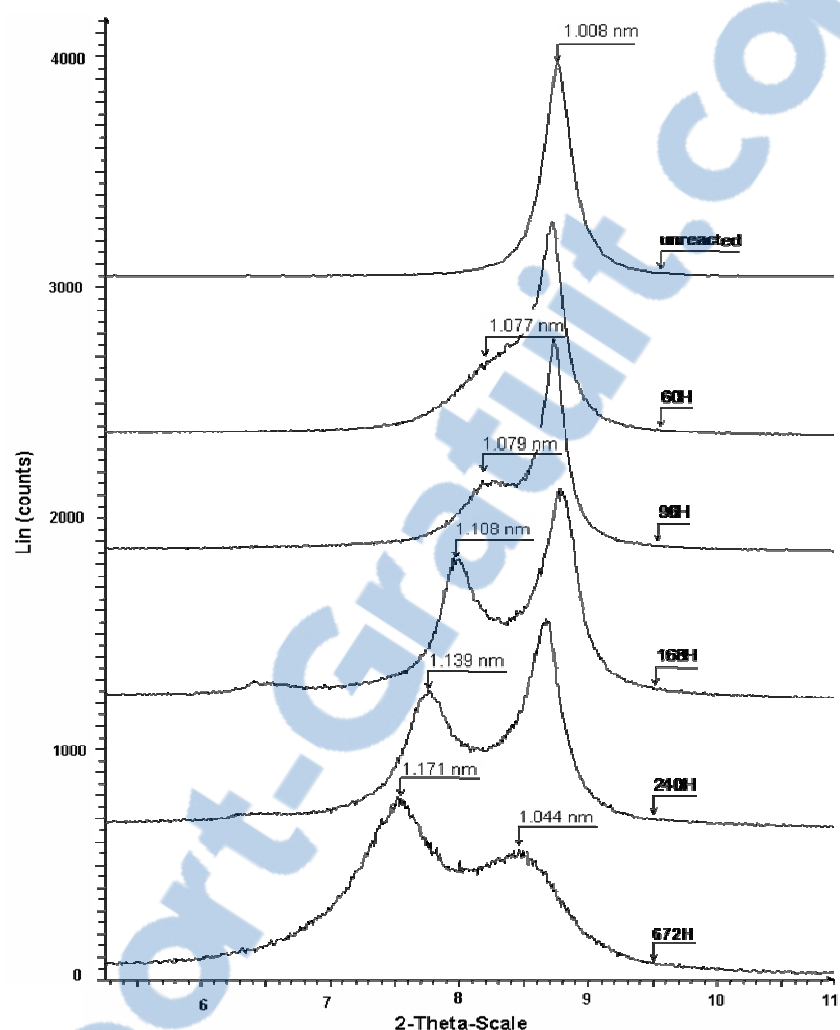


Fig. 8. X-ray diffraction patterns (Cu K-radiation) of the unreacted and different reacted steps of vermiculite after TrCi treatment and K-saturation. The figure shows the difficulty involved in tricitrate treatment to completely extract the hydroxy-interlayering material and, consequently, the uncollapse of the interlayer after K-saturation.

2.3.2.4 Cation Exchange Capacity

The impact of the reaction time on the decrease in CEC, which was attributed both to precipitation in the interlayer space and to change in the layer charge was presented in Fig. 9. The CEC was negatively correlated with Al and Fe extracted by tricitrate extraction. The cation exchange capacity of vermiculite drastically decreased by 72% during the first 96 hours. After this, the decrease was less and reached 85.5% after 240 hours. Both CEC and Al

extracted content then remained stable until the end of the experiment, but the Fe content of the extract still increased.

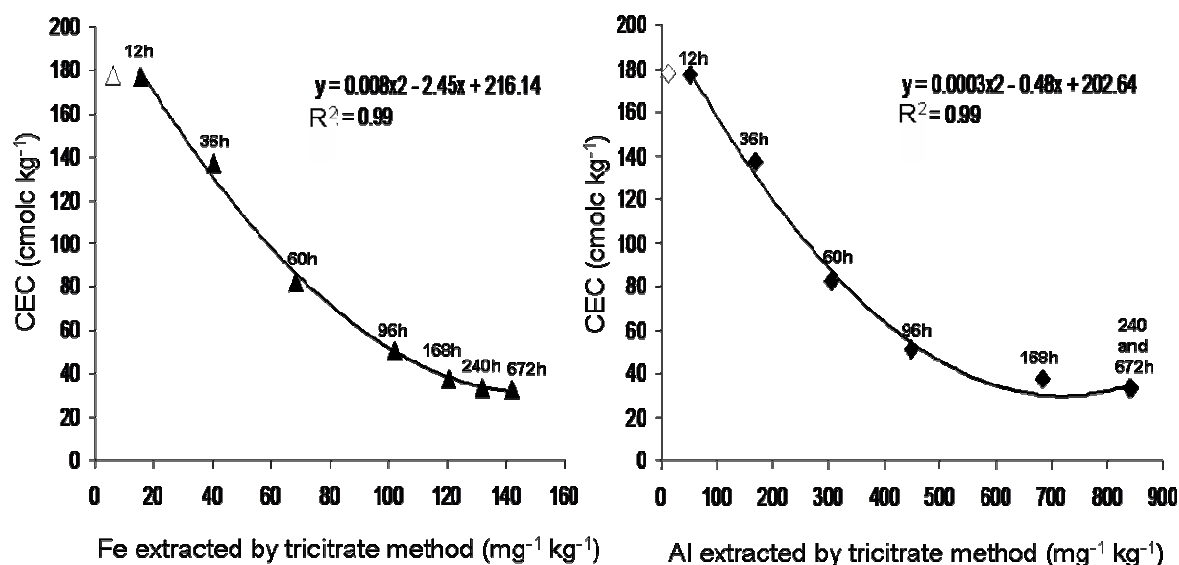


Fig. 9. Relation between CEC and Al, Fe extracted by Na hot tricitrate method. The open symbol represents the unreacted sample.

2.4 Discussion

2.4.1. Stoichiometry of Dissolution

If no impurities, defects or chemical zonation exist, non-stoichiometric dissolution may be the result of precipitation of the reaction products in a secondary phase or the preferential dissolution of one or more elements and the formation of a leached layer enriched in the other components (Metz et al., 2005). Rates of element release were used to clarify the stoichiometry of the dissolution reaction. The stoichiometry of the reaction was presented in Fig. 10 as release rate ratios for major compounds over time, together with the molar element ratios in the vermiculite at all steps of the dissolution reaction.

For most sheet silicates, congruent dissolution was reported for steady state conditions (Cama et al., 1994; Metz and Ganor, 2001), while incongruent dissolution was typical of the initial phase of reaction for many silicates (Nagy, 1995). According to these authors, our experiment showed that the first steps of dissolution were far from stoichiometry (Fig. 10). Between 0 and 96 hours, an excess release of Si over Mg was observed, and after 96 hours, the reverse occurred. At steady state, a quasi stoichiometric release was reached for these two elements.

The Al/Si ratio in solution was less than the Al/Si ratio of the solid phase during the whole experiment and, at the end of the run, a quasi stoichiometric release was approached.

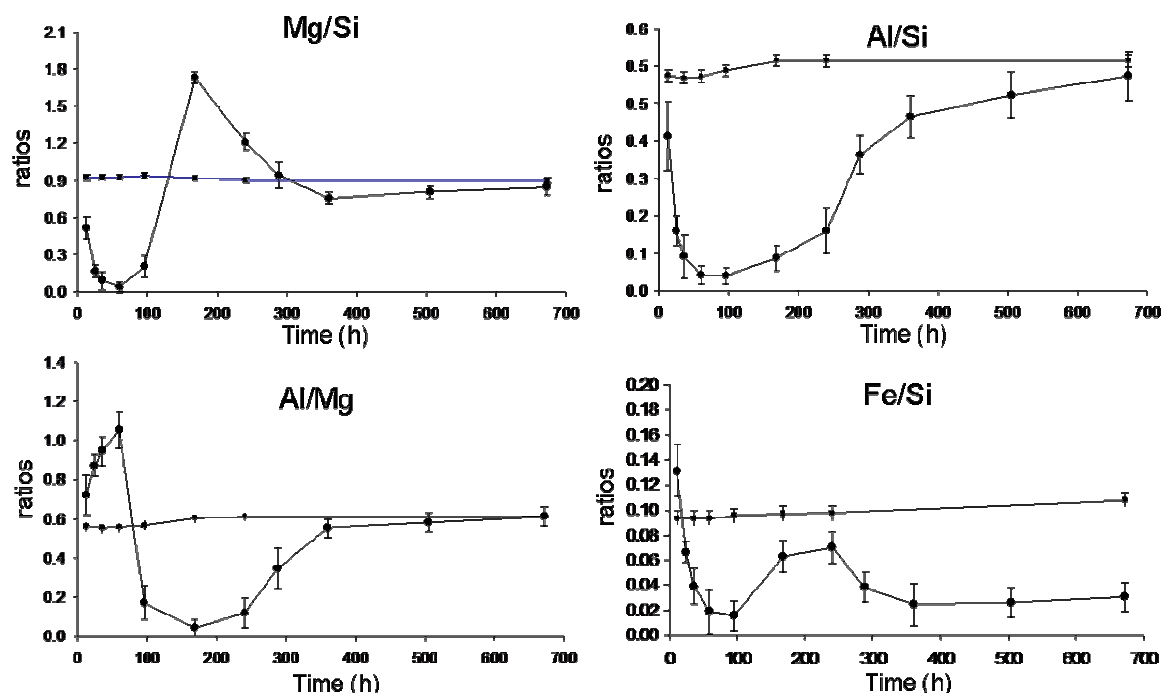


Fig. 10. Evolution of element ratios of the vermiculite sample (square symbols) compared to release ratios (circle symbols). The error bars represent the standard deviation for the solutions ($n=10$) and the analytical errors for the solid analysis.

In the absence of data about homogeneous trioctahedral vermiculite dissolution in the literature, we compared our results with phlogopite dissolution, which has a similar chemical composition to this vermiculite (except for K content). Generally, the results showed a congruent dissolution in acid media for phlogopite. Using an ion-exchange resin to absorb dissolved cations and to provide a source of H^+ to maintain an acid pH, Clemency and Lin (1981) measured a congruent dissolution rate of phlogopite at pH 3.3. Kalinowski and Schweda (1996) found a continuous preferential leaching of interlayer K without any significant modification of the cationic composition of the 2/1 layer. Kuwahara and Aoki (1995) studied the dissolution of phlogopite in 0.01N HCL/0.1M NaCl solutions at pH 2 from 50 to 120°C. They observed nearly congruent dissolution at 50° and 80°C. These results were similar to those found in this study. In general, non-stoichiometric dissolution almost always occurred in the initial phases of the experiments, but by increasing duration, at $T > 25^\circ C$, or by pretreating solids, dissolution rapidly approached congruency when undersaturation with respect to Al or Mg phases was maintained (Nagy, 1995).

During the experiments, the Al rate revealed a different pattern over time when compared with the other structural elements (Fig. 3). In contrast, Al did not show a maximum release rate between 48 and 288 hours, but its concentration gradually increased from very low starting concentrations to high ones at steady state. A low release rate with respect to Si can indicate that Al was less leached compared to Si, or that it is precipitated into a secondary phase. Because the Si-O bond is known to be the strongest in the silicate structure, the preferential leaching of Si over Al seems very unlikely (Kalinowski and Schweda, 1996). The precipitation of aluminum appeared to be the most reasonable explanation.

Results of equilibrium calculations (Table 2) showed that Al can precipitate into different mineral species up to 96 hours of dissolution, and this can partly explain the low release rate of Al during this time interval. XRD, CEC and aluminum extraction investigations showed a progressive aluminization of the interlayer spaces. Additionally, the undetection of secondary Al phases in the 12h, 36h, 68h and 96h samples using XRD, SEM and microprobe analysis tended to demonstrate that Al precipitated only in the interlayer spaces of the vermiculite. After 96 hours, the calculated undersaturation with respect to Al mineral phases and the continuous aluminization of the interlayer spaces suggest an 'anti-gibbsite effect', previously described by Jackson (1963a). The partial formation of a stable hydroxyl-Al interlayer may inhibit gibbsite formation (RICH, 1968); aluminum precipitation in the interlayer spaces of expandable minerals is responsible for the low concentration in the solution and leads to the so called 'anti-gibbsite effect'.

Release of octahedral Fe appeared to be less rapid than Si and Mg throughout the entire experiment (Fig. 10). This observation revealed that the Fe release rate was less than the stoichiometry or that Fe was precipitated in a secondary phase. The saturation index calculated using the Visual Minteq speciation program indicated that samples were supersaturated with respect to several Fe phases such as ferrihydrite (Table 2), and the control of Fe by precipitation of secondary phases was likely to explain the low release rate of Fe. On the other hand, vermiculite samples were examined with SEM at all steps of the dissolution experiment to characterize the morphology and the presence of these secondary phases.

Table 2. Saturation indices for selected phases calculated with the speciation program, Visual MINTEQ, Version 51. for the collected samples (gray boxes: oversaturation).

	12H		24H		36H		68H		96H		168H		240H		360H		504H		672H	
Mineral	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)	log IAP	sat index (=log IAP-log Ks)
Al(OH)3 (am)	7.8	-1.5	7.9	-1.4	7.9	-1.4	7.6	-1.7	6.6	-2.7	5.0	-4.3	4.7	-4.6	4.8	-4.5	4.5	-4.8	4.6	-4.7
Al(OH)3 (Soil)	7.8	0.9	7.9	1.0	7.9	1.0	7.6	0.8	6.6	-0.2	5.0	-1.9	4.7	-2.2	4.8	-2.1	4.5	-2.3	4.6	-2.3
Al2O3	15.6	-0.6	15.8	-0.4	15.8	-0.3	15.3	-0.9	13.3	-2.9	10.0	-6.2	9.3	-6.8	9.5	-6.6	9.1	-7.1	9.1	-7.0
Boehmite	7.8	0.8	7.9	0.9	7.9	0.9	7.6	0.7	6.6	-0.3	5.0	-2.0	4.7	-2.3	4.8	-2.2	4.5	-2.5	4.6	-2.4
Brucite	4.1	-11.4	4.1	-11.4	4.1	-11.4	3.8	-11.7	3.7	-11.8	3.2	-12.3	2.6	-12.9	2.1	-13.4	1.9	-13.6	1.9	-13.6
Chalcedony	-3.9	-0.6	-4.1	-0.8	-3.9	-0.6	-3.6	-0.3	-3.4	-0.1	-3.4	-0.1	-3.5	-0.2	-3.6	-0.3	-3.7	-0.4	-3.8	-0.5
Chrysotile	4.6	-24.9	4.3	-25.2	4.7	-24.9	4.2	-25.4	4.3	-25.2	2.8	-26.7	1.0	-28.6	-0.8	-30.4	-1.6	-31.2	-1.7	-31.2
Cristobalite	-3.9	-0.8	-4.1	-1.0	-3.9	-0.8	-3.6	-0.5	-3.4	-0.4	-3.4	-0.4	-3.5	-0.4	-3.6	-0.6	-3.7	-0.7	-3.8	-0.7
Diaspore	7.8	2.3	7.9	2.4	7.9	2.4	7.6	2.2	6.6	1.2	5.0	-0.5	4.7	-0.8	4.8	-0.7	4.5	-0.9	4.6	-0.9
Ferrihydrite	4.6	2.7	4.5	2.6	4.5	2.6	4.3	2.5	3.8	1.9	3.3	1.5	3.0	1.1	2.2	0.4	2.0	0.2	2.1	0.2
Ferrihydrite (aged)	4.6	3.2	4.5	3.1	4.5	3.1	4.3	3.0	3.8	2.5	3.3	2.0	3.0	1.6	2.2	0.9	2.0	0.7	2.1	0.8
Gibbsite (C)	7.8	1.5	7.9	1.6	7.9	1.6	7.6	1.3	6.6	0.3	5.0	-1.3	4.7	-1.7	4.8	-1.5	4.5	-1.8	4.6	-1.8
Goethite	4.6	4.9	4.5	4.8	4.5	4.8	4.3	4.6	3.8	4.1	3.3	3.6	3.0	3.3	2.2	2.6	2.0	2.4	2.1	2.4
Halloysite	7.8	0.7	7.7	0.5	8.0	0.9	8.0	0.9	6.4	-0.7	3.1	-4.0	2.3	-4.8	2.3	-4.8	1.6	-5.5	1.6	-5.5
Hematite	9.1	12.3	8.9	12.1	8.9	12.1	8.6	11.8	7.6	10.7	6.6	9.8	5.9	9.1	4.5	7.6	4.1	7.2	4.2	7.3
Imogolite	11.7	1.3	11.7	1.3	11.9	1.5	11.6	1.3	9.9	-0.5	6.5	-3.8	5.8	-4.5	5.9	-4.5	5.3	-5.1	5.3	-5.0
Kaolinite	7.8	2.4	7.7	2.2	8.0	2.6	8.0	2.6	6.4	1.0	3.1	-2.3	2.3	-3.1	2.3	-3.2	1.6	-3.8	1.6	-3.9
Lepidocrocite	4.6	3.2	4.5	3.1	4.5	3.1	4.3	2.9	3.8	2.4	3.3	1.9	3.0	1.6	2.2	0.9	2.0	0.7	2.1	0.7
Maghemite	9.1	2.7	8.9	2.6	8.9	2.5	8.6	2.2	7.6	1.2	6.6	0.2	5.9	-0.4	4.5	-1.9	4.1	-2.3	4.2	-2.2
Magnesianferite	13.2	0.2	13.1	0.0	13.1	0.0	12.4	-0.7	11.3	-1.8	9.8	-3.2	8.6	-4.5	6.6	-6.5	6.0	-7.1	6.1	-7.0
Mg(OH)2 (active)	4.1	-14.7	4.1	-14.7	4.1	-14.7	3.8	-15.0	3.7	-15.1	3.2	-15.6	2.6	-16.2	2.1	-16.6	1.9	-16.8	1.9	-16.9
Periclase	4.1	-15.4	4.1	-15.4	4.1	-15.4	3.8	-15.7	3.7	-15.8	3.2	-16.3	2.6	-16.9	2.1	-17.4	1.9	-17.6	1.9	-17.6
Quartz	-3.9	-0.2	-4.1	-0.4	-3.9	-0.2	-3.6	0.1	-3.4	0.3	-3.4	0.3	-3.5	0.2	-3.6	0.1	-3.7	0.0	-3.8	-0.1
Sepiolite	-3.4	-17.6	-3.9	-18.1	-3.4	-17.6	-3.3	-17.5	-2.8	-17.0	-3.8	-18.1	-5.2	-19.4	-6.6	-20.8	-7.3	-21.5	-7.4	-21.6
Sepiolite (A)	-3.4	-22.2	-3.9	-22.7	-3.4	-22.1	-3.3	-22.0	-2.8	-21.6	-3.8	-22.6	-5.2	-23.9	-6.6	-25.4	-7.3	-26.1	-7.4	-26.2
SiO2 (am,gel)	-3.9	-1.4	-4.1	-1.5	-3.9	-1.4	-3.6	-1.1	-3.4	-0.9	-3.4	-0.9	-3.5	-1.0	-3.6	-1.1	-3.7	-1.2	-3.8	-1.2
SiO2 (am,ppt)	-3.9	-1.4	-4.1	-1.5	-3.9	-1.3	-3.6	-1.1	-3.4	-0.9	-3.4	-0.9	-3.5	-0.9	-3.6	-1.1	-3.7	-1.2	-3.8	-1.2
Spinel	19.7	-11.9	19.9	-11.7	19.9	-11.7	19.1	-12.5	17.0	-14.6	13.2	-18.4	12.0	-19.6	11.7	-19.9	11.0	-20.6	11.1	-20.5

At the observation scale (10 nm at 15 kV), no secondary phase was detected by SEM; the particle surfaces were very clean.

Consequently, we suggest that Fe precipitated only in the interlayer space where the chemical environment was more buffered by comparison to the external environment. Taking these results into account allowed us to prioritize the latter explanation. Since we were able to demonstrate above that the release of Mg, Al and Si from the interlayer is near stoichiometric at the end of the experiment, we assume that the release of Fe is nearly stoichiometric as well.

2.4.2. Dynamics of the Aluminization Process

The Al/Si ratio in solution gradually increased from 100 hours until the end of the experiment (Fig. 10) when it became close to stoichiometry with respect to initial vermiculite. Up to 288 hours, this increase was related to both the Al rate increase and the Si rate decrease, but after stabilization of the Al rate at 288 hours, it was only contingent on the Si rate variation (Fig. 3). This indicated that the release rate of Al had reached a steady state and stoichiometric value at 288 hours. The stoichiometric release of Al and Si at the end of the experiment was obtained by an adjustment of the Si release rate. This may indicate that interlayer aluminization was maximal at 288 hours when the Al release rate had reached stoichiometry. Consequently, after 288 hours, aluminum concentration was not controlled by Al precipitation in the interlayer, but rather by the surface reaction that depends on the morphology of the mineral surface, proton and aluminum diffusion through the mineral structure and transport by molecular diffusion through a diffusion boundary layer (Jeschke and Dreybrodt, 2002). Stability of the interlayered material by DRX tested by heat treatment revealed that it was stable between 240 hours and 672 hours because the same collapse was observed. This indicates that the acid leaching did not affect the stability of the Al interlayered material after 240 hours. Additionally, the amount of Al extracted by the tricitrate treatment for the 240-h and the 672-h samples was about the same (Fig. 9). This indicated that the Al rate measured during this interval of time was limited to the structural layer and not to interlayer material. We suggest that the dissolution process during the experiment solely affects the silicate layer, and that aluminization of the interlayer occurred up to 288 hours when Al released in solution had reached a steady state and a stoichiometric value.

2.4.3. Calculations of Al and Fe Interlayer Quantities

The Mg/Si ratio calculated for the cumulated amounts in solution at the end of the experiment (0.94) was approximately equal to the initial ratio of the vermiculite (0.92). This result

revealed that the cumulated amounts of elements leached from the mineral structure were stoichiometric. Consequently, we assumed that the cumulated amount of aluminum leached was stoichiometric as well, although Al precipitated in the interlayer space. The amounts of Si and Mg in solution make it possible to calculate the quantity of Al released from the tetrahedral and octahedral sheets. By subtracting the cumulated amounts of Al released in solution from the total amount leached from the structure, we can calculate the amount of Al that precipitated in the interlayer space. It was equal to 3.74×10^{-2} and 3.96×10^{-2} mol per 100g of vermiculite in relation to the Si and Mg released, respectively. It represented 10% of the total Al content of the 672-h sample. Using the vermiculite dissolution methodology that they developed, Kalinowski and Schweda (2007) found that 55% and 94% of Al released is readsorbed in the interlayer space at pH 3 and 4, respectively. In our case, this proportion was 44%. These values were on the same order of magnitude for the run at pH 3 but were difficult to compare because Kalinowsky and Schweda (2007) used impure vermiculite and a different methodology. The amount of Al extracted by the tricitrate treatment was 3.11×10^{-2} mol per 100g of vermiculite, and it represented 83% of the interlayer Al calculated from the Si release in solution. The residual interlayer Al remaining after the tricitrate extraction explained the incomplete collapse of the interlayer space after the K saturation observed by XRD. Assuming that the percentage of non-extracted interlayer Al was constant for all steps of the experiment, the amount of interlayer Al was recalculated, as well as the rate of interlayer aluminization (Fig. 11). The rate of Al-interlayering increased during the first 60 hours of the experiment and then decreased. Between 240 and 672 hours, aluminization of the interlayer was nearly equal to zero because, as shown above, the aluminization process occurred up to 288 hours.

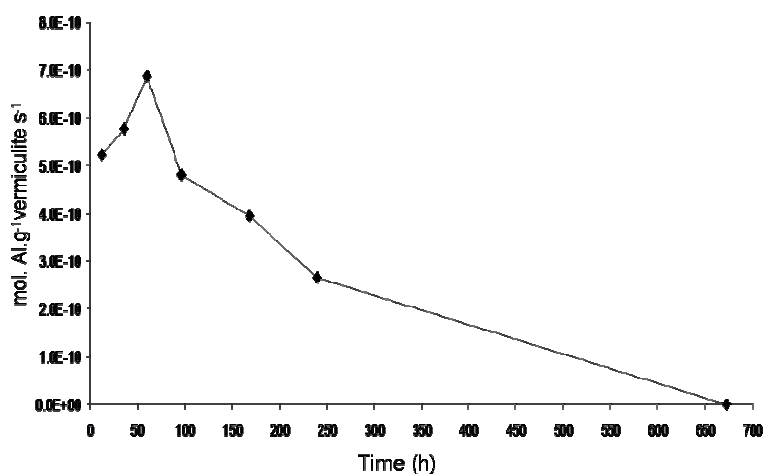


Figure 11. Rate of interlayer aluminization over time

The same calculation made with Fe gave an amount of 8.74×10^{-3} and 9.15×10^{-3} mol per 100g of vermiculite with respect to Si and Mg, respectively. The molar Fe/Al interlayer ratio (0.23) was of the same order of magnitude as the molar Fe/Al ratio of the initial vermiculite (0.18). Fe extracted by the tricitrate reagent in the 672-h sample (5.26×10^{-3} mol per 100g of vermiculite) represented 60% of the calculated interlayer Fe content. Both residual interlayer Al and Fe contributed to the incomplete collapse of the interlayer after tricitrate extraction and K saturation.

2.4.4. Relationship Between CEC Changes and the Layer Charge

Total layer charge of the hydroxy-interlayered vermiculite is the combination of the 'exchangeable charge', measured by K^+ saturation (Table 1), and the 'non exchangeable charge', represented by the $[Al_m(OH)_n]^{3m-n}$ ionic complex (Rich, 1968).

The maximum decrease in CEC occurred during the first 96 hours (88% of the maximal decrease), although the Al extracted by tricitrate was only 53% of the Al extracted at 672 hours. These results indicated that an important steric blocking of the interlayer exchange sites rapidly occurred during the first 96 hours, but that aluminization of the interlayer continued.

The decrease in CEC could be due to three different factors: (i) partial compensation of negative charges by hydroxy-interlayer material; (ii) variation in the layer composition; and (iii) vacancy formation and protonation of structural oxygens. The first factor was well established but not the other two.

As shown above, the stoichiometry of the layer of the reacted vermiculite was conserved at the end of the experiment and, consequently, variation in layer charge could be due to vacancy formation and protonation of structural oxygens. Calculation of the structural formulae for the reacted vermiculite with the usual method after subtraction of calculated interlayer aluminum showed an increase in the number of structural cations. An unusually high occupancy of the octahedral sites - higher than three for three possibilities - was observed. Indeed, a cation-enriching mechanism was not likely to occur because the leaching solution has a low salinity and the vermiculite stoichiometry was preserved. The results suggested that the weathering of the vermiculite was accompanied by a decrease in the structural cation occupancy, compensated for by protonation of oxygens. Consequently, the usual method for calculating the cationic composition of micas by equating their charge to 22 negative equivalents of the ideal $O_{10}(OH)_2$ anionic structure was unsuitable in the case of these altered particle rims in the absence of OH^- analysis because the ten structural oxygens

were partially protonated. We suggested, in agreement with Kalinowski and Schweda (1996), that the weathering of micas was accompanied by an apparent decrease in their layer charge resulting from the protonation of oxygens. The number of structural cations gradually decreases simultaneously if additional cations are not supplied from a solution with a relatively high salinity.

2.4.5. Particle Morphology

SEM observations suggested that dissolution of the vermiculite was not a process that solely occurred at the grain edge because their morphology was not significantly modified during the experiment (Figs. 4c, d). The average perimeter of particles was constant during the dissolution experiment, confirming the SEM observations. This was in contradiction with the general conclusion that sheet silicates preferentially dissolved inward from the particle edge (Nagy, 1995). Nevertheless, some studies have demonstrated that basal surfaces were also highly reactive, particularly because of water adsorption and subsequent dissolution and precipitation reactions (Johnsson et al., 1992). The many cracks observed on the basal surfaces suggested a significant reactivity. Contrary to vermiculite, micas considerably dissolved from the edge faces, probably because K was the most easily leached cation, allowing for an opening of the interlayer leading to subsequent dissolution.

The continuous stirring during the experiment could produce an exfoliation of vermiculite, thus increasing the number of reactive surfaces sites. On the other hand, it was possible that aluminization of the interlayer provided better stability and therefore limited the exfoliation. Authors like Kalinowski and Schweda (1996) found only very limited variations of surface area (measured by BET gas absorption) during stirred dissolution experiments of muscovite and phlogopite at pH 3, whereas the increase in surface area was considerably greater at pH 1, 2 and 4. Consequently, and in the absence of BET measurements for the reacted samples, it is difficult to conclude whether or not aluminization of the interlayer has an effect on crystal stability.

2.4.6. Comparison with Interlayer Aluminization in the Natural Environment

The global process of current soil functioning can be studied in situ using test minerals. The experiments consisted of introducing fresh minerals into soils and maintaining them over periods ranging from several months to several years. The concept was initiated by Sadio (1982) and used by Nugent et al., (1998), Ranger et al., (1990) in temperate forest soil and by

(Monterroso and Macias, 1998) in soils from mines. Augusto et al., (2001) used the same Na-vermiculite as in this study in an experiment aimed at testing the effect of tree forest species changes on current soil functioning in a set of twenty well-drained acidic sites (water pH between 3.5 and 4.5) in France. The minerals were incubated in soil for three years. The results showed that vermiculites incorporated into soil with low buffer capacity were the most acidified and changed to hydroxy-interlayered vermiculites. Figure 12 shows the reduction in CEC and the aluminum extracted using the tricitrate method. The amount of Al extracted by tricitrate was well correlated with the acidity of the soil layer where it was incorporated ($r^2 = 0.7$; $p = 0.001$) that supposed a pH-dependent interlayer aluminization (Augusto et al., 2001).

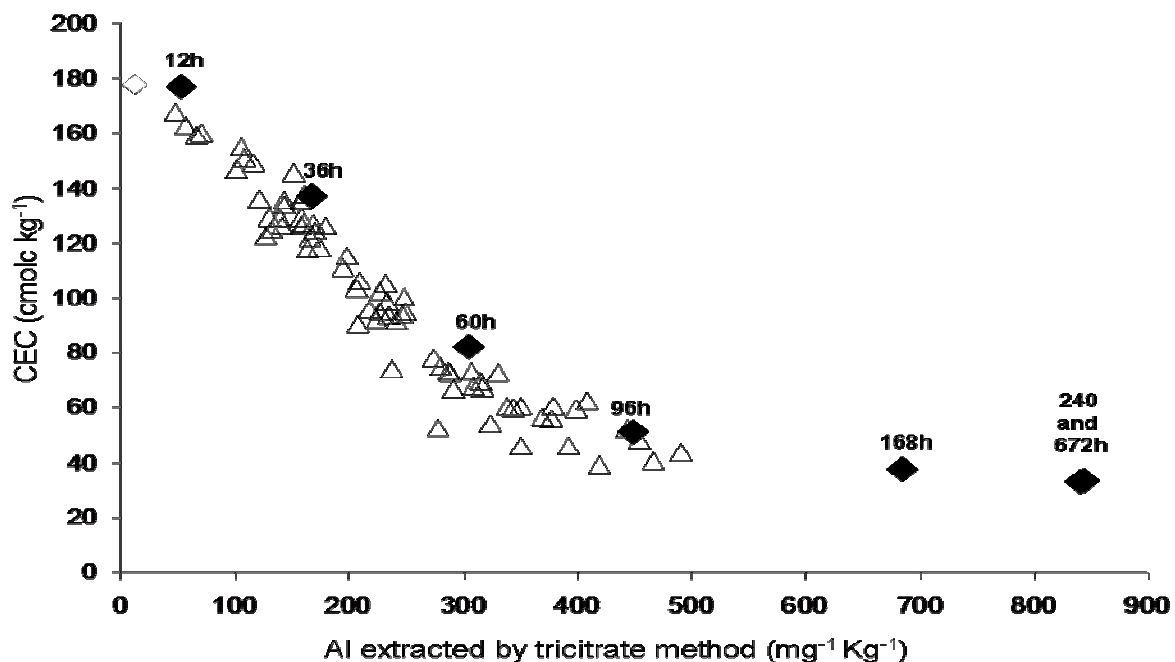


Fig. 12. Relation between CEC and Al tricitrate treatment. The diamond open symbol represents the unreacted sample, the black symbol the sample of this study and the triangular open symbol the test vermiculite samples from Augusto et al., (2001).

Consequently, proton activity seems to be the key factor for interlayer aluminization in acid soil. When compared with the present in vitro experiment, it can be observed that the variations of the same two parameters were in the same range. DRX analyzes of incubated vermiculite show the same general pattern, but no systematic heat pre-treatment was made by Augusto et al., (2001), limiting the understanding of the stability of the interlayer material. Van Rompaey et al., (2007) used trioctahedral vermiculite as a test mineral incorporated into O, E and Bh horizons from podzol for three years. The same pattern of interlayer

aluminization was described, and XRD analysis after heating showed a collapse of interlayer space that was on the same order of magnitude as in this study; no further stability was observed. Nevertheless, several differences between hydroxyl-interlayered clays found in soil and those synthesized in the laboratory have been reported in the literature. Generally, a greater stability of naturally interlayered vermiculites was reported (Barnhisel and Bertsch, 1989). The variations in stability were probably due to frequent drying and wetting cycles, and especially to the time scale for formations that led to ageing and stabilization of the interlayered material. Figure 12 shows that between 0 and 4 days, the CEC reduction and the amount of Al extracted were equivalent to those observed with test vermiculite incubated for three years in soil. Higher interlayering rates were found after 10 days in vitro but with only minor decreases in CEC. These two parameters changed in the same way in both studies, but mechanisms of Al-interlayering were probably partially different for vermiculites incubated in situ, although their behavior seemed to be the same. The chemistry of the soil solution was able to provide the vermiculite with numerous elements in addition to protons (e.g., organic compounds, 'base' cations and especially K, different forms of Al species).

2.5 Summary and Conclusions

Dissolution of trioctahedral vermiculite in HCl media at pH 2.7 rapidly leads to Al-hydroxy-interlayer vermiculite. Dissolution mainly occurred expense of basal surfaces. During the decrease in the release rate of exchangeable Na, the rate of extraction of structural elements strongly increased. Vermiculite dissolution was incongruent during the first 500 hours of the reaction. At the end of the experiment, the release rate for Si, Mg and Al were stoichiometric with respect to the vermiculite chemistry, showing the same behavior as phlogopite reported in the literature. Cumulated amounts of Si and Mg throughout the entire experiment indicated stoichiometric dissolution for tetrahedral and octahedral sheets. We assume that the cumulated release of Al and Fe were stoichiometric as well, although these elements partially precipitated in the interlayer space. This makes it possible to calculate the amount of precipitated Al and Fe in the interlayer space, which reached 3.74×10^{-2} mol per 100g of vermiculite for Al and 8.74×10^{-3} for Fe with respect to the total extracted Si. The rate of interlayer aluminization increased up to 60 hours and then regularly decreased. Aluminization stopped after 288 hours but Fe still precipitated in the interlayer space until the end of the experiment. At the end, the quantity of interlayer Al represented 10% of the total initial Al content of the vermiculite. The dissolution process during the experiment solely affected the

silicate layers but not the hydroxy-interlayer material. When steady state conditions were reached, the normalized dissolution rate (R_M) was $2.4 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ mol vermiculite $m^2 s^{-1}$ with respect to Si. Aluminum and Fe hydroxy-interlayer content was underestimated by the tricitrate extraction used in studies of soil mineralogy. Structural formulae of weathered vermiculites cannot be calculated in the absence of OH^- dosage because the formula unit was less than the habitual 22 negative charges per half unit cell.

Comparison with test vermiculite incorporated into acid soil (Augusto et al., 2001) shows an identical pattern for CEC decrease. The results observed under controlled conditions represent the theoretical basis for field experiments using vermiculites as test minerals.

CEC was a relevant parameter for this mineral with respect to soil functioning and the availability and dynamics of plant nutrients. The study of interlayer aluminization of phyllosilicates by acidolysis should be pursued in order to model its behavior according to the environment, especially the cation content of solutions, and H, K and Al, in particular.

Acknowledgments. We would like to thank P. Bonnaud and A. Legout for their technical assistance, M. Pelletier for the surface area measurements and Gail Wagman for reviewing the English. This work was supported by INRA (French National Institute of Agricultural Research) and the French Ministry of Research.

REFERENCES

- Ahlrichs J.L. 1968. Hydroxyl stretching frequencies of synthetic Ni-, Al-, and Mg-hydroxy-interlayers in expanding clays. *Clays clay miner.* **1**-, 63-71.
- Augusto L. Ranger J., Turpault M.-P., and Bonnaud P., 2001. Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. *Eur. j. soil sci.* **52**, 81-92.
- Aurousseau P. Curmi P., Buille S., and Charpentier S., 1983. Les vermiculites hydroxy-alumineuses du Massif Armoricaïn (France): Approche minéralogique, microanalytiques et thermodynamiques. *Geoderma* **31**, 17-40.
- Bain D.C. Mellor A., and Wilson M.J., 1990. Nature and origin of an aluminous vermiculitic weathering product in acid soils from upland catchments in Scotland. *Clay miner.* **25**, 467-475.
- Barnhisel R.I. and Bertsch P.M. (1989). Chlorites and Hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In *Minerals in soil environments*, 2nd edn (eds. J.B. Dixon and S.B. Weed). Soil Sc. Soc. Am. Madison. pp.729-788.
- Barnhisel R.I. and Rich C.I. 1963. Gibbsite formation from aluminium-interlayers in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **27**, 632-635.
- Barnhisel R.I. and Rich C.I. 1966. Preferential hydroxyaluminium interlayering in montmorillonite and vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**, 35-39.

- Blatter C.L. 1973. Hg-complex intergrades in smectite. *Clays clay miner.* **21**, 261-263.
- Brandt F. Bosbach D., Krawczyk-Bärsch E., Arnold T., and Bernhard G., 2002. Chlorite dissolution in the acid pH range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochim. cosmochim. acta* **67**, 1451-1461.
- Breen C. Madejova J., and Komadel P. 1995. Correlation of catalytic activity with infra-red, ²⁹Si MAS NMR and acidity data for HCL-treated fine fractions of montmorillonites. *Appl. clay sci.* **10**, 219-230.
- Brindley G.W. and Sempels R.E. 1977. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites. *Clay miner.* **12**, 229-237.
- Brown G. 1953. The dioctahedral analogue of vermiculite. *Clay miner. bull.* **2**, 64-70.
- Brunauer S. Emmett P.H., and Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- Cama J. Ganor J. and Lasaga A.C. 1994. The kinetics of smectite dissolution. *Min. Mag.* **58A**, 140-141.
- Carstea D.D. Harward M.E. and Knox E.G. 1970a. Comparison of iron and aluminium hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: I Formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **34**, 522-526.
- De La Calle Vian C. (1977) Structure des vermiculites. Facteurs conditionnant les mouvements des feuillets. Ph. D. thesis, Paris VI Univ.
- Dixon J.B. and Jackson M.L. 1962. Properties of intergradient chlorite-expandible layer silicates of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **26**, 258-362.
- Eeckman J.P. and Laudelout H. 1961. Chemical Stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Kolloid-Z.* **178**, 99-107.
- Frink C.R. 1965. Characteristics of aluminium interlayers in soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **29**, 379-382.
- Hsu P.H. 1968. Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminium interlayers. *Clays clay miner.* **16**, 303-311.
- Huang P.M. 1988. Ionic factors affecting aluminium transformations and the formation and the impact on soil and environmental sciences. *Adv. soil sci.* **8**, 1-78.
- Jackson M.L. 1963a. Interlayering in expandible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays clay miner.* **11**, 29-46.
- Jeschke A.A. and Dreybrodt W. 2002. Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. *Geochim. cosmochim. acta* **66**, 3055-3062.
- Ji-Quan X. 1983. Distribution of clay minerals in the soils of China. *Soil Sci.* **135**, 18-25.
- Johnsson P.A. Hochella M.F. Parks G.A. Blum A.E. and Sposito G. (1992) Direct observation of muscovite basal plane dissolution and secondary phase formation: An XPS, LEED, and SFM study. In *Water Rock interactions*. (eds. Y. K. Kharaka and A. S. Maest). Balkema, A.A, Rotterdam. pp. 159-162.
- Kalinowski B.E. and Schweda P. 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochim. cosmochim. acta* **60**, 367-385.
- Kalinowski B.E. and Schweda P. 2007. Rates and nonstoichiometry of vermiculite dissolution at 22°C. *Geoderma* **in press**.
- Karathanasis A.D. Adams F. and Hajek B.F. 1983. Stability relationships in kaolinite, gibbsite and Al-hydroxyinterlayered vermiculite soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. j.* **47**, 1247-1251.
- Keren R. 1980. Effect on titration rate, pH, and drying process on cation exchange reduction and aggregate size distribution of montmorillonite hydroxy-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **44**, 1209-1212.

- Kuwahara Y. and Aoki Y. 1995. Dissolution process of phlogopite in acid solutions. *Clays clay miner.* **43**, 39-50.
- Laudelout H. and Eeckman J.P. 1958. Chemical stability of clay suspensions treated with hydrogen ions *Intern. Soc. Soil Sci. Trans. II, IV Comm*, Hamburg.
- Macewan D.M.C. 1950. Some notes of the recording and interpretation of x-ray diagrams for soil clays. *J. Soil Sci.* **1**, 90-103.
- Malmström M. and Banwart S. 1997. Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochim. cosmochim. acta* **61**, 2779-2799.
- Metz V. Amram K. and Ganor J. 2005. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochim. cosmochim. acta* **69**, 1755-1772.
- Metz V. and Ganor J. 2001. Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochim. cosmochim. acta* **65**, 3475-3490.
- Meunier A. 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays clay miner.* **55**, 380-388.
- Monterroso C. and Macias F. 1998. Evaluation of the test-mineral method for studying minesoil geochemistry. *Soil Sci. Soc. Am. j.* **62**, 1741-1748.
- Nagy K.L. (1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In *Chemical Weathering Rates of Silicates Minerals*. (eds A. F. White, and S. L. Brantley). Min. Soc. Am. Washington. pp173-233.
- Nugent M.A. Brantley S.L. Pantano C.G. and Maurice P.A. 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspars weathering. *Nature* **395**, 588-591.
- Pai C.W. Wang M.K. King H.B. Chiu C.Y. and Hwong J.-L. 2004. Hydroxy-interlayered minerals of forest soils in A-Li Mountain, Taiwan. *Geoderma* **123**, 245-255.
- Pearson R.W. and Ensminger L.E. 1949. Types of clays minerals in Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **13**, 153-156.
- Perez-Maqueda L.A. Caneo O.B. Poyato J. and Perez-Rodriguez J.L. 2001. Preparation and characterization of micron and submicron-sized vermiculite. *Physics Chem. Min.* **28**, 61-66.
- Ranger J. Robert M. Bonnaud P. and Nys C. 1990. Les minéraux test, une approche expérimentale *in situ* de l'altération biologique et du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Effets des types de sols et des essences feuillues et résineuses. *Ann. sci. for.* **47**, 529-550.
- Rich C.I. 1960. Aluminium in interlayers of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **24**, 26-32.
- Rich C.I. 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays clay miner.* **16**, 15-30.
- Robert M. Razzaghe M. Vicente M.A. and Veneau G. 1979. Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Sci. sol* **2**, 153-174.
- Ross G.J. 1969. Acid dissolution of chlorite; Release of magnesium, Iron and Aluminium and mode of acidic attack. *Clays clay miner.* **17**, 347-354.
- Sadio S. (1982). Altération expérimentale de phyllosilicates-tests sous végétations forestières acidifiantes. Ph. D. thesis, Nancy I Univ.
- Scott J. Berner R.A. and Sjöberg E.L. 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering, I. Experimental studies of iron free minerals. *Geochim. cosmochim. acta* **45**, 2123-2135.
- Shen M.J. and Rich C.I. 1962. Aluminium fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **26**, 33-36.
- Suquet H. 1978. Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Ph. D. thesis, Paris VI Univ.
- Tamura T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. *J. Soil Sci.* **9**, 141-147.
- Turner R.C. 1965. Some properties of aluminium hydroxides precipitated in the presence of clays. *Can. J. Soil Sci.* **45**, 331-336.

- Turpault M.-P. and Trotignon L. 1994. The dissolution of biotite single crystal in dilute HNO_3 at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochim. cosmochim. acta* **58**, 2761-2775.
- Van Rompaey K. Van Ranst E. Verdoodt A. and De Coninck F. 2007. Use of the test-mineral technique to distinguish simple acidolysis from acido-complexolysis in a Podzol profile. *Geoderma* **137**, 293-299.
- Vicente M.A. Razzaghe M. and Robert M. 1977. Formation of aluminium hydroxy-vermiculite (intergrade) and smectite from micas under acidic conditions. *Clay miner.* **12**, 101-111.
- Wieland E. and Stumm W. 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C. *Geochim. cosmochim. acta* **56**, 3339-3357.

3 Vermiculites tests

3.1 Résultats

Rappels :

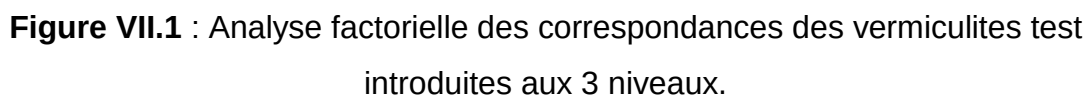
Les sachets de vermiculite test ont été incubés sous les peuplements de TsF, hêtres, Douglas et épicéas du bloc 1 pendant 4 années. Les minéraux ont été insérés aux profondeurs suivantes : -2, -5 et -20 cm. Les variables analysées (sur la vermiculite témoin et sur les minéraux incubés) sont la CEC, les éléments échangeables et les éléments extraits par les méthodes tamm (oxalate) et tamura (tricitrate).

3.1.1.1 Analyses des grandes tendances

L'AFC classe les objets dans un espace multivariable et permet une approche intégratrice de l'effet de différents facteurs.

Ce test statistique permet une visualisation des positions relatives des points expérimentaux dans le plan d'axes significatifs auxquels sont corrélées les variables initiales. Les AFC réalisées correspondent à l'ensemble de la base de données et, dans la mesure où l'effet essence serait plus important dans les horizons superficiels du sol que sur l'ensemble d'un profil (effet de l'humus, de la densité racinaire, du flux de solution), des AFC ont été réalisées pour chacun des 3 niveaux d'étudiés.

Les analyses correspondantes à l'ensemble des niveaux discriminent principalement l'effet des horizons (figure VII.1). Le plan des 2 premiers axes significatifs de l'AFC montrent que globalement sur l'axe 1 le niveau -2 cm s'oppose au niveau -20 cm. Les points d'analyses du niveau intermédiaire sont distribués vers l'un ou l'autre de ces 2 pôles. L'axe 2 participe peu à la discrimination de l'effet profondeur mais permet la démarcation du niveau de surface de l'épicéa. Les variables corrélées à l'axe 1 mettent en évidence un facteur dit de 'non-évolution' des minéraux incubés avec des variables comme le cation initial (sodium), la CEC et la saturation opposés à des variables représentant une 'évolution' des minéraux comme les cations de substitutions et les éléments extraits. Ces dernières variables sont aussi, pour partie, corrélées à l'axe 2.



Pour le niveau -2 cm, 3 groupes d'essences se distinguent avec d'une part l'épicéa opposé à un groupe hêtre et TsF (ce dernier est fortement dispersé) et d'autre part un groupe distinct constitué par le Douglas contribuant fortement à l'axe 2 (figure VII.2).

Pour le niveau -5 cm, l'épicéa corrélé aux variables dites 'd'évolution' s'oppose sur l'axe 1 au Douglas, et de façon partielle sur les axes 1 et 2 au groupe comprenant le hêtre et le TsF dont la dispersion est relativement importante (figure VII.3).

Le niveau -20 cm ne met pas en évidence de discrimination nette d'un effet des essences (figure VII.4), mis à part pour le Douglas dont les points restent groupés.

Cette approche intégratrice montre des discriminations fortes de l'effet essence aux premiers niveaux avec globalement une démarcation des résineux épicéas et Douglas qui pour autant ne présentent pas d'évolution similaire.

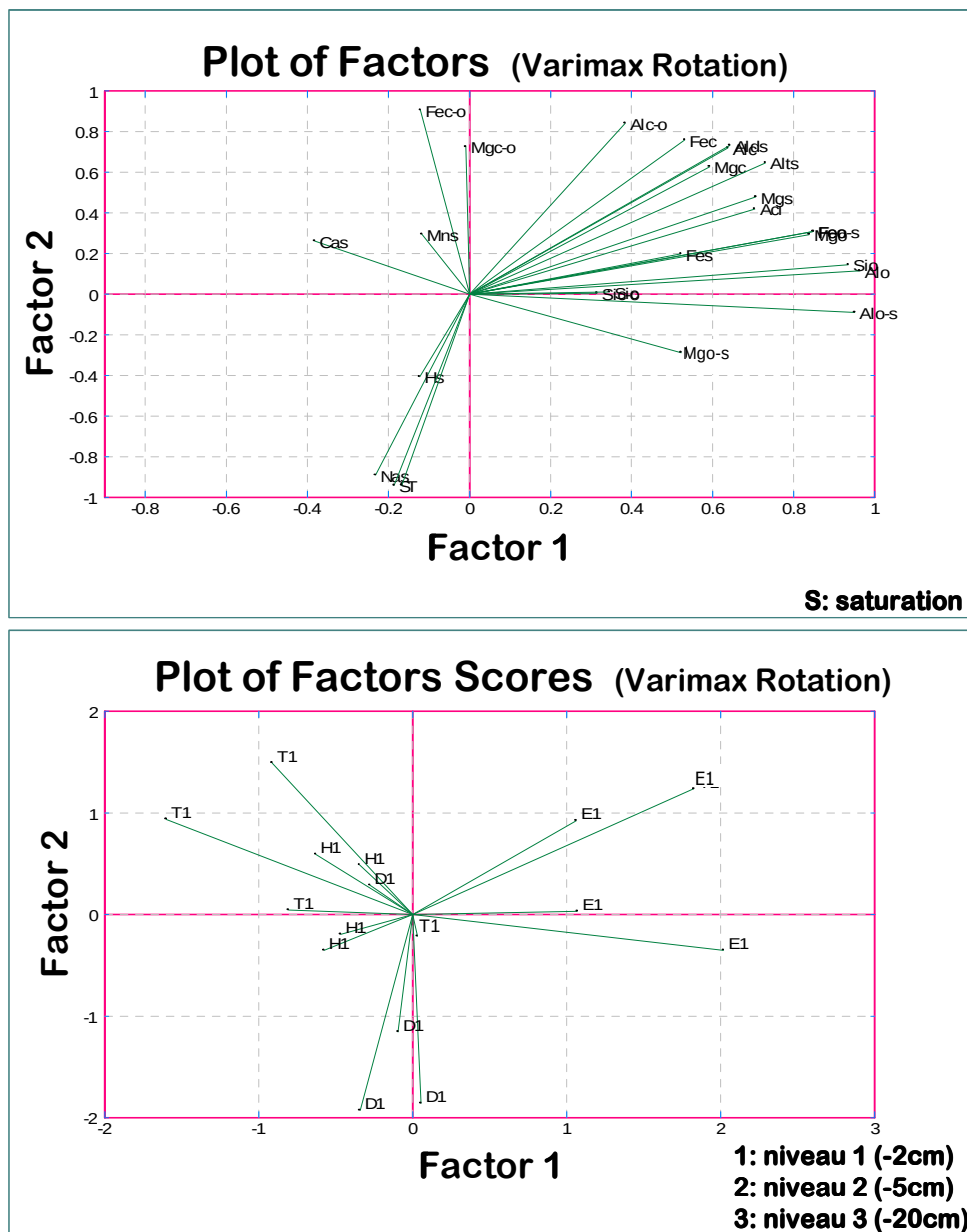


Figure VII.2 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -2 cm.

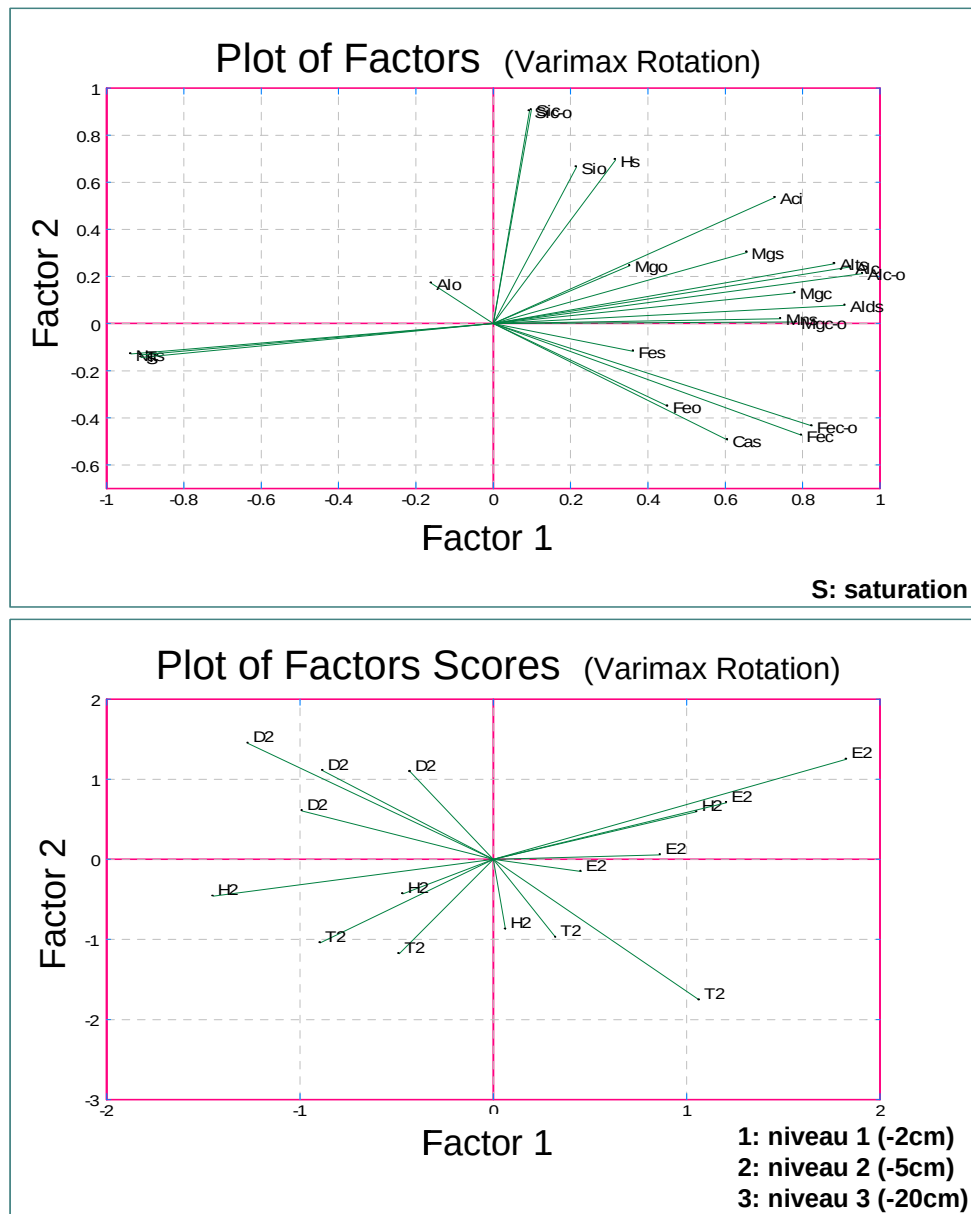


Figure VII.3 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -5 cm.

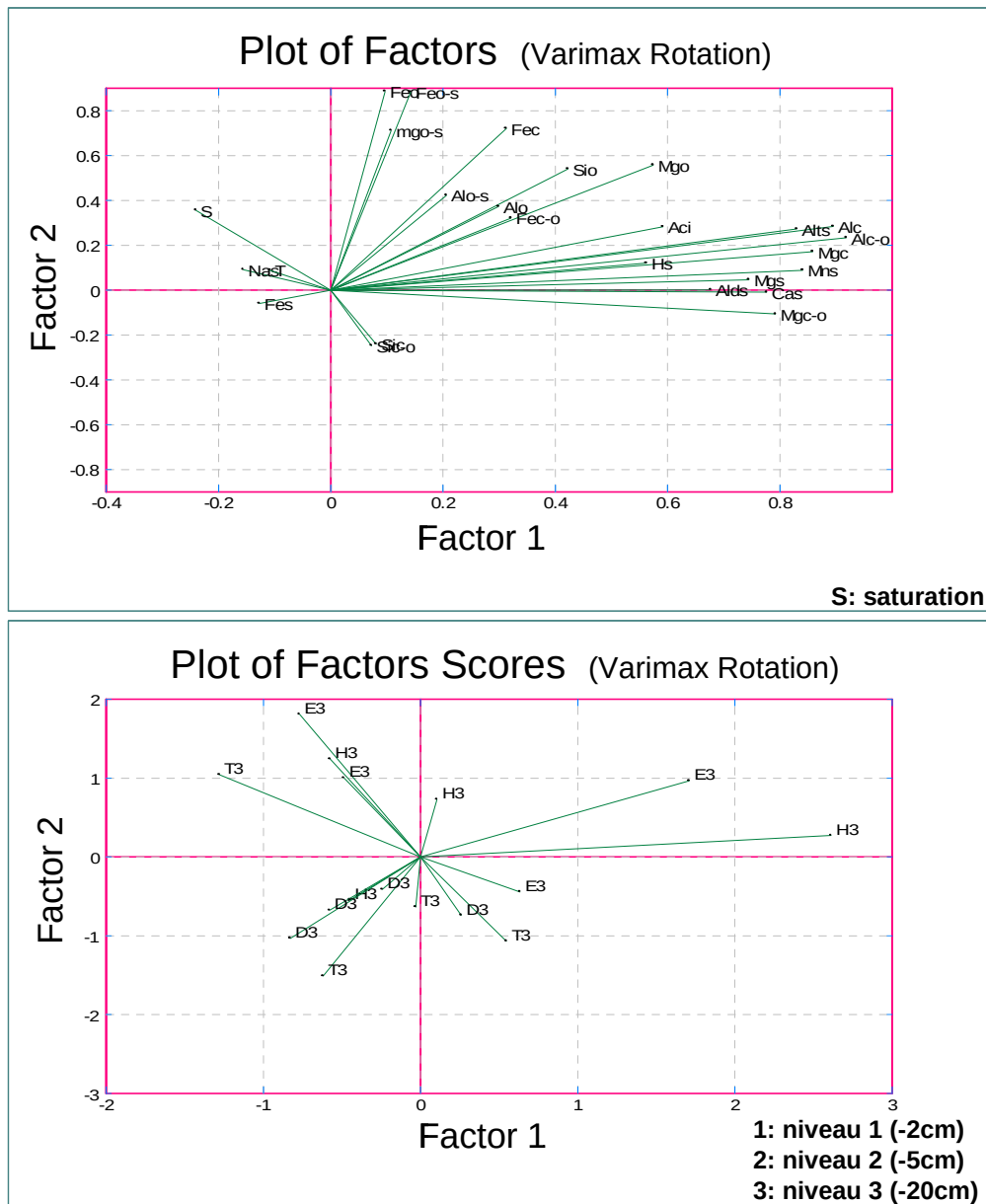


Figure VII.4 : Analyse factorielle des correspondances des vermiculites test introduites au niveau -20 cm.

3.1.2. Indicateurs d'altération

Les quantités de Mg, Si, Fe et Al extraites par la méthode tamura sur les échantillons incubés sont significativement supérieures à celles extraites sur les témoins. En moyenne, en surface, 26 fois plus d'Al est extrait par rapport au témoin, 7,6 fois plus de Mg, 3 fois plus de Si et 5,6 fois plus de Fe. Aux niveaux inférieurs, les quantités extraites sont moindres mais toujours significativement supérieures aux témoins (figure VII.5). Ces données indiquent une

déstabilisation forte des minéraux incubés dans le sol qui libèrent plus facilement leurs éléments structuraux (Mg et Si) lors de l'extraction.

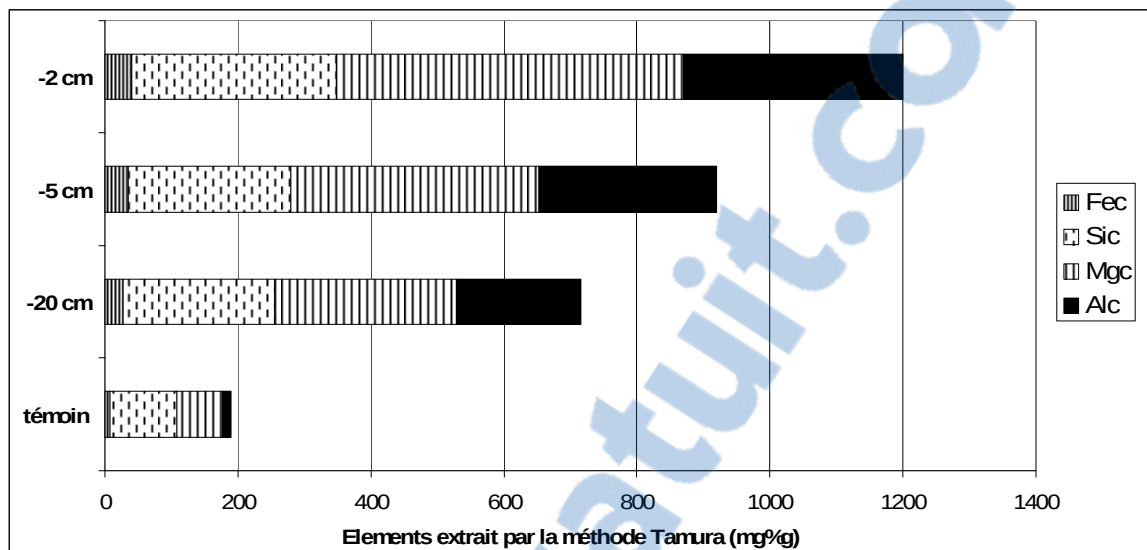


Figure VII.5 : Comparaison des quantités d'éléments extraits par la méthode Tamura entre les minéraux incubés aux 3 profondeurs et les témoins (moyenne de tous les échantillons).

Le taux d'échange du Na, indicateur de réactivité du milieu, est fortement corrélé à la diminution de la CEC (figure VII.6a) et donc au taux d'occupation de l'interfoliaire par de l'aluminium hydroxylé extrait par la méthode tamura (figure VII.6b).

Une corrélation positive ($r^2=0,70$) existe entre le magnésium échangeable et le magnésium extrait par la méthode tamura ($Mg_c - Mg_{ech}$). Plus le minéral a été déstabilisé lors de son incubation dans le sol, plus les quantités de Mg extraites sont élevées comme c'est le cas pour les échantillons placés en surface de profil (figure VII.5). Etant donné la corrélation positive entre Mg_{ech} et $Mg_c - Mg_{ech}$, ceci indique que, plus le minéral a été déstabilisé, plus il s'est auto-saturé en Mg lors de son incubation dans le sol.

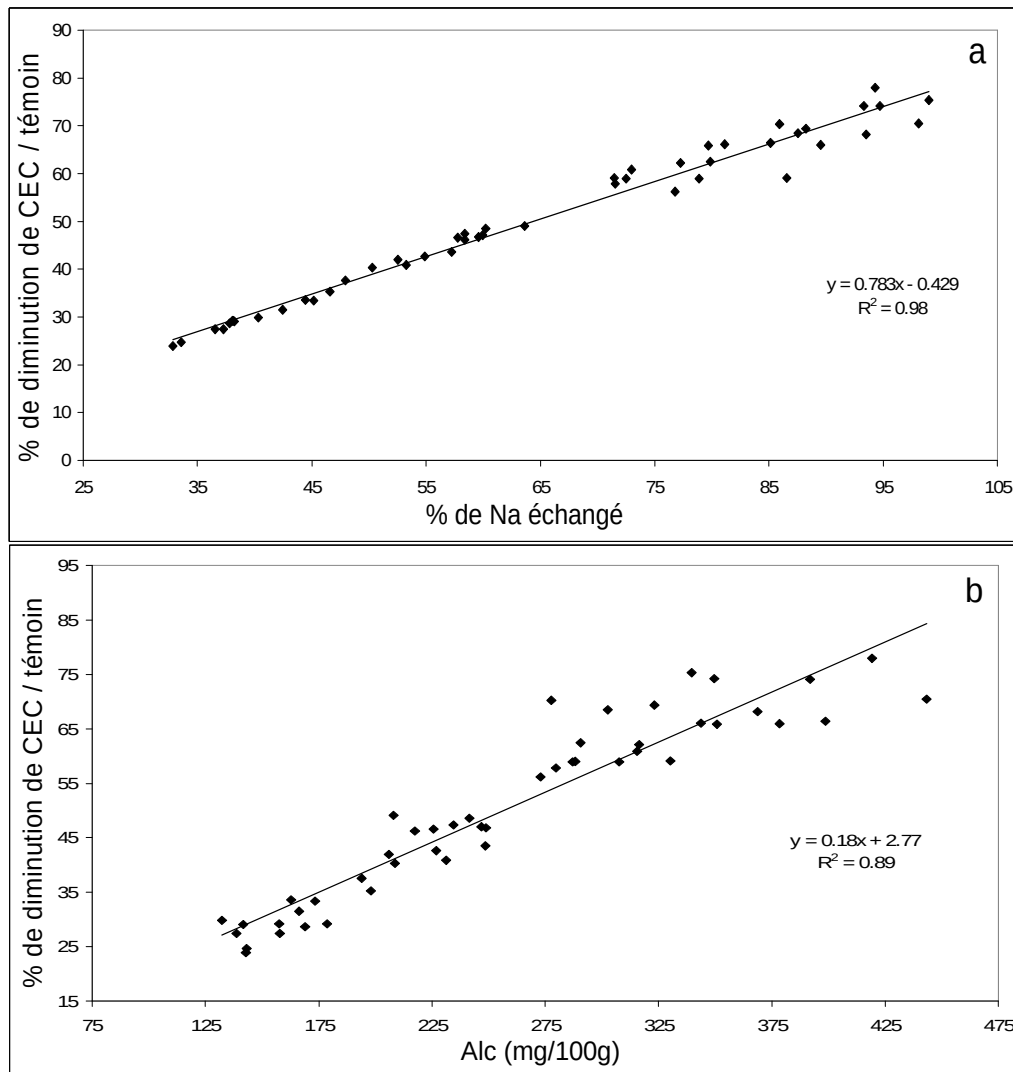


Figure VII.6 : Relations entre la teneur en sodium et la diminution de la CEC (a) et entre la quantité d'Al interfoliaire extrait par la méthode tamura et la diminution de CEC (b).

L'indicateur Mg échangeable peut donc être retenu comme un critère d'altération des minéraux bien que le facteur restitution d'éléments par minéralisation des litières ne doit pas être négligé.

L'acidité d'échange, sera aussi prise en compte comme un indicateur d'agressivité du milieu.

3.1.3. Evolution générale des minéraux et effet de la profondeur d'incubation

La CEC et la garniture cationique de l'espace interfoliaire ont été largement modifiées après 4 années de contact avec le sol.

La diminution de la CEC est importante aux trois niveaux d'incubation. Cette baisse est d'autant plus marquée en se rapprochant de la surface avec -62%, -52% et -36% de baisse pour les niveaux -2, -5 et -20 cm respectivement (figure VII.7).

Le sodium, cation saturant initial, est d'autant plus échangé par d'autres cations qu'on se rapproche de la surface mais reste cependant toujours le cation majoritaire aux 3 niveaux. Les cations de substitution sont par ordre d'importance Mg, Ca, H, Al, Mn, Fe. Le magnésium, le calcium et le manganèse diminuent significativement avec la profondeur. L'acidité d'échange représente 10,9%, 8,6% et 6,8% de la CEC à -2, -5 et -20 cm respectivement. La quantité d'Al titré décroît significativement en profondeur alors que le proton reste stable aux 3 niveaux (figure V.II7).

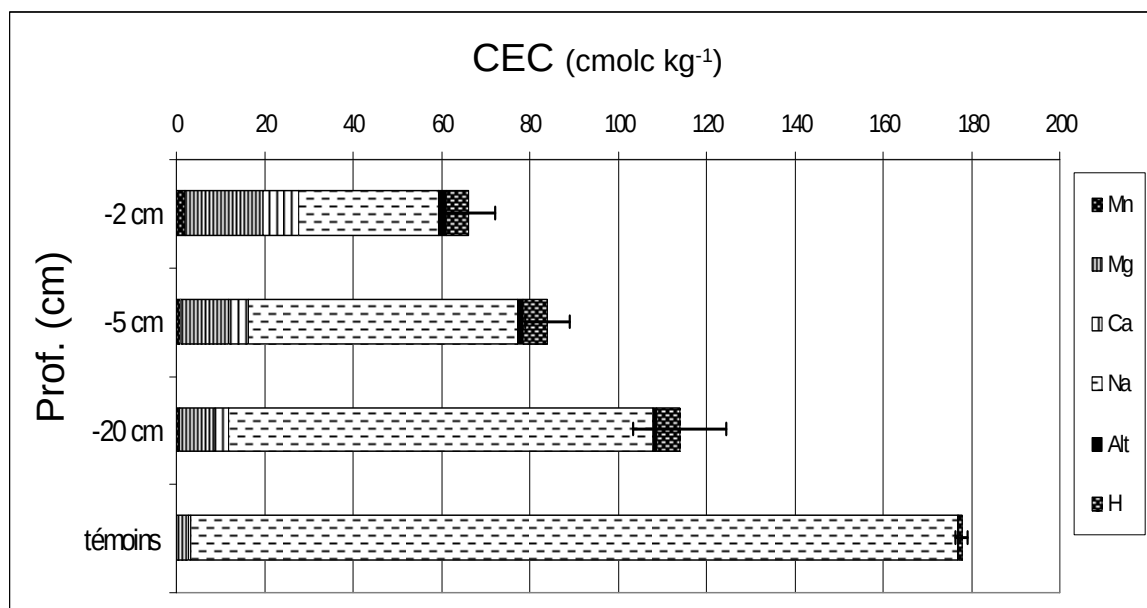


Figure VII.7 : CEC et saturation en fonction de la profondeur d'insertion (moyenne de tous les échantillons).

L'aluminium extrait par la méthode tamura augmente significativement en surface, caractérisant un blocage plus important de l'espace interfoliaire (figure VII.8). Les quantités de magnésium, de fer et de silice extrait évoluent de la même façon en se rapprochant de la surface (figure VII.5).

Les éléments extraits par la méthode tamm, moins agressive, présentent les mêmes évolutions qu'avec la méthode tamura mais les quantités extraites sont inférieures.

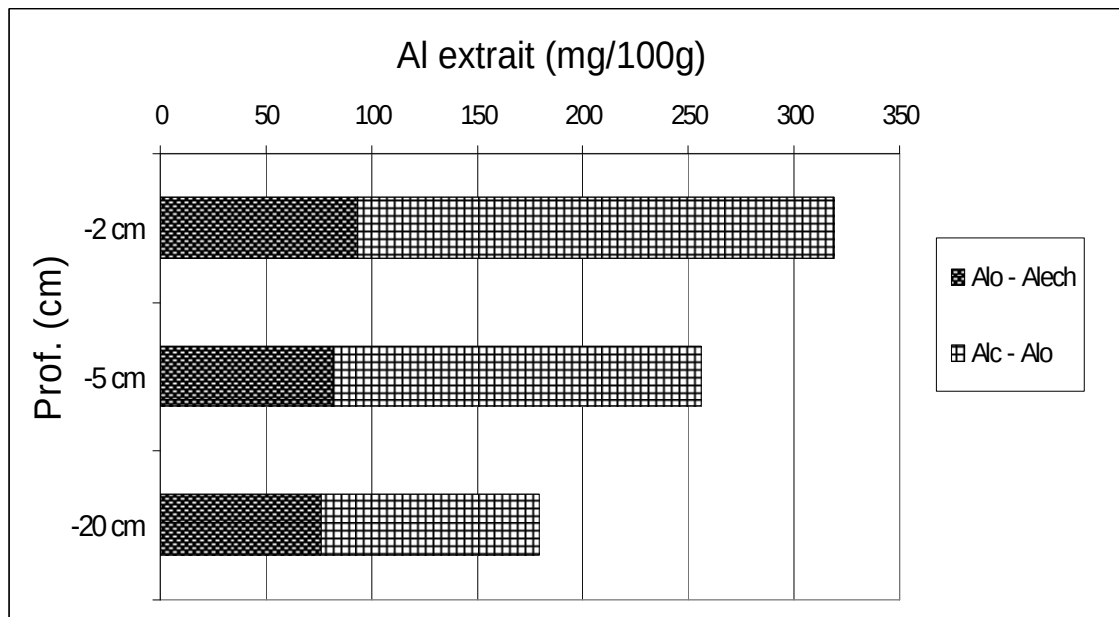


Figure VII.8 : Quantité d'Al extrait par la méthode tamm et tamura aux 3 niveaux d'étude (moyenne de tous les échantillons).

Parallèlement, la diffraction de rayons X montre qu'après saturation K, la fermeture à 1,0 nm ne se produit plus et le déplacement de la réflexion d 001 vers 1,4 nm est d'autant plus prononcé que l'échantillon a été inséré près de la surface (Figure VII.9). Le déplacement du pic principal vers 1,4 nm est corrélé avec les quantités d' Al_c extraites plus importantes en surface. Un pic vers 1,06 nm persiste aux 3 niveaux, témoignant que tous les interfoliaires ne sont pas hydroxylés de façon homogène. Le rapport des intensités des 2 pics 1,38/1,06 nm diminue en profondeur. Les diffractogrammes obtenus après traitement tamura et saturation K montrent que l'extraction n'est pas à même de dissoudre entièrement les hydroxydes interfoliaires.

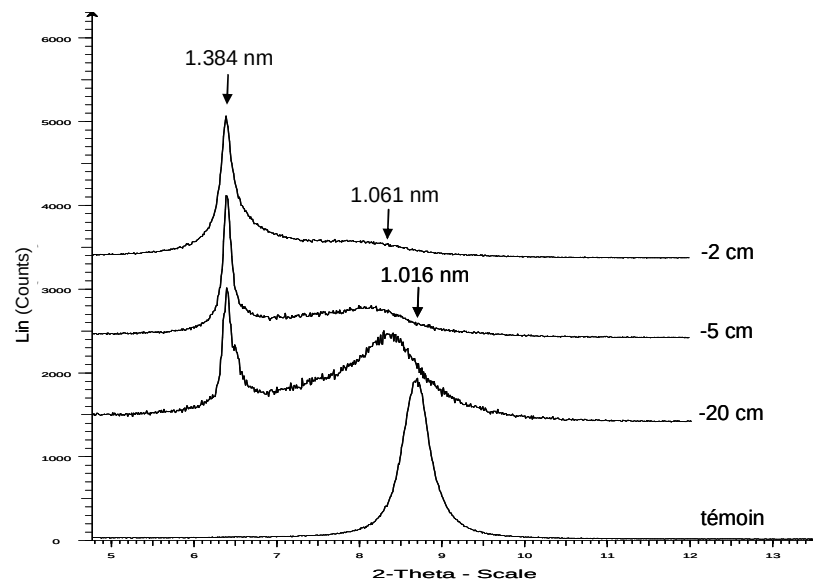


Figure VII.9 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K insérée aux 3 niveaux (T : 20°C, HR : 50%).

En effet, le contrôle par DRX montre que la fermeture à 1,0 nm n'est pas obtenue après ce traitement (Figure VII.10). Là encore, suite à l'extraction tamura, l'espace interfoliaire des minéraux se referme mieux lorsqu'ils ont été insérés en profondeur.

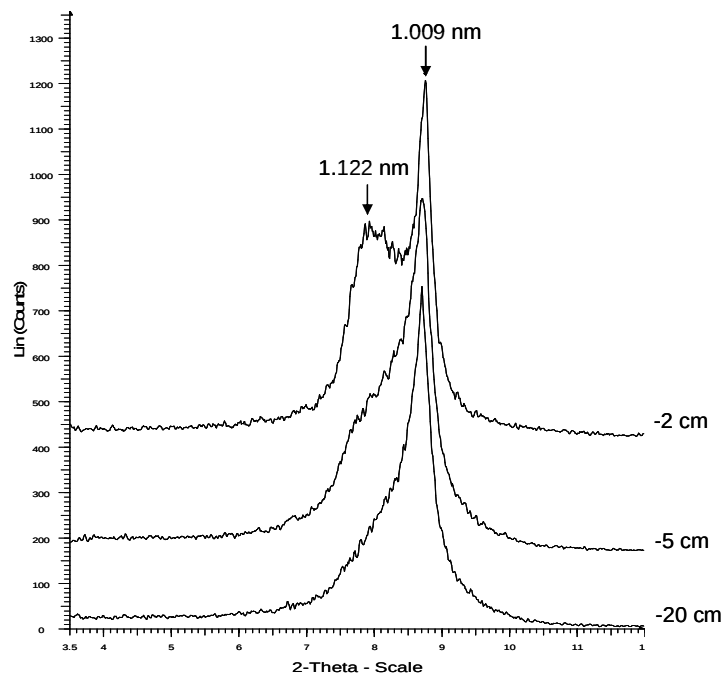


Figure VII.10 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturées K après extraction tamura (T : 20°C, HR : 50%).

Les chauffages à 110 et 330°C montrent que la fermeture à 1,0 nm est plus aisée pour les minéraux incubés en profondeur (Figure VII.11). Ceci ne permet pas de préciser si la résistance à la fermeture des échantillons de surface est due à une quantité d'Al hydroxylé supérieure et/ou à la stabilité des composés.

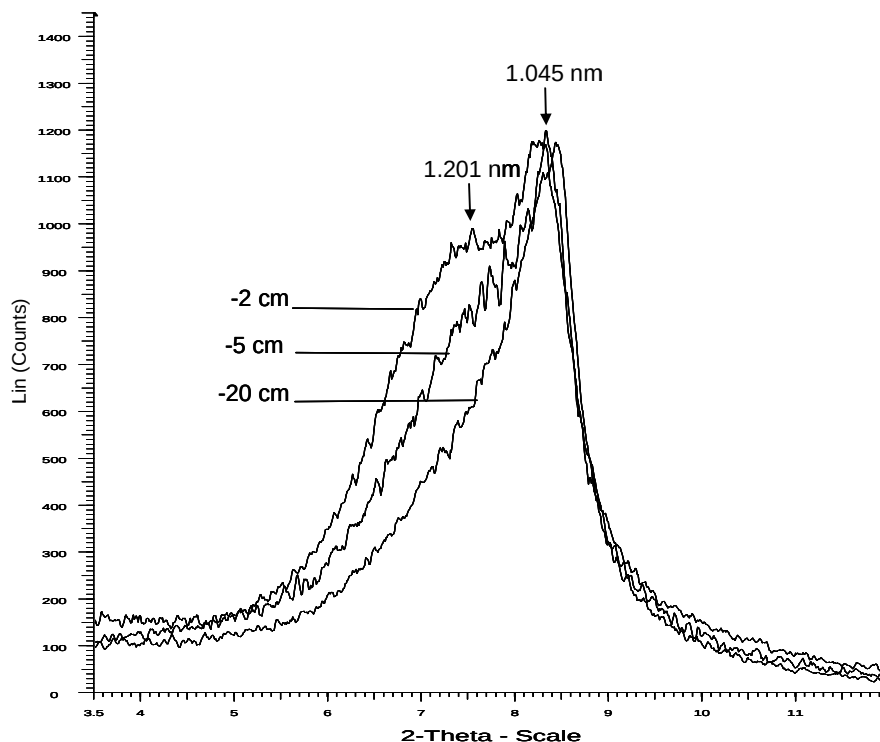


Figure VII.11 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite insérée aux 3 profondeurs saturée K chauffée à 330°C.

Une matrice de corrélation calculée pour l'ensemble de la base de données montre que deux groupes de variables sont opposés l'un à l'autre : L'acidité d'échange, l' Al_c , le $Mg_{éch}$ et le $Mn_{éch}$ sont corrélés positivement. Le Na^+ , la CEC et le taux de saturation sont corrélés positivement mais négativement avec les variables du groupe précédent.

L' Al_c est corrélé négativement avec la CEC aux 3 profondeurs mais plus fortement aux 2 niveaux inférieurs avec $r^2 = 0,63$, $0,94$ et $0,93$ ($p < 0,01$) pour les niveaux -2, -5 et -20 cm respectivement. Tous niveaux confondus, le coefficient de corrélation linéaire est de $0,89$ bien que la relation ne soit pas strictement linéaire. En effet, au delà de $350 \text{ mg d'Al \%g}$ la CEC reste stable (environ 50 cmolc kg^{-1}) et devient donc indépendante de la quantité d'aluminium

extrait (comportement similaire à celui de l'aluminisation expérimentale présentée dans l'article A, figure 12). Cette évolution est représentée par les échantillons de surface qui sont les plus riches en Al_c extrait. Cette caractéristique est à l'origine du coefficient de corrélation de la relation Al_c/CEC plus faible en surface.

3.1.4. Effets essences

3.1.4.1 Variables physico-chimiques

D'une manière générale l'effet des essences sur l'évolution des vermiculites est moins marqué que l'effet de la profondeur d'incubation. L'effet essence est néanmoins significatif pour certaines des variables analysées mais le nombre de différences significatives diminue avec la profondeur : -2 cm : n=40, -5 cm: n=24, -20 cm n=12. L'épicéa est l'espèce qui révèle le plus de variations significatives par rapport à un groupe composé de l'ensemble des autres essences.

Les différences significatives sont les suivantes (les données et les tests statistiques sont présentés en annexe 4):

A -2 cm l'épicéa se distingue par des teneurs plus fortes en $Mg_{éch.}$, $Fe_{éch.}$, $Al_{éch.}$, Al_o , Mg_o , Fe_o , Si_o , Al_c , Mg_c , Fe_c , $Al_o-Al_{éch.}$, $Mg_o-Mg_{éch.}$ et $Fe_o-Fe_{éch.}$.

A -2 cm le Douglas se caractérise par des teneurs plus fortes en H^+ , $Fe_{éch.}$, $Mg_{éch.}$, $Al_{éch.}$, $Na_{éch.}$, et par une CEC qui a moins diminué ainsi qu'une saturation plus importante. Le rapport S/T est par ordre décroissant : Douglas>hêtre>épicéa=TsF. Les teneurs en Al_c , Mg_c , Fe_c , Al_{c-o} , Mg_{c-o} et Fe_{c-o} sont plus faibles à -2 cm que pour les autres essences.

A -2 cm, le hêtre comporte significativement plus de Si_c et de $Ca_{éch.}$ que les autres essences. Son comportement est le plus souvent proche de celui du TsF pour les extractions sélectives et se distingue rarement par une position extrême, c'est-à-dire par des valeurs plus fortes ou plus faibles que les autres essences.

A -5 cm, l'épicéa présente toujours des teneurs plus fortes en $Mg_{éch.}$, $Al_{éch.}$ ainsi qu'en $Fe_{éch.}$ avec le hêtre. La CEC et la saturation sont les plus basses sous cette essence et l'acidité d'échange la plus forte. Le Mg_o , l' Al_c , le Mg_c , l' Al_{c-o} et le Mg_{c-o} sont significativement plus importants. Le rapport S/T est par ordre décroissant épicéa >Douglas=hêtre=TsF à -5cm.

Le Douglas est caractérisé par des teneurs en $Ca_{éch.}$, $Al_{éch.}$, Fe_o , Fe_c , Si_c plus faibles par rapport aux autres essences et le hêtre par des teneurs en proton, $Mn_{éch.}$ et $Fe_{éch.}$ plus fortes.

A -20 cm, les différences significatives sont moins fréquentes :

Le TsF présente des teneurs plus faibles en Si_o mais plus forte en Si_c et en Si_{c-o} .

Le hêtre se distingue par des éléments échangeables plus abondants pour le $Fe_{éch.}$, $Mn_{éch.}$, $Al_{éch.}$, H^+ .

Relation entre le cation initial ($Na_{éch}$) et $Mg_{éch}$, $Ca_{éch}$

Le sodium échangeable est inversement corrélé au magnésium échangeable ($r^2=0,76$; $p<0,01$) ainsi qu'au calcium dans une moindre mesure mais significativement ($r^2=0,57$; $p<0,01$). Calcium et magnésium augmentent en surface et ont une origine, pour partie, liée aux restitutions par minéralisation des litières. Les figures VII.12 a et b montrent que le sodium est un indicateur de l'amplitude des échanges cationiques qui se sont produits. Les points de fortes teneurs en Mg et en Ca et faibles teneurs en Na proviennent de minéraux incubés en surface où les flux d'eau et d'éléments issus des restitutions sont prépondérants. Un effet de l'essence forestière distingue ces points. Les teneurs riches en calcium se trouvent principalement sous hêtre alors qu'à teneur identique en Na, les fortes teneurs en Mg se trouvent principalement sous épicéa. Ces variations sont, à priori, la conséquence de variations interspécifiques de la composition des restitutions.

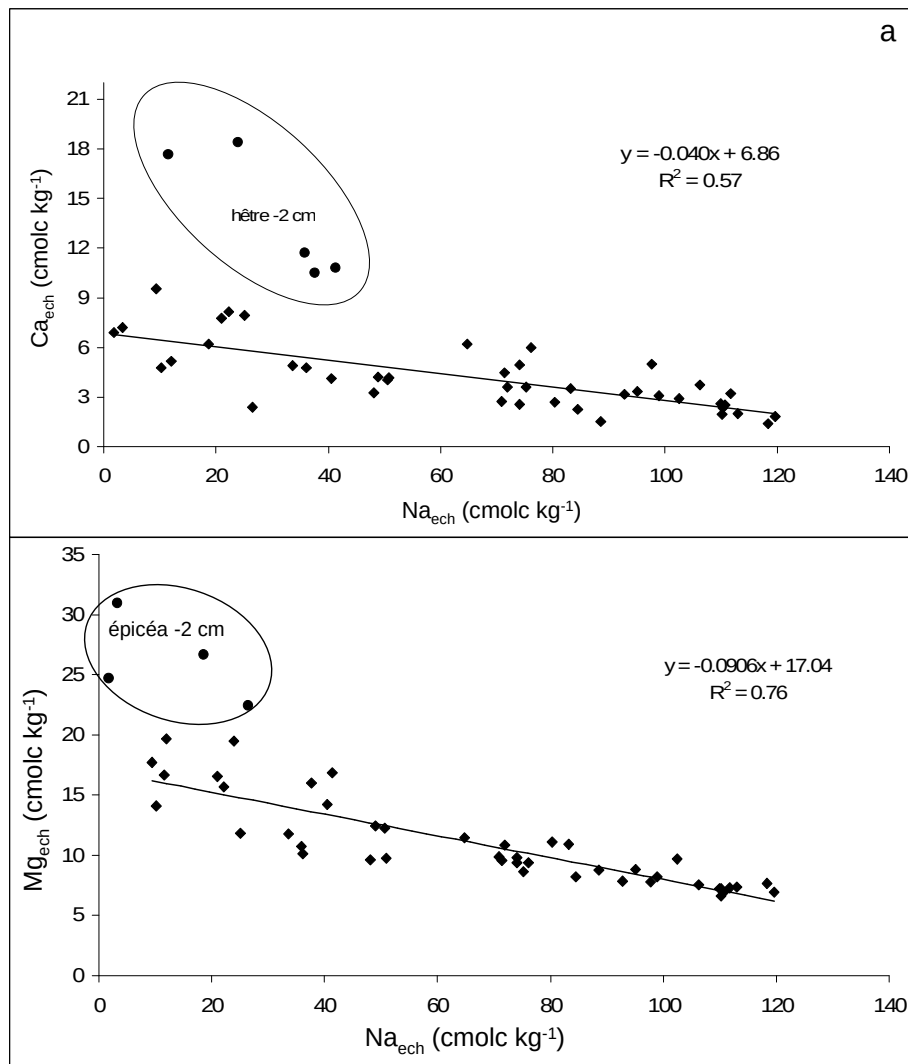


Figure VII.12: Relation entre Na_{ech} et Ca_{ech} (a) et Na_{ech} et Mg_{ech} (b) des vermiculites test insérées aux 3 niveaux.

3.1.4.2 Diffraction de rayons X

A -2 cm, les variations interspécifiques mises en évidence avec les extractions tamura sont confirmées par l'analyse en DRX. Après saturation K (20°C, HR : 50%), toutes les essences présentent un pic vers 1,4 nm : 1,389, 1,384, 1,381 et 1,377 pour l'épicéa, le TsF, le hêtre et le Douglas respectivement (Figure 13). D'autre part le pic proche de 1,06 nm a une intensité plus importante selon l'ordre suivant : Douglas, hêtre, TsF. Ce pic n'est pas visible sous épicéa indiquant que tous les espaces interfoliaires sont hydroxylés de façon homogène. Pour les autres essences, il peut s'agir soit de composé interstratifié soit d'une hydroxylation

hétérogène au sein d'un même espace interfoliaire avec par exemple une disposition en atoll des polymères d'Al sur le pourtour des particules comme cela avait été décrit dans le modèle de Dixon et Jackson (1962).

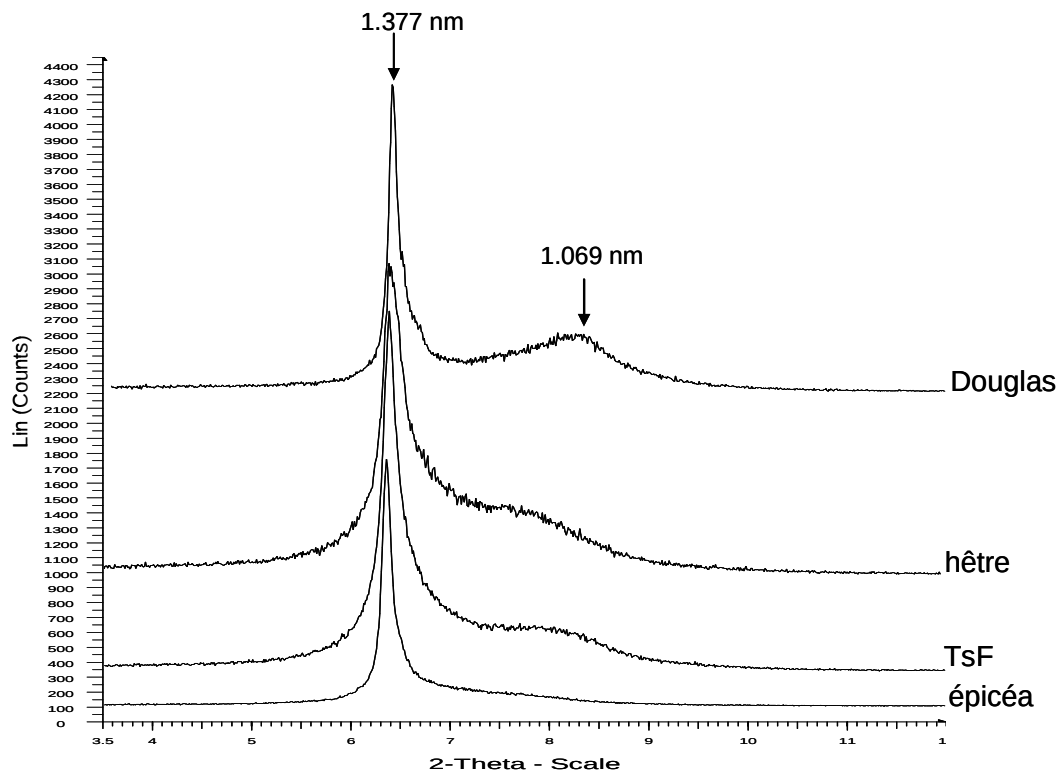


Figure VII.13 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K introduite à -2 cm sous différentes essences (T : 20°C, HR : 50%).

A -5 cm, les diffractogrammes montrent les mêmes variations entre essences (Figure VII.14) avec cependant des rapports d'intensités des pics 1,4/1,04 plus bas (l'épicéa montre toujours un pic unique vers 1,387 nm pour 2 échantillons, les 2 autres présentent un pic peu intense vers 1,09 nm). A -20 cm, les variations interspécifiques deviennent inexistantes.

La figure VII.15 montre que la fermeture des espaces interfoliaires après saturation K et chauffage à 330°C est plus complète sous Douglas que sous épicéa qui sont les 2 essences opposées en terme d'intensité de l'hydroxylation des espaces interfoliaires.

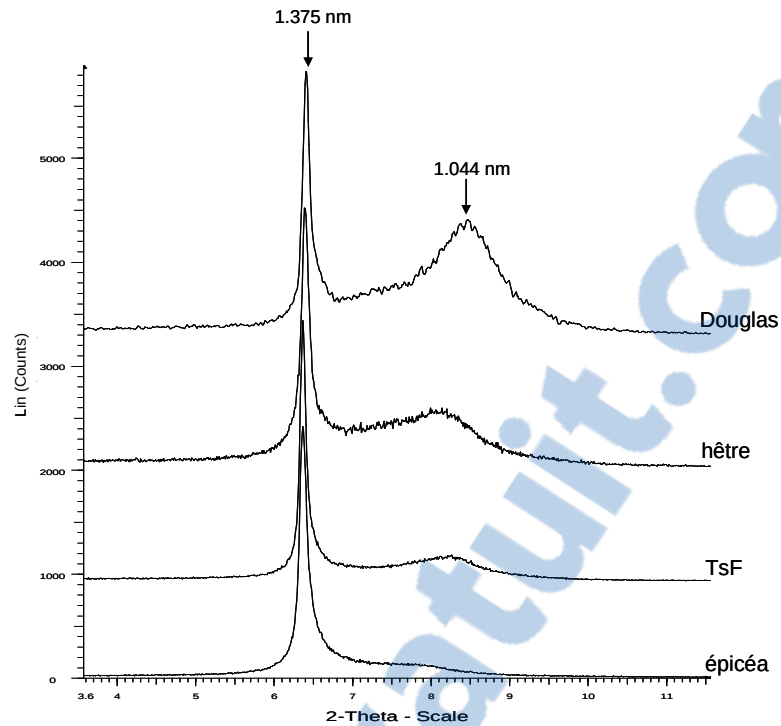


Figure VII.14 : Diffractogrammes de dépôts orientés de vermiculite saturée K introduite à -5 cm sous différentes essences (T : 20°C, HR : 50%).

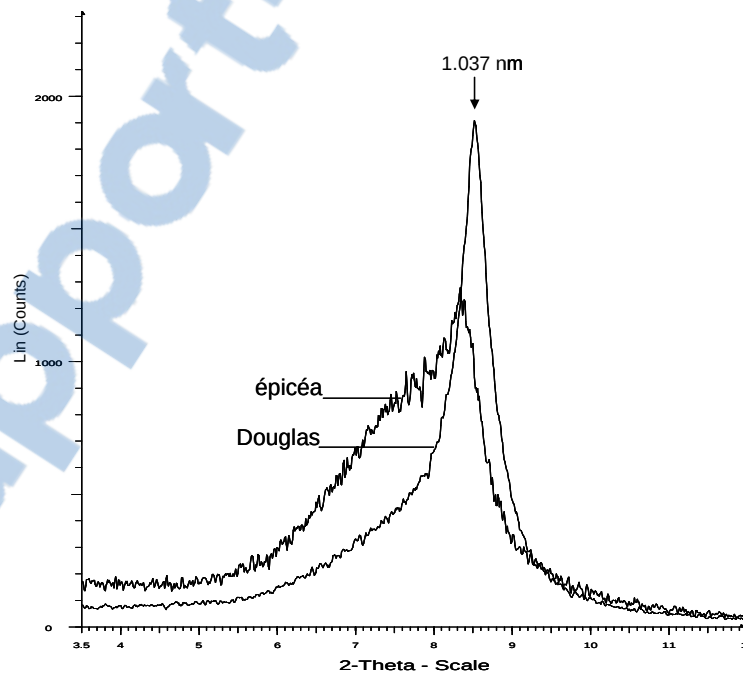


Figure VII.15 : Diffractogrammes des vermiculites introduites à -5 cm, saturées K et chauffées à 330°C cm sous épicéa et Douglas.

3.1.5. Effet de l'amendement

L'effet du chaulage se répercute de manière significative sur l'évolution des minéraux tests.

Pour le couple épicéa non fertilisé et épicéa fertilisé (E et EF), on note des variations importantes pour les paramètres d'altération suivants : plus de Fe, Si, Mg et Al extrait par tamm et tamura sous l'épicéa non fertilisé. Ces différences sont toujours valables en surface sauf pour Si_c où la différence n'est pas significative. Conjointement, la CEC diminue de façon beaucoup plus importante sous l'épicéa non fertilisé 60,2 contre 100,1 cmolc kg⁻¹ pour l'épicéa fertilisé. Le sodium a été échangé plus fortement sous E que sous EF au deux premiers niveaux (Figure VII.16 a).

Les teneurs en Ca sont plus fortes pour EF avec en moyenne sur le profil 12,7 cmolc kg⁻¹ contre 4,1 cmolc kg⁻¹ pour E. Inversement, les teneurs en Mg sont plus élevées sous E avec une différence significative à -2 et -5 cm. Fe et Mn suivent la même tendance significative en surface. Le proton ne présente pas de variations significatives aux trois niveaux bien que la tendance indique que sa concentration soit moindre sous EF aux niveaux -5 et -20 cm. En surface les teneurs sont équivalentes.

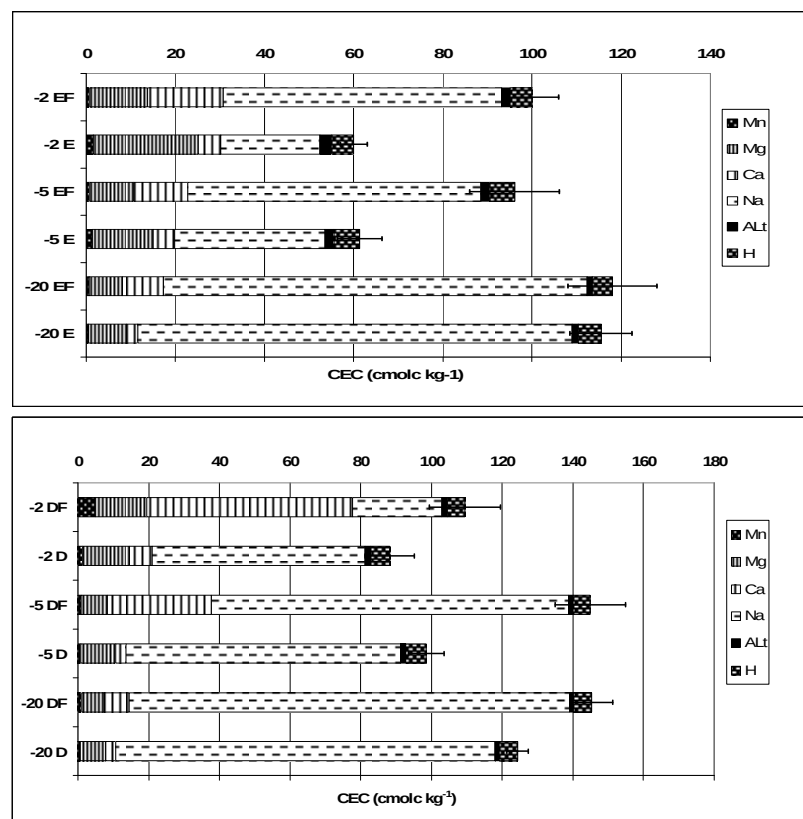


Figure VII.16 : Variation de la CEC et de la saturation sous épicéa (E) / épicéa fertilisé (EF) (a) et sous Douglas (D) / Douglas fertilisé (DF) (b) aux 3 profondeurs.

Le couple D/DF suit les mêmes tendances que celles de l'épicéa. Plus de Mg, Si, Al extrait par tamm et tamura à -2 cm. Le fer extrait ne présente pas de variations significatives entre les 2 modalités. Le Na est plus échangé à -2 cm sous DF mais une tendance inverse est observée aux 2 dernières profondeurs (Figure VII.16 b). La CEC est plus importante sous DF aux 3 niveaux mais la différence n'est significative qu'aux niveaux -5 et -20 cm. Les quantités de calcium sont largement plus importantes sous DF aux 3 niveaux avec 58, 29,3 et 6,9 cmolc kg⁻¹ pour le DF contre 6,4 ; 2,9 et 2,8 cmolc kg⁻¹ pour le D. Le magnésium quant à lui, ne présente pas de variation significative sauf au niveau -5 cm avec des teneurs plus fortes sous D. Le proton est plus abondant sous D aux 2 premiers niveaux.

La diffraction après saturation K à 20°C montre clairement que la fermeture des espaces interfoliaires est plus prononcée sous les peuplements fertilisés (Figure VII.17). L'effet de l'essence est aussi prononcé entre EF et DF avec des rapports d'intensité des pics 1,4/1,0 nm respectivement de 5,5 et 3,4 en moyenne pour les 4 répétitions. Les chauffages (330° C) montrent que la fermeture est obtenue plus facilement pour les modalités fertilisées (Figure VII.18).

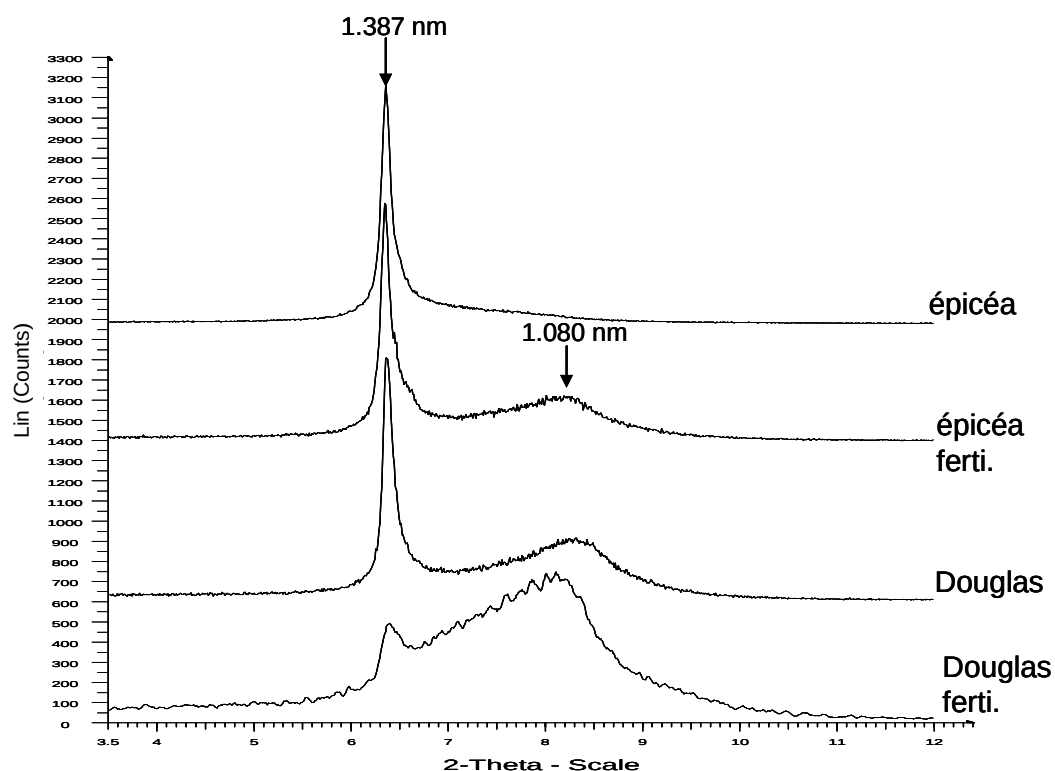


Figure VII.17 : Diffractogrammes des vermiculites saturées K introduites à -2 cm sous épicéa et Douglas fertilisé et non fertilisé (T : 20°C, HR : 50%).

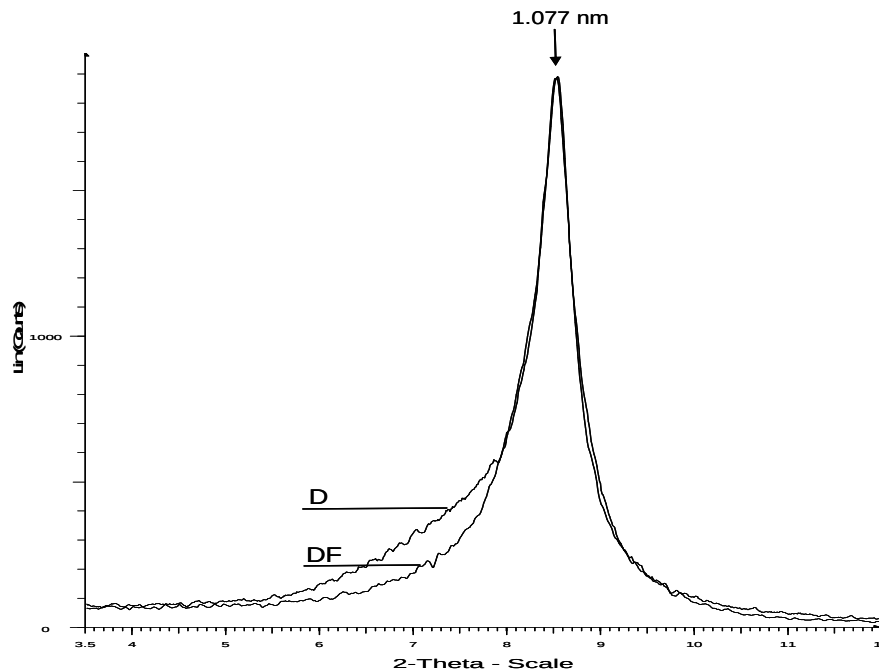


Figure VII.18 : Diffractogrammes des vermiculites introduites à -2 cm sous Douglas et Douglas fertilisé, saturé K et chauffée à 330°C.

3.2 Discussion

3.2.1. Evolution des minéraux

Une typologie schématique des principaux environnements physico-chimiques acides dans laquelle les vermiculites évoluent de manières différentes peut être réalisée:

- i) en conditions très acides ($\text{pH} < 2,5$) (Bain and Wilson, 1990; Maes *et al.*, 1999; Razzaghe, 1976; Rich, 1968; Robert *et al.*, 1979), quel que soit le type d'acide considéré (minéral ou organique) l'hydroxylation de l'aluminium ne s'effectue pas et le minéral se dissout par acidolyse forte.
- ii) en conditions acides modérées et fortement complexantes ($\text{pKc} > 5$; $2,5 < \text{pH} < 5$) (Razzaghe, 1976 ; Robert *et al.*, 1979), le minéral est détruit plus ou moins complètement en fonction du pKc. L'espace interfoliaire des minéraux est saturé par des cations moins complexables (Ca et Mg vs Al) et conserve ses caractéristiques initiales (pic à 1,0 nm après saturation K), c'est l'acido-complexolyse.

iii) en conditions modérément acides et peu complexantes ($pK_c < 5$; $2,5 < pH < 5$) (Rich, 1968 ; Bain *et al.*, 1990 ; Huang et Keller, 1971 ; Razzaghe, 1976 ; Robert *et al.*, 1979), l'aluminium occupe majoritairement l'espace interfoliaire des minéraux et y forme des oxyhydroxydes. Cet aluminium polymérisé diminue la capacité d'échange cationique des minéraux et empêche la fermeture des espaces interfoliaires à 1,0 nm après saturation K. Le pic obtenu se rapproche de 1,4 nm, c'est l'acidolyse.

En système acide, correspondant aux horizons organo-minéraux et minéraux du sol de Breuil, l'acidité domine : elle entraîne une désaturation du minéral qui reste cependant encore limitée sur nos échantillons (Figure V.II.7), ainsi qu'une fixation d'aluminium dans l'espace interfoliaire (provenant du minéral lui-même, c'est l'endoaluminisation ou du milieu externe, c'est l'exoaluminisation définies par Hetier et Tardy (1969)). L'aluminium évolue rapidement par hydroxylation et polymérisation conduisant à une véritable vermiculite hydroxy-alumineuse après un contact de 4 années dans le sol comme le montre les analyses par DRX.

En présence d'agents complexants de l'aluminium ($pK_c > 5$), celui-ci a tendance à moins polymériser dans l'espace interfoliaire. Les cations peu sujet à la complexation (Ca et Mg) s'y maintiennent malgré l'acidité du milieu. Nos résultats montrent que les vermiculites incubées notamment en extrême surface (-2 cm) révèlent des teneurs fortes en Mg et Ca susceptibles d'être interprétées comme un fonctionnement de type acido-complexolyse, étant donné la proximité de la litière libérant des composés organiques solubles. Ces teneurs sont jusqu'à 7 fois plus importantes pour Ca_{ech} et 15 fois plus pour Mg_{ech} par rapport à Al_{ech} .

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer les quantités de cations adsorbés sur le complexe d'échange de la vermiculite incubée, et notamment, la composition des solutions du sol étudiées par Jaffrain, (2006) :

- Les flux de Mg^{2+} en solution, mesurés sous litière, sont relativement faibles ($\sim 0,4 \text{ mg l}^{-1}$) et ne peuvent expliquer les fortes teneurs en Mg_{ech} . En effet, ces flux sont significativement moins importants que ceux du Ca^{2+} ($\sim 1,8 \text{ mg l}^{-1}$) pour tous les peuplements étudiés alors que les teneurs en Mg_{ech} des vermiculites sont jusqu'à 4,7 fois supérieures à celles du Ca_{ech} . En outre, la corrélation positive entre Mg_{ech} et $Mg_c - Mg_{ech}$ ($r^2 = 0,70$) montre que l'origine du Mg_{ech} est en grande partie issu du minéral lui-même, indiquant un flux important de cet élément originaire du réseau silicaté. Dans ce cas, la forte teneur en Mg_{ech} ne doit pas être perçue comme un indice de maintien de la fertilité mais comme le résultat d'une réaction d'acidolyse forte, libérant de manière importante cet élément qui s'échange avec le Na.

- Les flux d'éléments issus de la litière montrent que les concentrations en Ca^{2+} ($\sim 1,8 \text{ mg l}^{-1}$) peuvent être jusqu'à 4,5 fois plus fortes que celle de l'aluminium ($\sim 0,4 \text{ mg l}^{-1}$) expliquant ainsi son importance sur les sites d'échanges des vermiculites incubées en surface.
- La quantité d'aluminium adsorbé peut être limitée pour 3 raisons principales : i) la spéciation de l'aluminium en solution montre clairement que cet élément est essentiellement complexé par les acides organiques sous la litière (80% de l'aluminium). La diminution de la charge de cet élément doit provoquer une diminution de son affinité pour la vermiculite. ii) l'aluminium échangeable présent dans les espaces interfoliaires et quelle que soit son origine (externe via la solution ou provenant du réseau de la vermiculite) devient en partie non échangeable et forme de oxy-hydroxydes. iii) La solution du sol peut avoir une concentration de ligand organique non négligeable favorisant la complexation de l'aluminium adsorbé et sa migration dans le profil de sol (acido-complexolyse).

L'origine de l'aluminium hydroxylé dans les espaces interfoliaires peut être double (endo et exoaluminisation). C'est à -2 cm de profondeur que les vermiculites présentent la plus forte hydroxylation des espaces interfoliaires, niveau pour lequel l'aluminium de la solution du sol est essentiellement sous forme de complexe organique (80% pour les solutions de litière avec une concentration de $\sim 0,4 \text{ mg l}^{-1}$). Dans ces conditions, l'origine de l'aluminium interfoliaire doit être majoritairement issu de la vermiculite elle-même (endoaluminisation). De plus, pour les profondeurs supérieures, la quantité d'aluminium en solution augmente ainsi que la forme ionique de cet élément (61% de l'Al à -15 cm) alors que les vermiculites présentent un blocage moins important des espaces interfoliaires. Ces données uniquement qualitatives tendent à montrer que l'endoaluminisation prédomine en surface mais ne permet pas de conclure pour les niveaux inférieurs où la concentration et la proportion d'Al sous forme ionique augmentent.

Néanmoins, Augusto *et al.*, (2001) ont montré avec la même vermiculite test saturée Na et insérée dans 20 sols acides ($3,6 < \text{pH} < 4,5$) répartis dans le nord de la France une corrélation positive significative ($r^2 = 0,70$) entre l'intensité du calage et l'acidité du milieu. Ceci montre que l'aluminisation de l'espace interfoliaire est fortement proton dépendante. Ce résultat explique le calage moins important des vermiculites observé en profondeur dans tous les

profils étudiés qui sont des niveaux où le pH est plus élevé bien que la proportion d'Al total et d'Al sous forme ionique soit plus importante.

Sous les litières, un horizon 'blanchi' discontinu, confère un caractère cryptopodzolique au sol de Breuil. Un fonctionnement de type acido-complexolyse ne peut être mis en évidence sur ce site uniquement avec la méthode des minéraux test, car les quantités d'Al interfoliaire des vermiculites augmentent en surface, notamment au niveau de l'horizon 'éluvial'.

Il a été démontré que les podzols ont un fonctionnement intermittent au cours d'une année (Ranger *et al.*, 1991) avec une diminution saisonnière des quantités d'acides organiques produits (Van Rompaey *et al.*, 2007). Durant les périodes de fonctionnement non podzolique, la précipitation d'Al dans l'espace interfoliaire est favorisée (Van Rompaey *et al.*, 2007). Connaissant la forte stabilité des polymères d'aluminium interfoliaires que l'extraction spécifique tamura ne peut dissoudre de manière complète, comment un processus d'acido-complexolyse intermittent serait capable de dissoudre les cales alumineuses qui ont précipité durant une partie de l'année ? Ceci est d'autant moins probable que le sol de Breuil ne présente qu'une cryptopodzolisation de surface peu prononcée révélant un fonctionnement podzolique limité.

La libération d'Al par les vermiculites en cours d'altération provoque très localement (à l'échelle d'un espace interfoliaire) une diffusion importante de cet élément (cf article A) déplaçant ainsi l'équilibre entre l'activité des complexants et l'aluminium produit. En effet, lorsque l'enrichissement local en Al lié au flux d'altération est supérieur à la capacité des ligands en solutions, il se produit une accumulation et une précipitation d'Al dans les espaces interfoliaires, masquant la dynamique naturelle de l'aluminium. Pour résumer, il se produit un déséquilibre entre la production d'Al et son évacuation, qui ne reflète pas la dynamique naturelle du sol, car la vermiculite utilisée est un minéral frais et par conséquent pas encore en équilibre thermodynamique avec le milieu. Ces phénomènes sont des limites de la méthode des minéraux test pour mettre en évidence des processus pédologiques actuels.

Ainsi, pour le site de Breuil, à l'échelle de 4 années intégrant les variations saisonnières, les vermiculites test montrent clairement un fonctionnement prépondérant de type acidolyse avec polymérisation importante d'aluminium dans les espaces interfoliaires. Néanmoins, ce comportement peut être dû en partie à un déséquilibre entre Al sorti du réseau par altération et la concentration en ligands organique dans la solution du sol. Un fonctionnement de type acido-complexolyse limité pourrait être masqué par ce déséquilibre qui favoriserait la polymérisation d'Al dans les espaces interfoliaires.

3.2.2. Equilibre ionique solution du sol/vermiculites

L'incubation des minéraux test produit un déplacement du Na qui est d'autant plus marqué que la profondeur d'insertion est faible. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Jamet *et al.*, (1996) : plus l'environnement est acide, plus la désaturation est prononcée.

La comparaison de la garniture cationique des vermiculites test, ayant séjourné dans le sol avec celles des solutions du sol, tend à montrer que les minéraux se comportent globalement en échangeurs sélectifs de cations (Figure VII.19). Les vermiculites n'ont pas entièrement échangé leur sodium, même après 4 années de contact avec le sol, elles ne sont donc pas encore à l'équilibre avec le sol, ce qui limite les conclusions sur la sélectivité d'adsorption des cations. La figure VII.19 montre que la vermiculite semble adsorber préférentiellement le Mg^{2+} alors que les fortes teneurs adsorbées sont à relier au flux issu de dissolution du minéral étant donné i) la faible concentration de cet élément en solution ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$ en moyenne). ii) la corrélation positive entre $Mg_{\text{éch}}$ et $Mg_{\text{c}} - Mg_{\text{éch}}$. L'alimentation de la garniture cationique par le Mg^{2+} originaire du minéral déplace l'équilibre du Mg^{2+} lui-même et par conséquent ceux des autres cations.

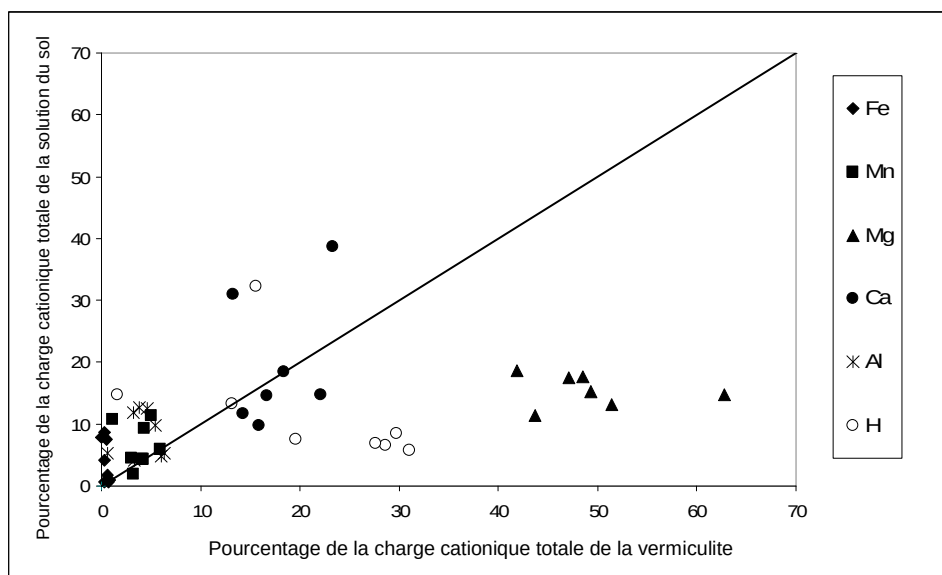


Figure VII.19 : Relation entre la composition de la saturation des la vermiculite et la composition de la solution du sol.

Augusto (1999) montrait que la vermiculite adsorbe préférentiellement l'Al dans les sols par rapport aux autres cations. La figure VII.19 indique que ce phénomène est peu significatif

pour le site de Breuil (seul l' Al^{3+} en solution est pris en compte pour ce graphique). Ce défaut de sélectivité préférentielle pour l' Al^{3+} peut être dû aux d'une part au flux d'éléments issus du minéral qui modifient les équilibres d'échange cationique entre le solide et la solution, et d'autre part à l'évolution de certains éléments dans l'espace interfoliaire (hydroxylation). En effet, l' Al_{ech} et le Fe_{ech} peuvent rapidement polymériser et devenir non échangeables dans l'espace interfoliaire avec une cinétique dépendante des caractéristiques physico-chimique du site où ont été insérés les vermiculites. Ces phénomènes peuvent modifier l'équilibre des échanges solide/solution. Ainsi la sélectivité des vermiculites vis-à-vis des cations en solution est potentiellement biaisée pour 2 raisons : i) les flux d'éléments issus de la dissolution du minéral lui-même créent une dynamique d'approvisionnement notamment pour le magnésium et ii) l'espace interfoliaire peut être un « puits » pour certain éléments (Al et Fe) qui précipitent sous des formes non échangeables.

L'insertion conjointe de vermiculites test et de résines échangeuses de cations permet de clarifier ces processus (Brahya et Delvaux, 2001).

3.2.3. Effet essence

La substitution d'essences forestières produit des modifications sensibles du fonctionnement des sols que la méthode expérimentale des minéraux test permet de mettre en évidence.

3.2.3.1 Acidification des vermiculites

L'acidité d'échange est plus importante sous épicéa aux 2 premiers niveaux. En détaillant ce paramètre qui est la somme de l' Al_{tit} et du proton, on remarque qu'à -2 cm, la valeur la plus forte pour le proton est représentée par le Douglas par rapport au groupe hêtre, épicéa et TsF alors que inversement, pour l' Al_{tit} , le Douglas montre les plus faibles valeurs et l'épicéa les plus fortes, le hêtre et le TsF ayant une position intermédiaire. Ces résultats montrent la difficulté d'interpréter les variations des teneurs en proton adsorbés sur les minéraux 'frais' car leur concentration est une résiduelle des réactions d'acidolyse.

3.2.3.2 Altération des vermiculites test

Les essences s'ordonnent la façon suivante pour la teneur en Al hydroxylé du plus important au plus faible (Figure VII.20):

- 2 cm : épicéa>TsF=hêtre>Douglas
- 5 cm : épicéa>TsF=hêtre=Douglas
- 20 cm : pas de variations significatives

Pour la CEC, de la plus faible à la plus importante (Figure VII.21):

- 2 cm : TsF=épicéa=hêtre<Douglas
- 5 cm : épicéa<TsF=hêtre=Douglas
- 20 cm : pas de variations significatives

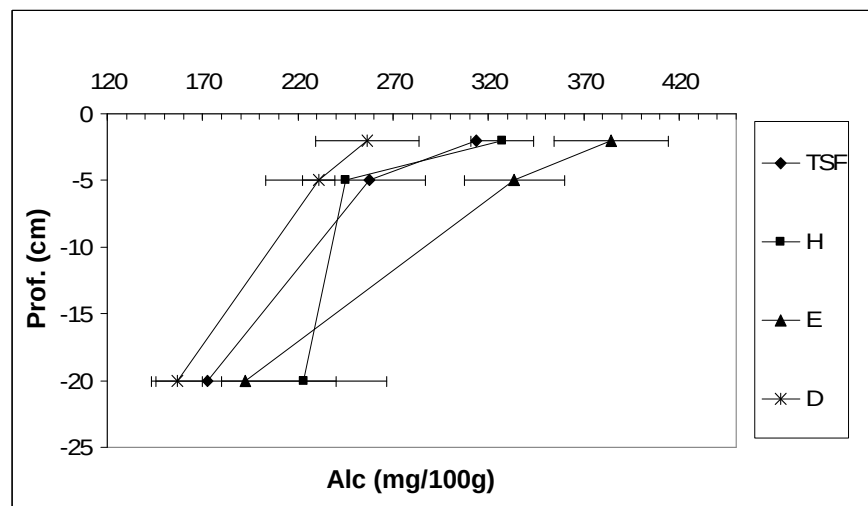


Figure VII.20 : Effet essence sur les teneurs en Al extrait par la méthode tamura.

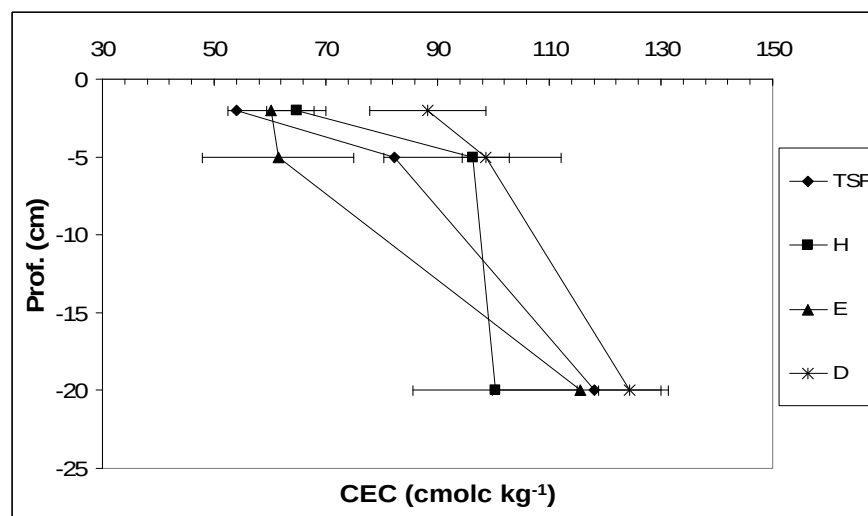


Figure VII.21 : Effet essence sur la CEC des vermiculites.

A -2 cm, l'épicéa provoque une diminution de CEC qui n'est pas proportionnelle aux teneurs en Al hydroxylé. En effet, cette essence induit significativement plus d'hydroxylation bien que la baisse de CEC soit équivalente à celle du hêtre et du TsF. Un comportement similaire avait été noté auparavant par Augusto *et al.*, (2001) avec des vermiculites tests placées sous la litière alors que pour les niveaux inférieurs, la relation inverse entre CEC et Al hydroxylé était respectée. L'effet de l'épicéa est donc plus complexe que celui des feuillus en extrême surface. C'est aussi en surface que la relation $CEC=f(Al_c)$ n'est pas linéaire (Figure VII.22). Compte tenu de la profondeur d'incubation, il est possible que la matière organique joue un rôle important dans ce phénomène, par exemple que des composés organiques aient précipité sur les vermiculites limitant ainsi la perte de CEC ou que des hydroxydes d'aluminium précipités augmentent la teneur apparente en Al_c .

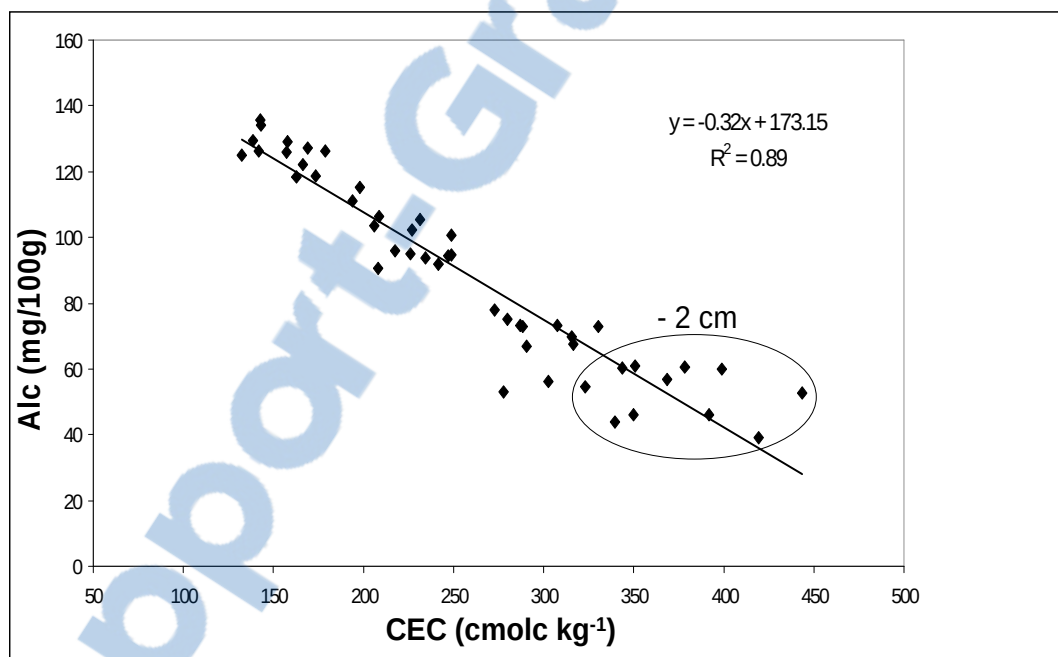


Figure VII.22 : Relation entre la teneur en Al hydroxylé et la CEC des vermiculites.

Néanmoins, il semble plus probable qu'un niveau de baisse maximale de la CEC ait été atteint et que, pour un ajout d'aluminium hydroxylé supplémentaire, aucune variation de la CEC ne se produise. L'expérimentation d'aluminisation *in vitro* de la vermiculite (article A) montre que ce phénomène peut être poussé beaucoup plus loin, avec des teneurs en Al extrait de près du double de celles des vermiculites test incubées, et ceci accompagné d'une baisse non

significative de CEC. Pour autant dans cette expérimentation, aucune précipitation d'hydroxydes d'aluminium, qui aurait pu augmenter les teneur apparente en Al hydroxylé, n'a été mise en évidence par observation au MEB ou par calcul de spéciation de l'aluminium en phase liquide. Ainsi, conformément à l'aluminisation expérimentale, la réaction sous épicea semble plus avancée et les quantité d'Al extraites par la méthode tamura plus importantes. Les charges de bordures jouent probablement un rôle important dans ce phénomène et permettent le maintien d'une CEC minimale au delà d'un certain stade d'aluminisation.

Etant donné les corrélations positives entre les teneurs en Al extrait avec les méthodes tamm et tamura et les autres éléments extraits par ces mêmes méthodes (Mg, Si et Fe), l'épicéa induit une altération plus intense se traduisant par une solubilisation plus importante de tous les éléments dosés. Cette essence se distingue aussi par des teneurs plus fortes en Al, Fe et Mg adsorbé sur la capacité d'échange.

Inversement, le Douglas se distingue le plus souvent par de faibles teneurs extraites par ces méthodes ainsi que par de plus faibles quantités en Al, Fe et Mg adsorbé sur la capacité d'échange.

Ces données chimiques sont en concordance avec le blocage des espaces interfoliaires mis en évidence par DRX.

Paradoxalement, le Douglas comporte en surface les plus fortes teneurs en H^+ . Cette donnée est en concordance avec les plus fortes acidités mesurées sous cette essence dans les solutions du sol des horizons organo-minéraux. Le faible taux de Na échangé et les faibles teneurs en éléments extraits sont, par contre, en contradiction avec la quantité significativement plus élevée de protons adsorbés et, avec l'acidité des solutions de sol plus forte. La vitesse de dissolution d'un silicate est fonction, entre autres variables, de l'acidité et du flux de la solution. Sous Douglas, durant les 4 années d'incubation des vermiculites, la faible altération peut être une conséquence d'un flux de solution plus faible sans que leurs acidités plus fortes permettent un niveau semblable ou supérieur d'altération. Ce faible flux sous Douglas expliquerait aussi le faible échange du Na sous cette essence.

La capacité d'acidification du sol par les conifères a été démontrée par de nombreux auteurs (Nihlgard, 1971 ; Bergkvist, 1987 ; Bergkvist et Folkesson, 1995 ; Ranger et Nys, 1994 ; Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995). Cette caractéristique est liée à leur plus grande capacité à capter les dépôts atmosphériques (Brown et Iles, 1991 ; Balsberg-Pahlsson et Bergkvist, 1995), à leur litière plus acide (Nykqvist, 1963 ; Priha et Smolander, 1997) et à la composition de leur litière (Nihlgard, 1971 ; Gloaguen et Touffet, 1982). Dans notre cas et d'après les

indicateurs d'altération qui ont été retenus, le Douglas est l'essence la moins agressive vis-à-vis des vermiculites. Cette conclusion est en désaccord avec les résultats d'autres études qui le situent comme plus altérant que les feuillus (Augusto *et al.*, 2001).

Le hêtre et le TsF se situent en position intermédiaire et leur effet respectif sur l'altération des vermiculites test est difficilement distinguable. Il est à noter que le TsF est constitué en grande majorité de hêtres mais l'humus (moder) est plus développé en relation avec l'âge avancé du peuplement, sans que cela se répercute de manière significative sur les variables étudiées.

L'utilisation de la méthode des minéraux test, pour mettre en évidence l'effet de différentes essences forestières, est pertinente à condition que la variabilité spatiale soit intégrée. Les variations interspécifiques mises en évidence sont à relier avec les paramètres dépendant des essences tels que la quantité des dépôts atmosphériques acides, la qualité et la dégradation des litières, les exsudats racinaires qui aboutissent à une modification de la composition des solutions. Nos résultats montrent que l'effet des essences est plus fort dans les premiers centimètres du sol comme l'avait souligné Binkley et Valentine (1991), Tice *et al.*, (1996) et Augusto *et al.*, (2001).

3.2.4. Effet de l'amendement sur l'évolution des vermiculites

La fertilisation initiale a consisté en un apport de 5,5 kg de N, 100 kg de P, 20 kg de K, et 800 kg de Ca par ha en 1976.

Le sodium est moins échangé sous EF que sous E. Ce schéma est moins tranché sous DF qui présente un taux d'échange plus fort que D au premier niveau, et des variations non significatives pour les 2 autres profondeurs. Cette variation est due au faible échange de sodium sous le D déjà constaté par rapport aux autres essences non fertilisées.

Les éléments échangeables montrent que l'effet de la fertilisation se manifeste fortement en surface pour le $Ca_{éch}$, largement plus concentrés que sous les peuplements non fertilisés dû à l'apport massif initial de cet élément. A l'inverse, c'est sous ces peuplements et notamment sous épicéa que le Mg présente les teneurs les plus faibles, car l'altération de la vermiculite est plus modérée, limitant ainsi le flux issu du minéral.

Les éléments extraits, l'acidité d'échange, le $Mg_{éch}$ plus faible, et les teneurs en $Ca_{éch}$ plus fortes pour les peuplements fertilisés, montrent que la neutralisation de l'acidité est meilleure, ce qui se répercute par un niveau d'altération moindre des vermiculites. En effet, les analyses de sol montrent que l'effet de la fertilisation se manifeste en surface par des teneurs en $Mg_{éch}$

et $Ca_{éch}$, plus importantes que sous les peuplements non fertilisés. Cette plus forte saturation de la CEC permet une meilleure neutralisation de l'acidité des solutions d'autant plus que la saturation des minéraux du sol est renouvelée continuellement par le recyclage des éléments. Ce phénomène explique que les vermiculites soient moins altérées sous les peuplements fertilisés.

Pour les 2 couples d'essence, la relation taux de Na échangé en fonction de la diminution de CEC est linéaire (figure VII.23) mais le DF se distingue fortement : pour un taux d'échange de Na identique, la baisse de CEC est moins importante, en lien direct avec une moindre précipitation d'Al hydroxylé dans l'espace interfoliaire par rapport aux autres essences ou modalités.

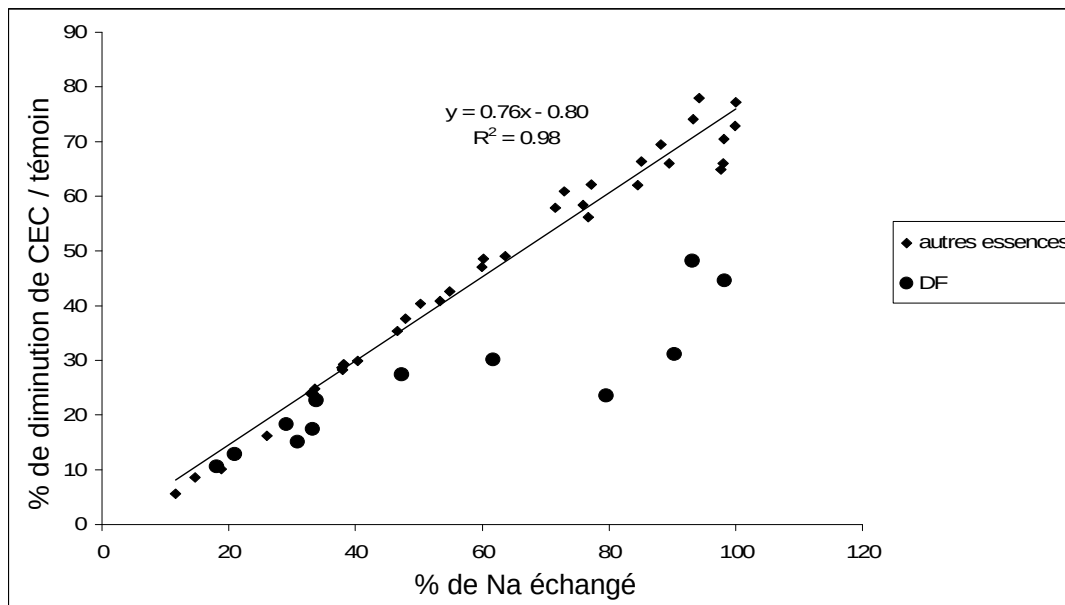


Figure VII.23 : Relation entre le taux d'échange en Na et la diminution de CEC pour les couples d'essence E/EF et D/DF.

L'échange d'ions est plus important sous le DF et l'hydroxylation de l'espace interfoliaire moins intense par rapport aux autres essences, sans que la corrélation inverse Al_c/CEC sous DF devienne non significative ($r^2 = 0,81$). Ce comportement, observé sous le DF, est la conséquence d'un échange important avec du Ca issu de la fertilisation (qui est mieux recyclé que sous EF), ce qui promeut la réaction d'échange Na/Ca, limitant ainsi la désaturation et l'aluminisation des minéraux.

Les effets de la fertilisation sont toujours importants à moyen terme et augmentent significativement le pouvoir tampon du sol 28 années après sa réalisation.

3.2.5. Analyse critique de la méthode

- L'utilisation de la méthode des minéraux test est basée sur l'idée que leur insertion dans les sols permet de mettre en évidence les processus pédogénétiques actuels. Il est donc important de souligner les différences entre les minéraux tests et les minéraux du sol susceptibles d'affecter les résultats :

i) la mise en place des minéraux test nécessite le creusement d'une fosse. L'insertion des échantillons se fait à partir du front de la fosse, il en résulte des perturbations du sol pouvant influencer les flux d'eau et les processus d'aération.

ii) afin de pouvoir récupérer les minéraux, ceux-ci ont été placés en sachets perméables. Le maillage de ces sachets (50µm) permet le passage d'hyphes mycéliens et des racines les plus fines mais ce n'est pas le cas de la faune et des racines de taille plus conséquente. Il est possible que la paroi synthétique des sachets ait des propriétés capillaires qui modifient les flux d'eau percolant entre les minéraux.

iii) les minéraux test utilisés sont des minéraux 'frais', c'est à dire qu'ils n'avaient pas encore subi d'altération avant leur insertion dans le sol. Leur représentativité par rapport aux minéraux du sol devient discutable, puisque ces derniers ont déjà été exposés aux processus d'altération. Le vieillissement des surfaces minérales et leur altération impliquent une diminution du nombre de sites réactifs avec le temps (White, 1995).

- Le flux de solution percolant à travers les sachets est un paramètre tout aussi important que sa composition chimique vis-à-vis de l'évolution des minéraux d'un sol. L'implantation des minéraux test dans le sol a été réalisée à partir d'une seule fosse (figure VII.24) et, compte tenu de la variabilité des sols forestiers (Brinmark, 1989), cela peut sembler insuffisant. Les flux de solution dans le sol ne sont pas uniformes à l'échelle de la placette et la faible longueur de la fosse d'insertion (80 cm) peut ne pas être représentative de l'hétérogénéité de ces flux. Les pluvio-lessivats et les précipitations, lorsqu'elles arrivent au sol, ne sont pas répartis de manière homogène sur une placette avec des apports plus importants au niveau de la connexion des houppiers. Les fosses ont été positionnées dans les différents peuplements sans tenir compte de ce paramètre.

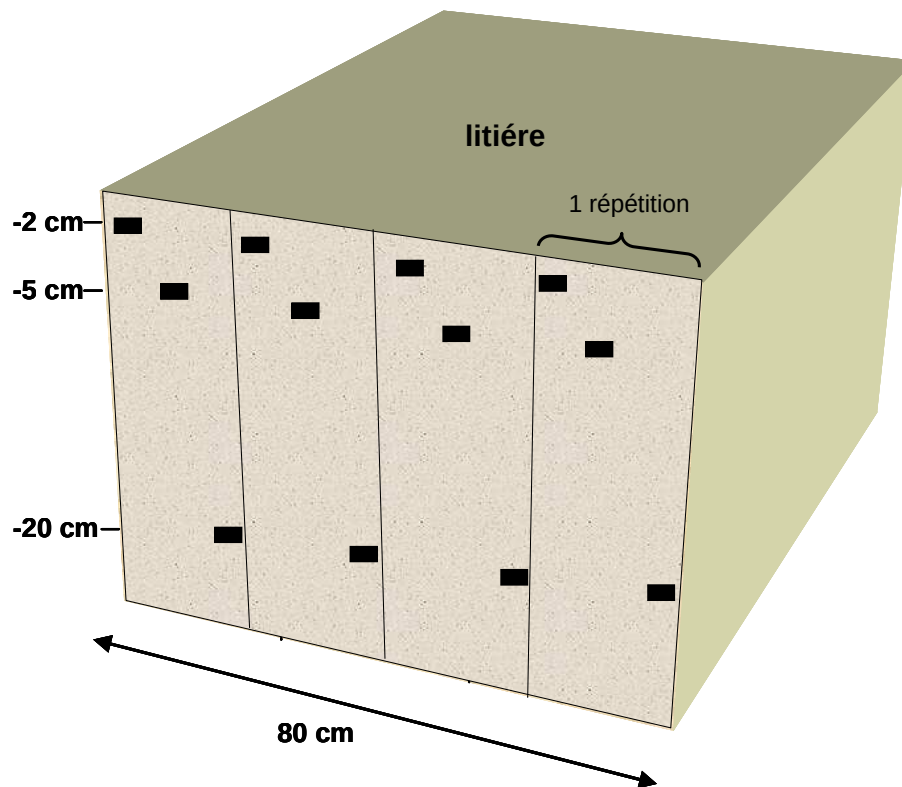


Figure VII.24 : Intégration de la variabilité spatiale lors de la mise en place des minéraux test.

Les résultats montrent que la mauvaise intégration des flux à échelle de la placette, est un biais qui a sans doute été important, notamment sous Douglas, qui a très peu échangé de sodium. Cette différence ne peut être imputée entièrement à un effet du peuplement, car le Douglas fertilisé qui possède la même architecture, un houppier équivalent et des caractéristiques générales très proches, a échangé significativement plus de sodium en surface. La plus grande concentration en cations dans les solutions sous cette essence peut certes être à l'origine de cette différence mais en comparaison, l'épicéa fertilisé a beaucoup moins échangé de sodium que l'épicéa non fertilisé. La non représentativité des flux de solution due à une mauvaise prise en compte de leur hétérogénéité semble être à l'origine des variations observées sur les minéraux insérés sous Douglas. L'impact de ce phénomène est difficile à quantifier et ses effets peuvent être très importants, ce qui est une limite majeure rencontrée dans cette étude. L'idéal serait de placer les répétitions en 4 lieux différents dans le peuplement en tenant compte de la projection au sol des houppiers.

3.3 Conclusion

La vermiculite après 4 années d'incubation montre une certaine évolution de son espace interfoliaire ainsi que des cations adsorbés sur sa capacité d'échange. Cette méthode présente certaines difficultés pour mettre en évidence des processus pédologiques actuels car le minéral se comporte comme source et puits d'éléments. Cette difficulté avait déjà été soulignée par Brahy et Delvaux, 2001. Par contre, cette méthode est adéquate pour différencier des niveaux actuels d'intensité d'altération de différents milieux.

Les critères retenus comme témoins d'altération sont principalement la quantité d'aluminium interfoliaire, la saturation en Mg et l'acidité d'échange. Ces critères montrent que c'est sous épicéa que l'altération est la plus intense par opposition au Douglas. Les feuillus ont une position intermédiaire. En retenant les mêmes critères, un effet important de la profondeur d'insertion est établi sur l'altération, qui décroît significativement quand elle augmente. L'effet des essences, marqué en surface, n'est plus identifiable à -20 cm. La principale objection, concernant les résultats, est la prise en compte incertaine de l'hétérogénéité des flux de solution à l'échelle de la parcelle. Cette incertitude semble à l'origine de la faible évolution des vermiculites insérées sous Douglas avec, notamment, un taux d'échange de sodium faible. La validité des principales conclusions est donc fortement limitée par ce phénomène.

La fertilisation/amendement réalisé lors de la plantation des parcelles est nettement identifiable, notamment au niveau de la couche hydroxyalumineuse interfoliaire moins développée et des proportions de calcium échangeable nettement plus élevées. Il est important de noter que l'équilibre avec le milieu est loin d'être atteint puisque l'acidité d'échange représente moins de 10% de la CEC alors qu'elle atteint environ 90% dans la terre fine tous peuplements confondus.

Chapitre 8

Effet essence dans une zone d'interaction privilégiée du sol : la rhizosphère

1 Contexte et objectifs

Les deux sites d'interactions privilégiées entre les plantes, les microorganismes et les minéraux du sol sont la litière et la rhizosphère, où les microorganismes sont stimulés par les apports de carbone et d'énergie d'origine végétale (Rouatt *et al.*, 1963; Rovira, 1965). De ce fait, la rhizosphère peut être considérée comme un condensé des processus physiques, chimiques et biologiques qui régissent le fonctionnement des sols (Jaillard and Hinsinger, 1993). De nombreux travaux ont déjà clairement montré l'influence de l'activité rhizosphérique sur le sol et notamment dans les processus d'altération de la phase minérale (Spyridakis, 1967 ; Jackson et Voigt, 1971 ; Boyle et Voigt, 1973 ; Berthelin et Leyval, 1982 ; Callot *et al.*, 1982 ; Barber, 1984 ; Leyval et Berthelin, 1991 ; Hinsinger *et al.*, 1992 ; Bakker *et al.*, 2004). Cependant, la majorité de ces travaux porte sur des plantes agricoles et/ou est réalisée en laboratoire afin de s'affranchir de la complexité du fonctionnement des écosystèmes et de maximiser l'impact des racines sur le minéral en augmentant le rapport racine/sol (Mortland *et al.*, 1956; Youssef and Chino, 1987). Ainsi, la rhizosphère n'a été, jusqu'à présent, que très peu étudiée *in situ* dans les écosystèmes forestiers (April and Keller, 1990; Clegg *et al.*, 1997; Gobran *et al.*, 1998; Gobran *et al.*, 2005; Kelly and Mays, 1989; Seguin *et al.*, 2005). Or, des études réalisées sur la cinétique de dissolution des minéraux ont mis en évidence une forte discordance entre les expériences en conditions contrôlées et les études *in situ* (Paces, 1983; Swoboda-Colberg and Drever, 1992; Velbel, 1993; White and Brantley, 2003) qui peuvent s'expliquer par (i) le vieillissement des surfaces minérales dans la zone altérée due à la diminution de sites réactifs de surface avec le temps (White, 1995), (ii) l'incertitude sur les mesures de la surface en contact avec la solution dans les conditions *in situ* (White, 1995 ; Swoboda-Colberg et Drever, 1992), (iii) les contacts imparfaits entre les minéraux du sol et la solution percolante (Swoboda-Colberg et Drever, 1992), (iv) les solutions naturelles plus complexes qui modifient les équilibres solide – solution (Amrhein et Suarez, 1992) (v) les effets inhibiteurs de l'aluminium dissous (Chou and Wollast, 1985; Oelkers *et al.*, 1994; Swoboda-Colberg and Drever, 1992) et (vi) l'hétérogénéité du sol 'naturel'.

C'est pourquoi cette partie de notre travail a pour objectif de quantifier l'impact de la rhizosphère sur l'altération de la phase minérale et la dynamique des éléments minéraux dans les sols en forêt. Etant donné le faible nombre de données sur l'évolution des minéraux dans la rhizosphère d'arbres forestiers, nous avons entrepris une étude dans l'objectif de comparer

qualitativement et quantitativement, l'évolution chimique et minéralogique des argiles du sol global et de la rhizosphère. Afin de déterminer si cet effet rhizosphère est généralisable sur des essences à fonctionnements nutritionnels contrastés, nous avons choisi d'étudier le chêne, qui est développé sur un sol contenant de l'azote principalement sous forme nitrique (NO_3^-) et l'épicéa, qui est développé sur un sol contenant de l'azote très majoritairement sous forme ammoniacale (NH_4^+) (Colin-Belgrand *et al.*, 2003).

2 Résultats et discussion : Article B

Rapid clay weathering in the rhizosphere of Norway spruce and oak in an acid forest ecosystem.

Calvaruso Christophe¹, Mareschal Louis¹, Turpault Marie-Pierre¹, Leclerc-Cessac Elizabeth².

¹ INRA, UR 1138 "Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers", Centre INRA de Nancy, 54280 Champenoux, France.

² ANDRA, Direction Scientifique/Service Transferts, 92298 Châtenay-Malabry, France

Soumis à Soil Science Society of American Journal

ABBREVIATIONS:

B – bulk soil

c – hot Na-citrate treatment: **extraction tamura**

d – dithionite-citrate-bicarbonate treatment: **extraction CBD**

EG – ethylene glycol treatment

HIS – hydroxy-interlayered smectite

HIV – hydroxy-interlayered vermiculite

ICP-AES – inductively coupled plasma spectrometry – atomic emission spectrometry

R – rhizosphere

tot – total

XRD – X-ray diffraction

Résumé

Une source majeure de nutriments pour les arbres dans les écosystèmes forestiers provient des éléments libérés par l'altération des minéraux du sol. De nombreux tests *in vitro* ont déjà démontré la capacité des plantes et des microorganismes (champignons et bactéries) à augmenter l'altération des minéraux. En complément, des études en forêt ont montré que la rhizosphère des arbres possède des propriétés physico-chimiques et biologiques très différentes de celles du sol global du fait de l'activité des racines, des bactéries et des champignons (prélèvement, équilibre de charge, exsudation, respiration). L'effet de la rhizosphère sur l'évolution des minéraux présents dans les sols forestiers ayant été très peu abordé, nous avons entrepris de déterminer l'impact des racines d'arbres et des microorganismes sur les propriétés physico-chimiques, chimiques et minéralogiques du sol d'une plantation forestière (site de Breuil, Morvan en France) développé sur un sol acide. Dans ce but, nous avons comparé les sols globaux et rhizosphériques dans trois horizons de sol distincts (0-3 cm; 3-10 cm; 10-23 cm), à partir d'un échantillonnage portant sur 18 à 20 points.

Les analyses physico-chimiques, chimiques et minéralogiques de sol ont été réalisées pour deux essences : le chêne sessile (*Quercus petraea*) et l'épicéa (*Picea abies*). Sur la fraction de sol inférieure à 200 μm , le pH et le rapport K/CEC ont été mesurés. Sur la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$), les analyses totales, les extractions sélectives d'aluminium (tamara) et du fer (CBD) ont été entreprises et la composition minéralogique a été étudiée par diffraction de rayons X. Afin de quantifier l'altération des argiles, la méthode du bilan iso-zirconium d'altération chimique a été appliquée.

Les différents résultats obtenus dans cette étude à partir des analyses physico-chimiques, des extractions sélectives, des analyses chimiques totales, des analyses de diffraction de rayons X et du bilan iso-zirconium d'altération chimique, convergent et mettent en évidence des processus de dissolution et de transformation des minéraux argileux plus marqués dans la rhizosphère des deux essences étudiées, par rapport aux sols globaux respectifs. Ces observations peuvent être expliquées par l'activité des racines et des microorganismes associés, notamment la production de composés altérants et le prélèvement racinaire. Nos résultats soulignent également que cet effet de la rhizosphère sur l'évolution des argiles se produit sous des essences à fonctionnements contrastés, à savoir l'épicéa qui exude une grande quantité de protons dans la rhizosphère pour compenser l'absorption massive d'ions NH_4^+ et le chêne qui acidifie nettement moins la rhizosphère. Cette dernière observation est la

cause d'une altération des minéraux plus poussée dans la rhizosphère de l'épicéa par rapport au chêne.

Introduction

There is no doubt that the weathering of soil minerals is an important source of nutrients to the forest ecosystems which are to a great majority non amended by Man contrary to the farmlands (Ranger and Turpault, 1999 ; Gobran *et al.*, 2005). This mineral weathering process results principally from meteoric water circulation and from biological activity in the soil and more particularly in the rhizosphere. In fact, this soil compartment, defined as the volume of soil surrounding the roots which is affected by it (Darrah, 1993), constitutes the interface between the solid soil phase, soil solution and root system, and is the zone where major processes take place. Hence, the characteristics of the rhizosphere may be drastically different from those of the bulk soil, *i.e.* root-free soil material. Steep chemical, microbial and physical gradients exist along the rhizosphere to bulk soil axis (Gobran *et al.*, 1998 ; Hinsinger *et al.*, 2005 ; Gregory, 2006 for reviews). Also, mineral grains in the rhizosphere are affected mechanically and chemically by invading plant roots and root-associated micro-organisms such as fungi and bacteria (Robert and Berthelin, 1986 ; April and Keller, 1990, Barker *et al.*, 1997 ; Angers and Caron, 1998 ; Kelly *et al.*, 1998 ; Banfield *et al.*, 1999 ; Landeweert *et al.*, 2001 ; Gadd, 2007). In an experimental ecosystem, Bormann *et al.* (1998) have besides demonstrated that the weathering rates of primary minerals was more than 10 times higher in sandboxes planted with red pine (*Pinus resinosa* Ait.) compared to the rates in the nonvegetated sandboxes.

Therefore, owing to the fact that roots grow is a highly dynamic process (spatial and temporal heterogeneity of roots; Hinsinger *et al.*, 2005), a portion of the bulk soil will become rhizospheric only for a short duration before becoming once again bulk soil. In consequence, the question we are faced with is the following: is the intensity of the processes occurring in the rhizosphere sufficient to modify soil mineralogy which is a long-term process? According to Hinsinger *et al.* (1992), the rhizosphere effect on mineral weathering can be very rapid. By way of pot experiment, these authors documented an impact within three days at a distance of 0.5 mm from a dense root mat of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*). In a similar experiment, Hinsinger and Jaillard (1993) observed the release of 19% of the potassium contained in the phlogopite and the complete vermiculitization of the mineral at a distance of 0.5 mm of the root mat within 32 days. However, the conditions existing in these laboratory

experiments are very distant from those existing in natural ecosystems (White and Brantley, 2003 for review) mainly because the devices used consist in limiting the ecosystem complexity (climatic conditions, solid mineral phase, soil solution, biological interactions...) and in maximizing the impact of the roots on the mineral by increasing the contact surface area between roots and minerals.

In consequence, the impact of the rhizosphere on soil mineralogy can only be really assessed by *in situ* studies. Well, since Spyridakis *et al.* (1967) who observed transformation of biotite into kaolinite under the influence of coniferous and deciduous seedlings, little research has been done to relate the impact of roots on mineralogy characteristics in a forest ecosystem. For example, Courchesnes and Gobran (1997) who compared the mineralogy of bulk and rhizosphere clay minerals in Swedish Podzols from XRD analyses, demonstrated that the rhizosphere of Norway spruce (*Picea abies* Karst.) soil contained lower amounts of easily weatherable minerals such as amphibole and expandable phyllosilicates than the bulk soil.

The aim of the present study was then to investigate, in a temperate forest ecosystem and by using X-ray diffraction (XRD) and chemical analyses, the impact of processes occurring at the root-soil interface on mineralogical composition of the clay-sized fraction. The study approach was to compare, in an acid forest soil supporting Norway spruce (*Picea abies* Karst.) and oak (*Quercus sessiliflora* Smith), the properties of bulk and rhizosphere soils with emphasis on clay chemical and mineralogical changes.

2.1 Materials and methods

2.1.1. Study site

The soil samples were collected at the Breuil-Chenue experimental forest site established in 1976 and located in the Morvan (47°18'N, 4°5'E, France). The forest is situated on a shelf at an altitude of 638 m, on a slight, north-west facing slope. Mean annual air temperature is 9°C and the annual precipitation averages 1280 mm.yr⁻¹. The native forest was clear-felled and replaced by monospecific plantations distributed in plots of 0.1 ha of different species such as oak (*Quercus sessiliflora* Smith), beech (*Fagus sylvatica* L.), Norway spruce (*Picea abies* Karst.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco). The soil is classified as a "Typic dystrochrept" (USDA, 1999), developed on the "Pierre qui Vire" granite (Seddoh, 1973). It has a sandy texture (60% sands and less than 20% clays), is desaturated with a saturation rate of 5 to 15% depending on the soil horizon and has a pH of about 4.5 (Table 1). The humus

form is a moder in the native forest. For a more detailed description of the site, see Ranger and Turpault (1999).

Depth (cm)	pH water	Particle size distribution (g.kg ⁻¹ Fine Earth)				Organic C (g.kg ⁻¹ Fine Earth)	Exchangeable cations (cmol _c .kg ⁻¹ Fine Earth)			CEC (cmol _c .kg ⁻¹)	Base saturation unit
		Clay	Fine Silt	Coarse Silt	Fine Sand		Ca	Mg	K		
0-8	4.3	160	100	50	50	7.9	0	0.5	0.3	12.2	7.7
10-18	4.6	130	190	70	80	1.2	0	0.3	0.2	10.5	5
20-28	4.7	140	180	60	70	0.9	0	0.2	0.1	8.9	3.5

Table 1: Soil physicochemical characteristics of the Breuil-Chenue forest site, at three different depths (CEC: cation exchange capacity = Ca + Mg + K + Mn + Na + Fe + Al + H).

2.1.2. Sample collection and soil fractionation

The sampling of soil materials was performed in June under two adjacent stands of Norway spruce and oak. After removing the forest floor, systematic soil sampling was carried out at three depths (0-3, 3-10 and 10-23 cm) in twenty calibrated pits (80 x 35 cm) distributed throughout each plantation plot.

The separation of soil samples into bulk and rhizosphere fractions was conducted in the field. In each horizon, soil material was cut and extracted from the profile. Living roots with diameters less than 2 mm were then carefully removed by hand and lightly shaken. Root-free soil fractions were collected and immediately air-dried in a steam-air dryer at 30°C to give the bulk soil sample (B). Roots with adhering soil aggregates < 1 cm were dried immediately in a steam-air dryer at 30°C. The soil fraction that came off spontaneously from the roots after drying was collected to give the rhizosphere soil sample (R).

2.1.3. Sample preparation

Given the cost and time of preparation necessary for the mineralogical analyses of each soil sample, a composite soil sample was made from the twenty individual samples (0-200 µm) for each species and compartment. Thus, 12 soil samples were treated: 2 species (Norway spruce and oak) x 2 compartments (B and R) x 3 depths (0-3, 3-10 and 10-23 cm). The pH in water of these soil samples was then measured using a soil:solution weight ratio of 1:2 (pHmeter Mettler TSDL25).

After organic matter removal by H_2O_2 and deflocculation with NaOH , the clay ($< 2 \mu\text{m}$) and fine silt ($2\text{-}20 \mu\text{m}$) fractions of the 12 composite samples were separated by sedimentation. The coarse silt ($20\text{-}50 \mu\text{m}$) and fine sand ($50\text{-}200 \mu\text{m}$) were subsequently isolated by wet sieving in order to establish the particle size distribution.

2.1.4. Mineralogical analyses

The abundance of amorphous secondary solid phases was estimated in the bulk and rhizosphere clay-sized fractions. The Fe and Al were extracted with Na-citrate at 100°C (Tamura, 1958) and by dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra and Jackson, 1960). The Fe and Al extracted by hot Na-citrate ($\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{c})}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{c})}$) and by dithionite-citrate-bicarbonate ($\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{d})}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{d})}$) were analyzed by ICP-AES (JY180 ULTRACE).

The mineralogical composition of the clay-sized fraction of both bulk and rhizosphere soil samples was determined by XRD using a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a graphite monochromator and selecting Cu $\text{K}\alpha$ radiation (30 mA / 40 kV). Subsamples of the clay-sized fractions, before and after hot Na-citrate and dithionite-citrate-bicarbonate treatments, were saturated with Ca, Ca-ethylene glycol (EG) or K and then mounted in preferential orientation on glass slide. The K-saturated samples were analyzed when air-dry and also after heating to 110, 220, 330, 440, 550°C . Diffractograms were recorded using a DACO-MP recorder associated with a microcomputer using Diffrac AT software (Socabim). In all, 288 diffractograms were analyzed after removal background. The integrated intensity of each mineral was normalized relative to the intensity of the (100) peak ($d = 0.426 \text{ nm}$) of quartz to compare diffractograms. The intensity ratios of 1.0 and 1.4 nm peaks saturated with Ca were calculated for the different clay samples.

2.1.5. Chemical analyses

The total chemical analyses of the clay-sized fraction of both bulk and rhizosphere soil samples were carried out after Ba-saturation by inductively coupled plasma spectrometry – atomic emission spectrometry (ICP-AES JY180 ULTRACE) for major elements ($\text{SiO}_{2\text{tot}} \pm 1\%$, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{tot}} \pm 1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}} \pm 2\%$, $\text{MgO}_{\text{tot}} \pm 5\%$, $\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}} \pm 5\%$, etc.) and ICP-MS for trace elements ($\text{Zr}_{\text{tot}} \pm 8\%$, etc.), after using LiBO_2 and dissolution by HNO_3 . These total chemical analyses were recalculated in order to consider the residual organic matter, measured from carbon concentration by elementary analyzer CHN Thermoquest NCS 2500, remaining in the soil samples after organic matter destruction phase.

In order to assess the effect of the rhizosphere on the chemical composition of the clay-sized fraction, the difference of concentration of one element E in the rhizosphere (R) and in the bulk soil (B), called $\Delta_{(R-B)} [E]$, was calculated for each element and for each species *via* the following formula:

$$(1) \Delta_{(R-B)} [E] = [([E]_{R(0-3cm)} - [E]_{B(0-3cm)}) + ([E]_{R(3-10cm)} - [E]_{B(3-10cm)}) + ([E]_{R(10-23cm)} - [E]_{B(10-23cm)})] / 3.$$

Furthermore, in order to evaluate more accurately mineral weathering and root-induced losses of elements, an iso-zirconium assessment method (Sohet *et al.*, 1988) has been applied for the surface horizon (0 to 3 cm). This method consists in determining quantitative losses or gains of an element by normalizing its concentration to that of an invariant element such as Zr contained in zircon silicate mineral, considered to be unaffected by weathering processes. Usually, the weathering balance with iso-zirconium method is used at the profile scale and allows one to compare a soil horizon with its reference (parent material). In our case, the clay-sized fraction of the bulk soil was used as the reference and this concept was applied to the estimation of the weathering intensity for the rhizosphere clay-sized fraction.

The calculation of the element losses in the rhizosphere in comparison to the bulk soil, for a soil surface area of one hectare and a depth of 3 cm is in accordance with the following formula:

$$(2) [X_b - X_r * (Z_r / Z_b)] * R_c$$

Where X_r is the concentration of the element of interest in the rhizosphere, X_b is the concentration of that element in the bulk soil, Z_r is the concentration of the index element (Zr) in the rhizosphere, Z_b is the concentration of that element in the bulk soil, and R_c is the amount of rhizospheric clay-sized fraction for one hectare of soil and for 0 to 3 cm depth.

2.1.6. Statistical analyses

Owing to the datasets were normally distributed, the effect of the rhizosphere on the particle size distribution and soil pH was determined using analysis of variance (ANOVA) at the threshold level of $P = 0.05$, and the Bonferroni-Dunn test. The Superanova software was used for all these analyses. The Student-Fischer test was used to establish significant differences between soil compartments (bulk soil and rhizosphere) at the 10% (*) and 5% (**) level (R and G) for SiO_{2tot} , Al_2O_{3tot} , Fe_2O_{3tot} , MgO_{tot} , K_2O_{tot} , $Al_2O_{3(c)}$ and $Fe_2O_{3(d)}$.

2.2 Results

2.2.1. Particle size distribution and soil pH_{water}

The proportion of clay-sized fraction in the rhizosphere of the 0 to 23 cm soil horizon was not different from that of the bulk soil for Norway spruce and oak (data not shown). This result allows us to compare the rhizosphere and the bulk soil for each species.

The pH was significantly lower in the rhizosphere of the Norway spruce (pH = 4.0) in comparison with that of the bulk soil (pH = 4.3) whereas there was no difference for the oak, (pH = 4.3). The pH was significantly lower in the Norway spruce rhizosphere compared to that of the oak whereas there was no difference between the two species as regards the pH of the bulk soil.

2.2.2. XRD analyses

Identification of the different clay fraction mineral

From XRD patterns, similar clay minerals were identified in the rhizosphere and the bulk soil under Norway spruce and oak.

XRD patterns of oriented Ca saturated samples exhibited peaks of mica (1.0, 0.5 and 0.333 nm), kaolinite (0.715 and 0.350 nm; the disappearance of the 0.715 nm peak after heating at 440°C was observed but not shown), gibbsite (0.484 nm; the disappearance of this peak after heating at 330°C was observed but not shown), K-feldspar (0.323 nm) and quartz (0.426 and 0.333 nm) (Figure 1).

The 1.4 nm peak corresponded to different minerals:

- chlorite was identified by the persistence of the 1.4 nm peak after heating at 550°C (data not shown).
- smectite layers were identified by swelling after Ca saturation and EG solvation (Figure 1).
- vermiculite was identified by the partial collapse of the 1.4 nm peak to 1.0 nm after K saturation without heating.
- hydroxy-interlayered phyllosilicate occurrence was shown by progressive collapse as temperatures increased (data not shown). The hydroxy-interlayered-smectite (HIS) was identified because swelling increased after Ca saturation, citrate pre-treatment and EG solvation (Figure 1). The hydroxy-interlayered-vermiculite (HIV) was identified by an increase in the intensity ratio of 1.0 and 1.4 nm peaks after citrate pre-treatment and K saturation.

The different treatments of the clay fraction demonstrated the presence of complex interstratified minerals (with micas, vermiculite, smectite, HIS and HIV layers) in the 6-8 2θ scale region which were not studied in detail in this paper.

Rhizosphere effect on clay fraction

An increase of the intensity ratio of 1.0 and 1.4 nm peaks treated with Ca saturation was observed in the rhizosphere clay minerals in comparison with that of the bulk soil, for 80% of the samples (Figure 2). This increase revealed the presence of a higher proportion of mica-like layer in the rhizosphere.

The diffractograms of clay-sized fraction treated with Ca saturation and EG solvation showed greater swelling near the 1.4 nm peak for the Norway spruce (Figure 3). This swelling revealed a release of aluminium hydroxide minerals and/or a destabilisation of the interlayer polymers in the rhizosphere of Norway spruce.

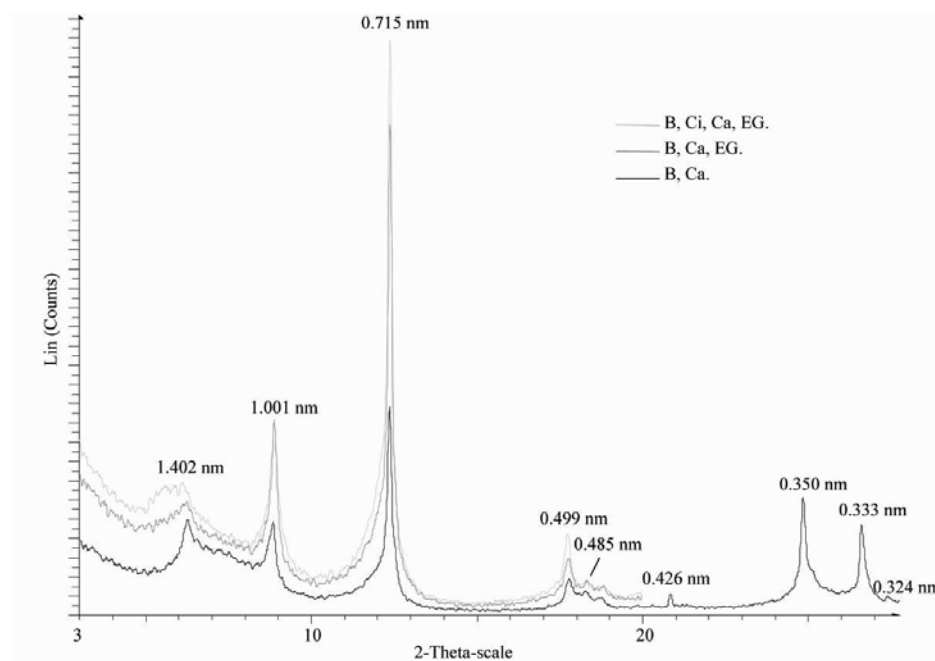


Figure 1: XRD patterns of Ca saturated oriented bulk clays (B) in 0-3 cm horizon: (i) without pre-treatment (B, Ca), (ii) ethylene glycol solvated (B, Ca, EG), and (iii) ethylene glycol solvated and pre-treatment with citrate (B, Ci, Ca, EG).

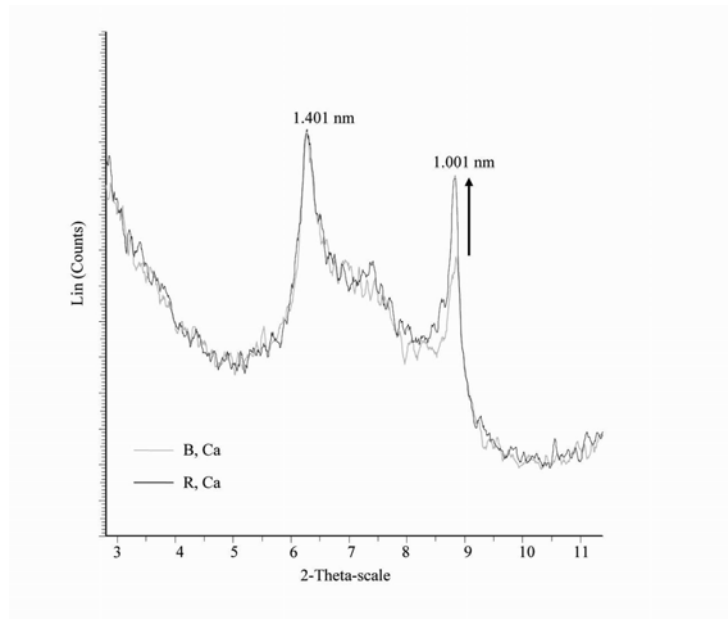


Figure 2: XRD patterns of Ca saturated oriented clay from oak rhizosphere (R, Ca) and bulk soil (B, Ca) in 0-3 cm horizon.

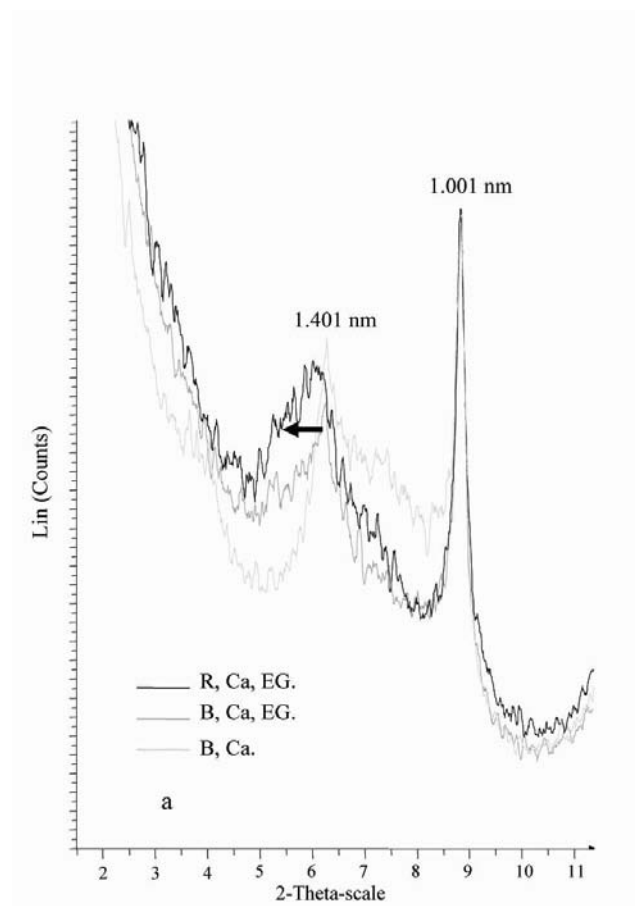


Figure 3: XRD patterns of Ca saturated oriented clay in 0-3 cm horizon from Norway spruce bulk soil: (i) without treatment (B, Ca) and (ii) ethylene glycol solvated (B, Ca, EG) and from the rhizosphere: (iii) ethylene glycol solvated (R, Ca, EG).

2.2.3. Chemical analyses

A significant increase in the proportions of $\text{SiO}_{2\text{tot}}$ was observed in the rhizosphere clay fraction compared to those of the bulk soil for both species (Figure 4). This increase represented 9.0 g.kg^{-1} of dry clay fraction for the Norway spruce and 4.5 g.kg^{-1} of dry clay fraction for the oak. A significant increase in the proportions of $\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}$ was also observed in the rhizosphere clay fraction but only for the oak. This increase represented 0.9 g.kg^{-1} of dry clay. In contrast, significant decreases in the proportions of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{tot}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{c})}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{d})}$ were observed in the rhizosphere clay fraction compared to those of the bulk soil for both species. The concentrations of MgO_{tot} did not vary between the rhizosphere and the bulk soil for both species.

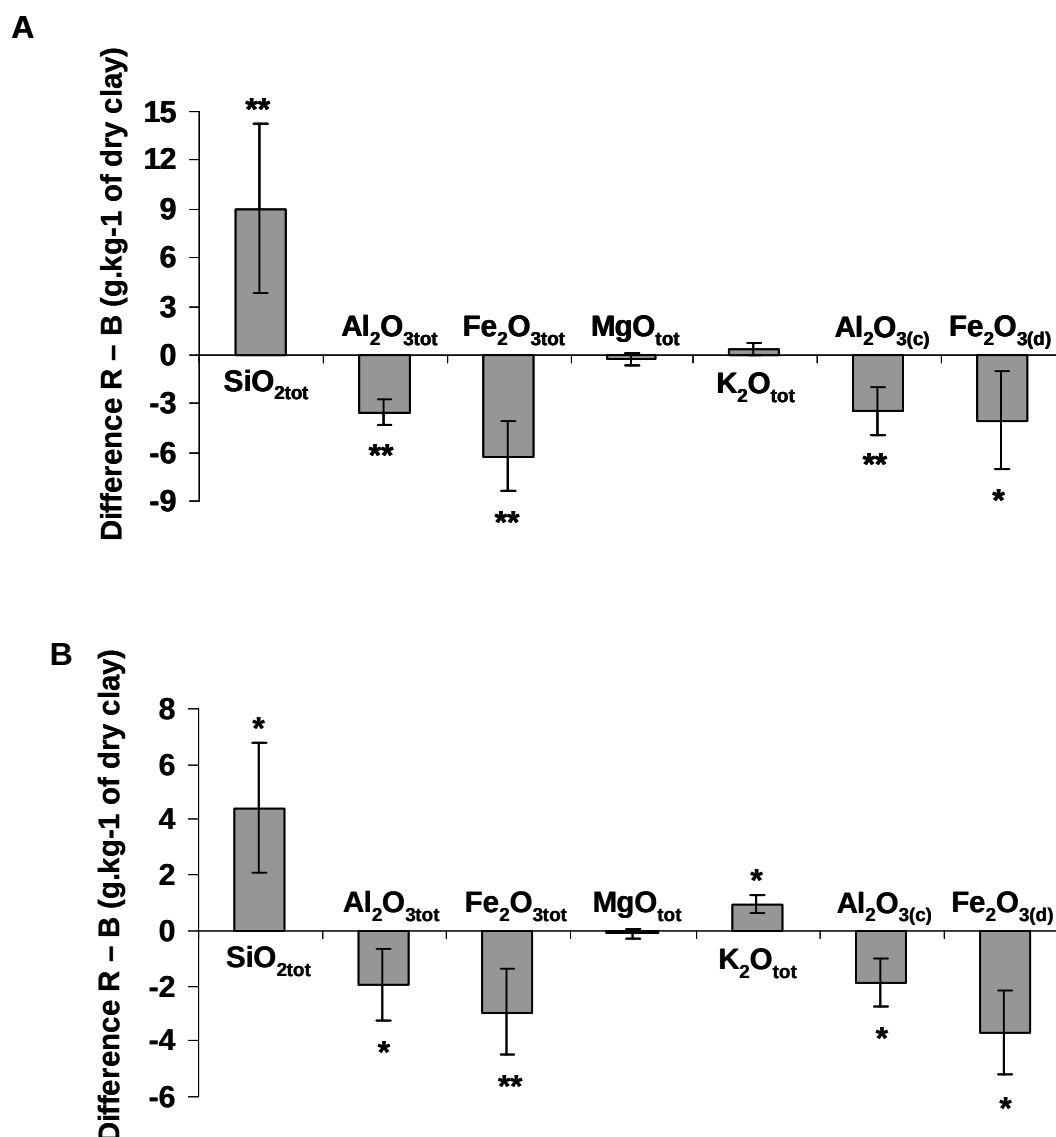


Figure 4: Differences between the concentrations of an element in the rhizosphere and in the bulk soil clay fraction in the forest site of Breuil for Norway spruce (A) and

for oak (B). Histograms represent the mean value of three replicates. Values are significantly different according to a Student-Fischer analysis, respectively $P = 0.05$ (**) and $P = 0.10$ (*).

The iso-zirconium chemical weathering balance method underlined a loss of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{tot}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$, MgO_{tot} , $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{c})}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{d})}$ in the rhizosphere of the two species (Figure 5). This element loss was three to five times higher in the rhizosphere of Norway spruce in comparison to that of the oak.

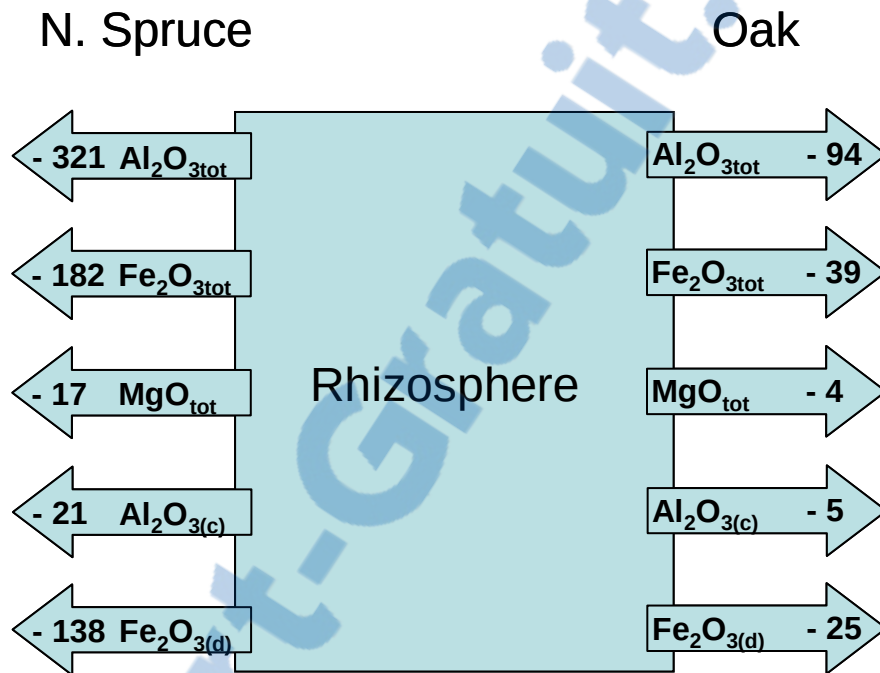


Figure 5: Schematic representation of the amount of elements (in $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) lost in the rhizosphere of Norway spruce and oak in comparison to the bulk soil for a surface area of one hectare and for the surface horizon (0-3 cm). These values are obtained from the chemical analyses and by using the iso-zirconium weathering balance method.

2.3 Discussion

In this study we chose to assess the effect of the rhizosphere under mature trees, on clay mineral weathering. To that end, we used different analytical methods, namely selective extractions, total chemistry, XRD analyses and an iso-zirconium chemical weathering balance which allowed us to qualify and quantify mineral weathering.

2.3.1. Clay mineral dissolution in the rhizosphere

The XRD results indicated that the mineral assemblage of the rhizosphere and the bulk soil are comparable for the Norway spruce as well as for the oak in the Breuil-Chenue forest. However, the total chemical analyses revealed that the rhizosphere clay-sized fraction contained significantly more silicon and less iron and aluminium than the bulk soil, indicating that there had been dissolution of the minerals containing iron and aluminium. Likewise, the results of selective extractions and the observation of the diffractograms demonstrated a decrease in the amorphous phases (aluminium and iron hydroxides) in the rhizosphere. The iso-zirconium chemical weathering balance carried out on the surface horizon (0-3 cm) even showed that the activity of Norway spruce and oak roots generated losses reaching several tens to hundreds of kilograms by hectare according to the element. All these results were concordant and revealed a more intense dissolution of the clay minerals in the vicinity of Norway spruce and oak roots. This observation is in accordance with the studies carried out in other forest ecosystems by April and Keller (1990) in Eastern American soils, Tice *et al.* (1996) in West Coast American soils, Courchesnes and Gobran (1997) and Nordborg and Olsson (1999) in Swedish podzols and Séguin *et al.* (2005) in Canadian luvisols. Their results indicate that easily weathered minerals such as amphibole and expandable phyllosilicates were depleted in the rhizosphere as compared to the bulk soil. April and Keller (1990) also demonstrated preferential dissolution of biotite close to root surfaces. This increase of mineral weathering in the rhizosphere results mainly from two mechanisms both linked to the activity of roots and root-associated micro-organisms, *i.e.* (i) nutrient uptake and (ii) production of weathering compounds (Robert and Berthelin, 1986 ; Drever, 1994 ; Marschner, 1995 ; Barker *et al.*, 1997 ; Kelly *et al.*, 1998 ; Banfield *et al.*, 1999 ; Welch *et al.*, 1999 ; Landeweert *et al.*, 2000 ; Liermann *et al.*, 2000 ; Van Breemen *et al.*, 2000 ; Hinsinger *et al.*, 2005 ; Gadd, 2007). Furthermore, the production of exudates by plant roots and micro-organisms in the rhizosphere, together with intense wetting and drying cycles due to evapotranspiration contribute to soil particle aggregation (Amellal *et al.*, 1998 ; Czarnes *et al.*, 2000) . This change in soil structure and the capacity of roots to bind fine particles improve soil water retention, increasing contact time between root, soil solution and mineral hence favouring the mechanisms (i) and (ii).

(i) Through the uptake of water and nutrients, which is the major function of roots, the plants modify the nutrient concentrations in the rhizosphere and generate depletion or accumulation of nutrients in the soil solution (Barber, 1995). The nature and the intensity of the changes in

ionic concentrations depend on the correspondence of the plant requirements and the supply by the soil (Hinsinger, 1998). When the plant requirements exceed the supply by the soil, the soil solution is progressively depleted in that element by root uptake. The interaction between the liquid and the solid phases requires then a transfer of these elements from the soil minerals, accelerating thus the weathering of minerals.

(ii) It has also been demonstrated that roots and root-associated micro-organisms produce a great variety of acid compounds such as protons, organic acids and complexing organic acids which are important factors controlling mineral weathering (Drever and Stillings, 1997) notably in low-nutrient environments such as forest ecosystem (Marschner, 1995 ; Grayston *et al.*, 1996 ; Dakora and Phillips, 2002). These molecules can directly attack mineral surface and/or chelate elements in solution which generates disequilibrium between the solid phase and the soil solution. These acidic root secretions were attributed to carbonic and organic acids produced by roots and rhizosphere microflora through respiration and exudation and to proton release by the roots to compensate for an unbalanced cation-anion uptake at the soil-root interface (Hinsinger *et al.*, 2003). According to Haynes (1990), the pH of the rhizosphere differs from that of the bulk soil mainly because of the predominant form of nitrogen taken up by the roots, *i.e.* NH_4^+ or NO_3^- . Well, recent studies of Colin-Belgrand *et al.* (2003) and Zeller *et al.* (2007) have demonstrated that the majority of the N present in the Norway spruce soil in the Breuil-Chenue site is the NH_4^+ form (82%), suggesting that the Norway spruce mainly consumed NH_4^+ . To compensate this principal uptake of positive charges in their root cells, the Norway spruce roots released protons in the surrounding soil. This abundant exudation of acid compounds by Norway spruce roots confirmed by our soil pH measurements ($|\text{pH(R} - \text{B)}| = 0.3$) could thus explain the significant increase of mineral dissolution observed in the rhizosphere of this species.

2.3.2. Potassium fixation on the clay fraction in the rhizosphere

The XRD analyses of the clay-sized fraction revealed, for 80% of the samples, an increase of the intensity ratio of the 1.0/1.4 nm peaks in the rhizosphere with respect to the bulk soil. These results underlined an upper concentration of illite like layer in the rhizosphere clay-sized fraction. Moreover, the total potassium content increased in this fraction. This last observation can be interpreted as a consequence of illite layer enrichment. This increase of illite like layer in the rhizosphere can be well explained according to the interpretation of Barré *et al.* (2007) regarding illite like dynamics in the soil profile. Indeed, these authors defined the amount of illite like in soil as a function of potassium status. The increase of

exchangeable potassium (*e.g.* after fertilization or litter mineralization) in the top soil was correlated with an increase of illite like in the clay-sized fraction. A reversed trend was observed after decrease of potassium cation content (*e.g.* after intensive agricultural practise without fertilization). The same process was applied to the rhizosphere clay-sized fraction since that many authors have observed an enrichment of exchangeable potassium in the rhizosphere soil and solution of different mature tree species such as Norway spruce (*Picea abies* Karst.), trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx) and Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco) (Clegg and Gobran, 1997 ; Dieffenbach and Matzner, 2000 ; Yanai *et al.*, 2003 ; Séguin *et al.*, 2004 ; and Turpault *et al.*, 2005). This increase in potassium concentrations could be due to positive differences between element input fluxes, principally by mass flow, mineral weathering and organic matter mineralization, and element output fluxes, principally by plant uptake in the rhizosphere. Consequently, the potassium, present in large amounts in the rhizosphere solution due to a positive transfer budget, and possessing a strong affinity for the high charge expandable phyllosilicate like vermiculite, becomes fixed in the interlayer space to form mica-like-layer (Turpault *et al.*, 2005).

The formation of mica-like-layers in the rhizosphere could thus be explained by a two-step mechanism when the initial mineral was HIV. Firstly, the acid and complexing compounds produced in the rhizosphere release the interlayer aluminium of the hydroxy-interlayered vermiculite and generate the formation of vermiculite which is characterized by a free interlayer space. Secondly, the potassium becomes fixed in the interlayer space to form mica like layer.

2.4 Conclusion

The results taken as a whole converge and indicate a more intense mineral weathering in the rhizosphere of Norway spruce and oak compared to the bulk soil. This study demonstrates thus that, despite the short duration of the contact between the active part of a root and a mineral, the intensity of the processes occurring at the interface soil-roots significantly impacts mineral weathering and can influence pedogenesis. This study also suggests that the rhizosphere of Norway spruce increases the weathering of soil minerals *via* the root exudation of important amounts of acid compounds, mainly to compensate NH_4^+ absorption.

REFERENCES

- Amellal N., G. Burtin, F. Bartoli, and T. Heulin. 1998. Colonization of wheat roots by an exopolysaccharide-producing *Pantoea agglomerans* strain and its effect on rhizosphere soil aggregation. *Appl. environ. microbiol.* 64:3740-3747.
- Angers, D.A., and J. Caron. 1998. Plant-induced changes in soil structure: Processes and feedbacks. *Biogeochemistry* 42:55-72.
- April, R., and D. Keller. 1990. Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States-Mineralogic studies of the rhizosphere. *Biogeochemistry* 9:1-18.
- Banfield, J.F., W.W. Barker, S.A. Welsch, and A. Taunton. 1999. Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3404-3411.
- Barber, S.A. 1995. Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach. John Wiley and Sons, New York, N.Y.
- Barker, W.W., S.A. Welch, and J.F. Banfield. 1997. Biogeochemical weathering of silicate minerals. p. 391-428. *In* J.F. Banfield and K.H. Nealson (ed) *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Barré, P., B. Velde, and L. Abbadie. 2007. Dynamic role of “illite-like” clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses. *Biogeochemistry* 82:77-88.
- Bormann, B.T., D. Wang, F.H. Bormann, G. Benoit, R. April, and M.C. Snyder. 1998. Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem. *Biogeochemistry* 43:129-155.
- Clegg, S., and G.R. Gobran. 1997. Rhizospheric P and K in forest soil manipulated with ammonium sulfate and water. *Can. J. Soil Sci.* 77:525-533.
- Colin-Belgrand, M., E. Dambrine, S. Bienaimé, C. Nys, and M.P. Turpault. 2003. Influence of tree roots on nitrogen mineralization. *Scand. J. Forest Res.* 18:260-268.
- Courchesne, F., and G.R. Gobran. 1997. Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:1245-1249.
- Czarnes, S., P.D. Hallett, A.G. Bengough, and I.M. Young. 2000. Root- and microbial-derived mucilages affect soil structure and water transport. *Eur. J. Soil Sci.* 51:435-443.
- Dakora, D.F., and D.A. Phillips. 2002. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *Plant Soil* 245:35-47.
- Darrah, P.R. 1993 The rhizosphere and plant nutrition: A quantitative approach. *Plant Soil* 155/156:1-20.
- Dieffenbach, A., and E. Matzner. 2000. *In situ* soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst. *Tress. Plant Soil* 222:149-161.
- Drever, J.I. 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. cosmochim. Acta* 58:2325-2332.
- Drever, J.I., and L.L. Stillings. 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 120:167-181.
- Gadd, G.M. 2007. Geomycology: biogeochemical transformation of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycol. Res.* 111:3-49.

- Gobran, G.R., S. Clegg, and F. Courchesne. 1998. Rhizospheric processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems. *Biogeochemistry* 42:107-120.
- Gobran, G.R., M.P. Turpault, and F. Courchesne. 2005. Contribution of rhizospheric processes to mineral weathering in forest soils. p. 3-28. *In* P.M. Huang and G.R. Gobran (ed) *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Grayston, S.J., D. Vaughan, and D. Jones. 1996. Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Appl. Soil Ecol.* 5:29-56.
- Gregory, P.J. 2006. Roots, rhizosphere and soil: the route to a better understanding of soil science? *Eur. J. Soil Sci.* 57:2-12.
- Haynes, R.J. 1990 Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: A critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant Soil* 126:247-264.
- Hinsinger, P., B. Jaillard, and J.E. Dufey. 1992. Rapid weathering of a trioctahedral mica by roots of Ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:977-982.
- Hinsinger, P., and B. Jaillard. 1993. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. *J. Soil Sci.* 44:525-534.
- Hinsinger, P. 1998. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.* 64:225-265.
- Hinsinger, P., C. Plassard, C.X. Tang, and B. Jaillard. 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant Soil* 248:43-59.
- Hinsinger, P., G.R. Gobran, P.J. Gregory, and W.W Wenzel. 2005 Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytol.* 168:293-303.
- Kelly, E., O.A. Chadwick, and T.E Hilinski. 1998. The effect of plants on mineral weathering. *Biogeochemistry* 42:21-53.
- Landeweert, R., E. Hoffland, R.D. Finlay, T.M. Kuyper, and N. Van Breemen. 2001. Linking plants to rock: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals. *Trends Ecol. Evol.* 16:248-253.
- Liermann, L.J., B.E. Kalinowski, S.L. Brantley, and J.G. Ferry. 2000. Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:587-602.
- Marschner, H. 1995. Mineral nutrition of higher plants, 2nd ed. Academic Press, London, England.
- Mehra, O.P., and M.L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7:317-327.
- Nordborg, F., and S. Olsson. 1999. Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of Norway spruce planted on former pasture land. *Plant Soil* 207:219-229.
- Ranger, J., and M.P. Turpault. 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *For. Ecol. Manage.* 122:139-154.

- Robert, M., and J. Berthelin. 1986. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. p. 453-495. *In* P.M. Huang (ed) Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. SSSA, Madison, Wi.
- Seddoh, F.K. 1973. Altération des roches cristallines du Morvan (granite, granophyres, rhyolites). Etude minéralogique, géochimique et micro-morphologique. Thesis. University of Dijon, France.
- Séguin, V., C. Gagnon, and F. Courchesne. 2004. Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils. *Plant Soil* 260:1-17.
- Séguin, V., F. Courchesne, C. Gagnon, R.R. Martin, S.J. Naftel, and W. Skinner. 2005. Mineral weathering in the rhizosphere of forested soil. p. 29-55. *In* P.M. Huang and G.R. Gobran (ed) Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Sohet, K., J. Herbauts, and W. Grüber. 1988. Changes caused by Norway spruce in an ochreous brown earth, assessed by the isoquartz method. *J. Soil Sci.* 39:549-561.
- Spyridakis, D.C., G. Chesters, and S.A. Wilde. 1967. Kaolinisation of biotite as a result of coniferous and deciduous seedling growth. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:203-210.
- Tamura, T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. *J. Soil Sci.* 9:141-147.
- Tice, K.R., R.C. Graham, and H.B. Wood. 1996. Transformations of 2:1 phyllosilicates in 41-year-old soils under oak and pine. *Geoderma* 70:49-62.
- Turpault, M.P., C. Uterano, J.P. Boudot and J. Ranger. 2005. Influence of mature Douglas fir roots on the solid soil phase of the rhizosphere and its solution chemistry. *Plant Soil* 275:327-336.
- USDA. 1999. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd ed. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
- Van Breemen, N., R.F. Finlay, U. Lundström, A.G. Jongmans, R. Giesler, and M. Olsson. 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition. *Biogeochemistry* 49:53-67.
- Welch, S.A., W.W. Barker, and J.F. Banfield. 1999. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63:1405-1419.
- White, A.F., and S.L. Brantley. 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* 202:479-506.
- Yanai, R.D., H. Majdi, and B.P. Park. 2003. Measured and modelled differences in nutrient concentrations between rhizosphere and bulk soil in a Norway spruce stand. *Plant Soil* 257:133-142.
- Zeller, B., S. Recous, M. Kunze, J. Moukoui, M. Colin-Belgrand, S. Bienaimé, J. Ranger, and E. Dambrine. 2007. Influence of tree species on gross and net N transformation in forest soils. *Ann. For. Sci.* 64:151-158.

Chapitre 9

INTERPRETATION

GENERALE

1 Résumé des principaux résultats

Contexte général

Le site expérimental de Breuil est situé dans un contexte de moyenne montagne (640 m d'altitude) avec une pluviométrie moyenne annuelle relativement élevée (1280 mm) et une température moyenne plutôt froide (9°C). Le sol, développé sur granite, est acide (Alocrisol) de texture sablo-limoneuse avec une perméabilité élevée (Levrel and Ranger, 2005).

1.1 Roche et sol

La roche mère du site de Breuil est constituée d'un granite qui présente 2 textures identifiées : l'une dénommée 'à grains moyens' dont la localisation correspond au bloc 1 et l'autre 'à gros grains' située dans le bloc 2. Leur teneur en minéraux et leur composition chimique totale sont très proches ce qui ne permet pas de les différencier de façon significative selon ce critère. Cette roche acide, contient plus de 75% de silice et représente une faible source potentielle de cations alcalins et alcalino-terreux. Les minéraux qui la constituent sont le quartz, le feldspath potassique, l'albite, la muscovite, la biotite et la chlorite.

Le profil de sol, développé à partir de cette roche, conserve sa signature acide. L'étude du profil de référence (bloc 1) montre que les minéraux primaires sont identiques à ceux de la roche mère. Le cortège des minéraux secondaires dont la quantité est plus élevée dans les fractions fines est constitué principalement de kaolinite, vermiculite/vermiculite intergrade, gibbsite, et minéraux à organisation à courte distance. La distribution des minéraux dans les fractions de la terre fine a été calculée et dépend, d'une part leur abondance dans la roche mère, et d'autre part de leur sensibilité à l'altération : microdivision, dissolution, transformation.

Une séquence de transformation des minéraux a été établie (figure XIX.1) et résume les grandes évolutions minéralogiques.

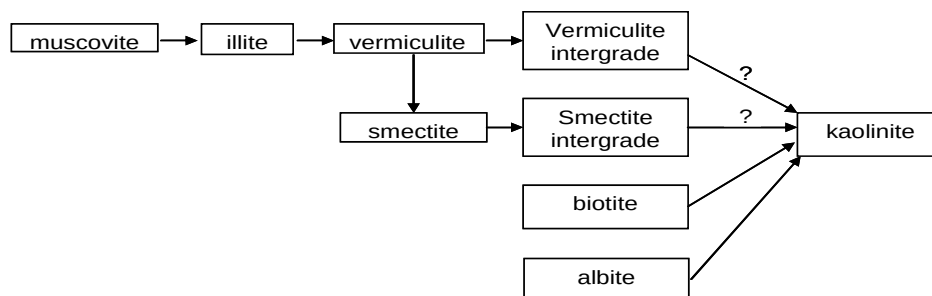


Figure XIX.1 : Réactions des transformations minéralogiques.

La libération d'éléments nutritifs par altération des minéraux est très limitée, parce que leurs concentrations sont faibles dans la roche et dans le sol, et pour des raisons liées à leur évolution dans le sol : i) certaines réactions de transformation des minéraux sont conservatives en éléments (muscovite → vermiculite conservation du Mg) ii) certains minéraux porteur ont des surfaces spécifiques réduites (cas de l'albite principal minéral porteur de Ca) iii) certains minéraux ont des cinétiques de dissolution faibles (cas du feldspath potassique). Les flux d'éléments issus de l'altération des minéraux du sol devraient être sensiblement proches de ceux obtenus par Fichter (1997) et Ezzaïm (1997) dans des écosystèmes comparables. Ces flux seraient de l'ordre de 0,2 à 1 kg.ha⁻¹.an⁻¹ pour Ca, 0,3 à 1,3 kg.ha⁻¹.an⁻¹ pour Mg et 2 à 8 kg.ha⁻¹.an⁻¹ pour K. Le calcul des flux d'éléments libérés par altération des minéraux n'a pu être réalisé car les flux de solution n'ont pas été mesurés sur le site de Breuil. Le caractère acide de la roche, la faible libération d'éléments alcalins et alcalino-terreux ainsi que les conditions climatiques conduisent à un ralentissement de la minéralisation de la matière organique, provoquant une dégradation podzolique ténue (cryptopodzolisation), mais bien réelle, identifiée par des indices macroscopiques visibles (léger horizon éluvial) et par les résultats analytiques (minéraux 2/1 expansibles en surface, horizon d'accumulation de fer et d'aluminium). L'acidité d'échange occupe environ 90% de la CEC et les pH_{H2O} sont de l'ordre de 4-4,5.

Au plan de la nutrition minérale, la disponibilité en éléments échangeables est très réduite avec des stocks calculés entre 0 et 70 cm de profondeur de l'ordre de 275 kg.ha⁻¹ de K, 39 kg.ha⁻¹ de Mg, 33 kg.ha⁻¹ de Ca. Les quantités de phosphore assimilable sont de l'ordre de 160 kg.ha⁻¹. L'humus moyennement actif limite le recyclage des éléments. En conséquence, un aménagement non adapté peut, sur ce site à nutrition minérale limitée, provoquer des effets relativement importants et immédiats.

1.2 Effet des essences

Dans ce contexte de sol pauvre, la substitution d'essences forestières, réalisée il y a 30 ans, a provoqué des évolutions divergentes de la phase solide du sol, qui ont été abordées à différentes échelles, associant d'une part une observation globale du sol et d'autre part l'étude de sous systèmes réactionnels.

1.2.1. Modifications physico-chimiques de la terre fine

L'étude des propriétés de la terre fine montre que, comparativement aux feuillus, l'épicéa présente le pourcentage d'acidité d'échange le plus élevé et le pourcentage de saturation le plus faible dans les horizons de surface des 2 blocs. La CEC sous cette essence est faible en relation avec un taux de carbone bas. Le pin et le Douglas présentent le même comportement que l'épicéa légèrement moins accentué mais, de manière globale, statistiquement identique. Enfin les feuillus montrent des pourcentages de saturation, des CEC et des taux de carbone plus élevés. Le manque de significativité des différences entre essences au sein du groupe résineux et feuillus respectivement, ne permet pas d'établir de hiérarchie à l'intérieur de ces classes. En tenant compte des tendances, l'effet acidifiant des essences sur la terre fine est globalement le suivant :

$$\text{épicéa} \geq \text{Pin} = \text{Douglas} > \text{Tsf} = \text{chêne} = \text{hêtre}$$

1.2.2. Minéralogie de la fraction fine

L'étude minéralogique et chimique de la fraction fine du sol réalisée dans les 2 blocs a mis en évidence des variations de propriétés sous Douglas et pin par rapport à la référence TsF :

- expansibilité supérieure des minéraux 2/1 argileux par déstabilisation des hydroxydes en position interfoliaires.
- dissolution plus intense des minéraux amorphes.
- augmentation de la CEC.

Au contraire, les argiles échantillonnées sous épicéa et sous chêne présentent les mêmes propriétés que celles du TsF.

La fraction des limons fins étudiés uniquement dans le bloc 1 ne montre aucune variation significative ni même de tendance entre les peuplements.

Ces variations témoignent qu'une orientation de la pédogénèse est perceptible sous ces essences. L'altération des minéraux du sol en fonction des essences suit l'ordre :

$$\text{Douglas} \geq \text{Pin} > \text{Tsf} = \text{épicéa} = \text{chêne}$$

1.2.3. Les vermiculites test

La vermiculite après 4 années d'incubation dans le sol montre une évolution certaine de son espace interfoliaire et des cations saturant sa capacité d'échange. Les critères d'identification du degré d'altération des minéraux par DRX et par analyses chimiques sont de même nature que ceux mis en évidence dans l'aluminisation expérimentale de la vermiculite.

L'épicéa provoque une altération intense des minéraux, par opposition au Douglas, qui se traduit par des quantités d'aluminium hydroxylé en position interfoliaire, une saturation en Mg et une acidité d'échange significativement plus importantes. Les feuillus se placent en position intermédiaire. La DRX confirme les données chimiques et montre que l'effet des essences, marqué en surface, n'est plus identifiable à -20 cm. L'effet de l'amélioration chimique du sol (fertilisation/amendement) est significatif. Ce traitement provoque notamment, une diminution des quantités d'aluminium hydroxylé dans l'espace interfoliaire, une diminution du magnésium échangeable, et une augmentation du calcium échangeable. La principale objection concernant les résultats est la prise en compte incertaine de l'hétérogénéité des flux de solution à l'échelle de la parcelle. Cette incertitude semble à l'origine de la faible évolution des vermiculites insérées sous Douglas avec notamment un taux d'échange de sodium faible. La validité des principales conclusions est donc fortement limitée par ce phénomène, néanmoins, le classement des essences obtenu en fonction des critères d'altération retenus est le suivant :

épïcéa > TsF = hêtré > Douglas

1.2.4. La rhizosphère

L'étude du sol rhizosphérique de l'épicéa et du chêne révèle une augmentation significative de la dissolution des minéraux dans ce compartiment comparativement au sol global. En effet, une perte importante d'éléments, y compris de silice, a pu être évaluée dans les argiles par la méthode du bilan iso-zirconium. Parallèlement, des processus de transformation minéralogique des argiles ont été mis en évidence avec, notamment, une augmentation de la quantité de minéraux illitiques. Cet enrichissement, dû aux concentrations plus élevées en potassium de la solution du sol rhizosphérique, permet la fermeture de l'espace interfoliaire des vermiculites. L'épicéa provoque une acidification du sol rhizosphérique de 0,3 unité pH qui n'est pas observée pour le chêne. Cette acidification qui dénote de conditions plus

agressives que sous chêne provoque d'une part un accroissement de la dissolution et d'autre part, une expansion à l'éthylène glycol des minéraux 2/1 plus marquée que pour le chêne.

2 Interprétation des résultats

Préambule

Les différentes approches utilisées dans cette étude montrent l'amplitude de l'effet des substitutions d'essences sur la phase solide du sol 28 ans après leurs réalisations. La substitution d'essences modifie les indicateurs du fonctionnement actuel du sol, malgré son degré d'évolution avancé qui se traduit, entre autres, par une forte acidité. Il va de soi qu'il ne peut s'agir d'une transformation brutale, mais d'une évolution graduelle montrant des divergences significatives entre essences. Les observations sur la phase solide, bien que cumulant héritage du passé et évolution actuelle, apportent cependant des informations très intéressantes.

Le site atelier de Breuil, intégré au réseau Observatoires de Recherches en Environnement, a été mis en place avec comme objectif principal l'étude de la substitution d'essences sur le fonctionnement biogéochimique et biologique de l'écosystème: les observations visent à identifier les changements au niveau des sols (biologie, phase solide, solutions, phase minérale et phase organique) et à conclure quant aux conséquences possibles pour les différentes fonctions du sol et de l'écosystème en général. Dans ce cadre, les travaux réalisés ou en cours sur le site permettront d'optimiser l'interprétation des résultats acquis sur le sol solide. Les résultats contribuant à cette interprétation (figure XIX.2) portent essentiellement sur 3 compartiments de l'écosystème : la végétation (1) la matière organique du sol (2) et les solutions du sol (3).

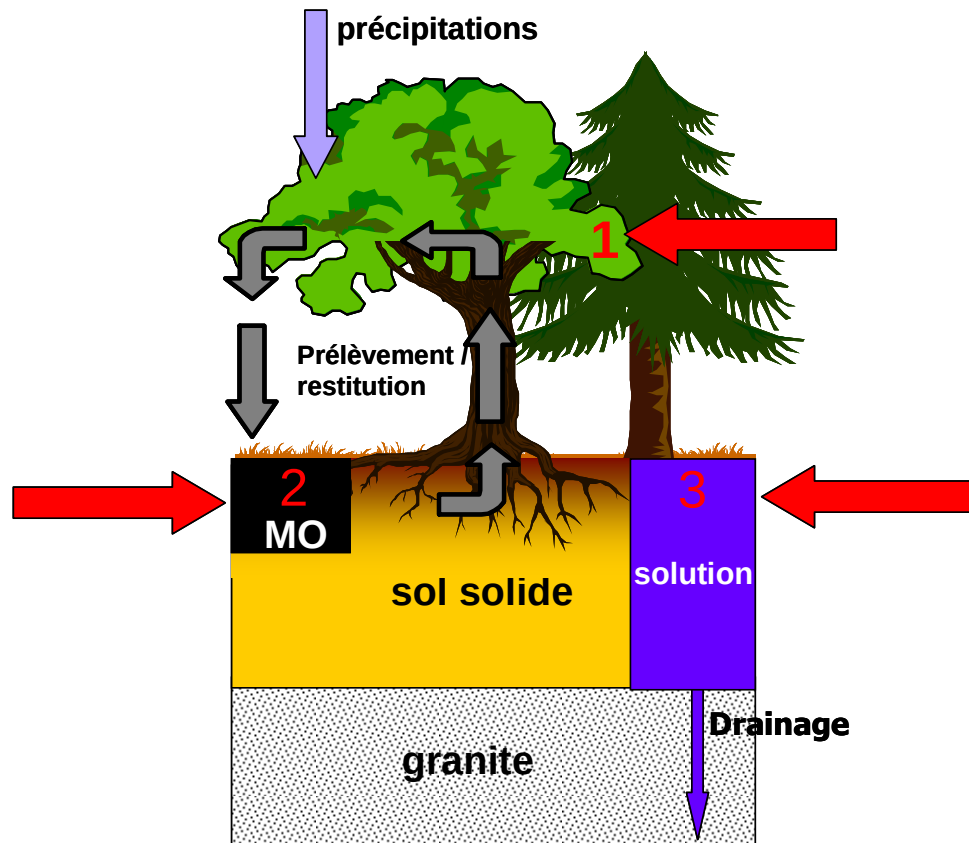


Figure XIX.2 : Schématisation de la stratégie d'interprétation (données utilisées :1 Ranger et al., 2004 ; 2 : Moukouri, 2006 ; 3 : Jaffain, 2006).

Les peuplements forestiers modifient leur environnement par l'influence qu'ils ont sur différents processus (figure XIX.3): l'interception des précipitations, le prélèvement d'éléments dans la solution du sol et l'immobilisation dans la biomasse, la quantité et la biodégradabilité des restitutions solides ainsi que le contrôle de la nitrification. La substitution d'une essence module ces fonctions et provoque, en terme de sources et de puits, une variation des bilans d'éléments nutritifs et d'agents altérants dans la solution du sol. Ainsi, en fonction des essences, la solution est, reste, ou devient plus ou moins agressive vis-à-vis de l'horizon vers lequel elle est transférée et conduit à des degrés variables d'altération et de désaturation de la phase solide.

En conséquence, les effets des essences sur le sol et la minéralogie présentés dans cette étude sont interprétés qualitativement dans ce chapitre par l'intégration des différents processus énoncés.

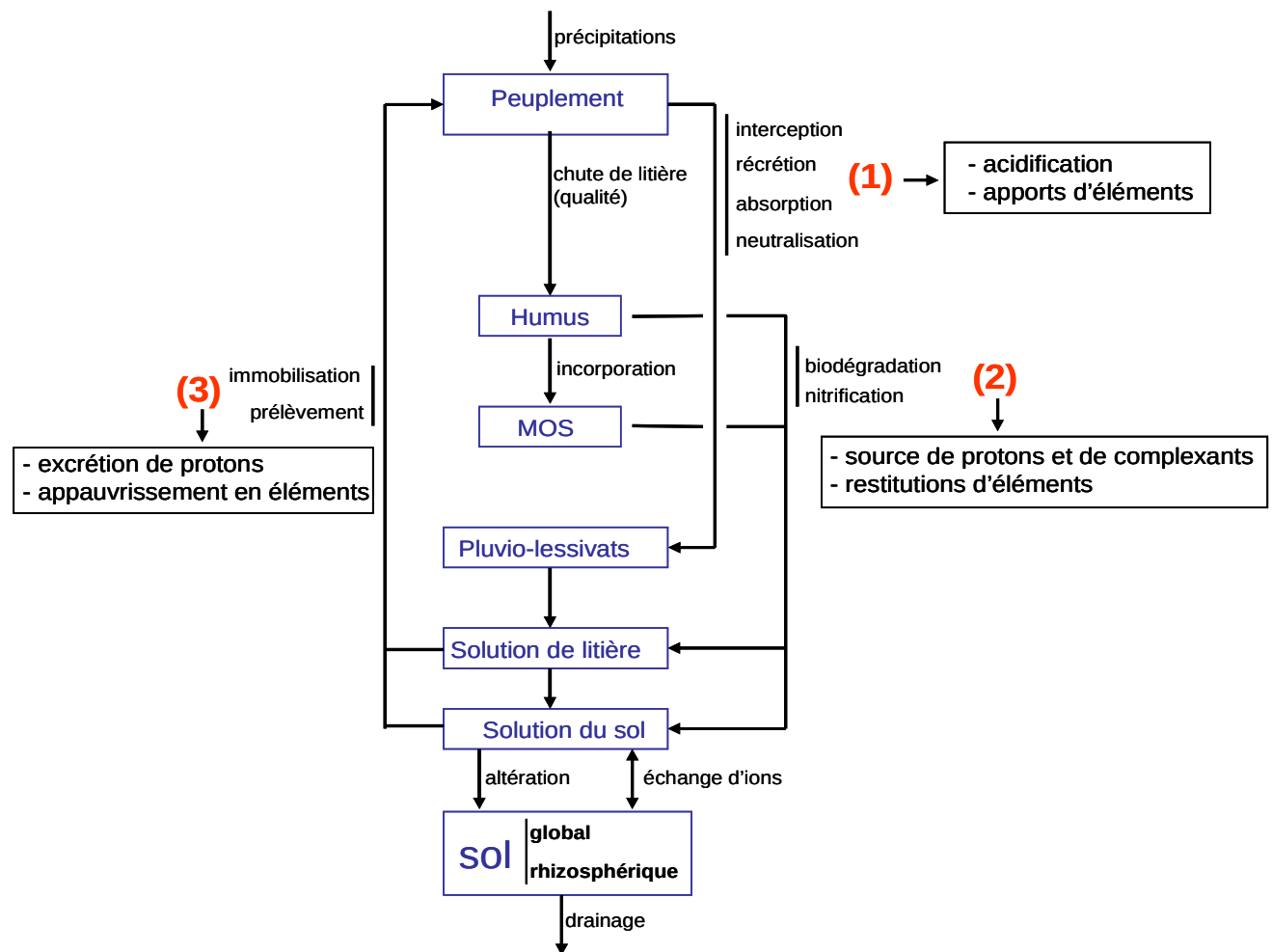


Figure XIX.3 : Schéma conceptuel des différents processus affectés par la substitution d'essence (1,2,3).

2.1 Impact des dépôts atmosphériques (figure XIX.3, fonction 1) sur le sol solide sous les différents peuplements

Très documentée dans la littérature cette source d'acidification peut avoir, localement, une importance de premier ordre dans la dégradation de la fertilité du sol forestier (Devlaeminck *et al.*, 2005; Fichter, 1997). Le houppier des arbres se révèle être un excellent filtre de la basse atmosphère apte à capturer l'acidité dont l'efficacité dépend de l'essence (Brown et Iles, 1991 ; Balsberg-Pahlsson et Bergkvist, 1995); il est donc nécessaire d'évaluer son importance pour le site de Breuil. En fait, le réseau Renécofor montre que, dans la plupart des sites français, c'est une entrée de protons limitée dans l'écosystème (Ulrich *et al.*, 2007). De la même façon, sur le site de Breuil, l'acidité mesurée dans les pluvio-lessivats est faible (pH ~ 5,4) comparée à celle mesurée dans les solutions de litière. La contribution de l'acidité d'origine atmosphérique est minime, de l'ordre de 6% (pour un flux constant) à celle des

solutions de litière. Il est à noter que la concentration en protons est plus élevée dans les précipitations que dans les pluvio-lessivats sous toutes les essences, ce qui tend à montrer qu'une neutralisation de l'acidité se produit au niveau du houppier. Pour le proton, ces apports ne peuvent avoir d'influence significative sur le sol et l'altération des minéraux en fonction des essences car d'une part, leur concentration est peu élevée dans les pluvio-lessivats et d'autre part les essences sont peu discriminées par cette variable.

La seconde source d'acidité concerne l'apport d'azote ammoniacal qui génère du proton dans les sols quel que soit son devenir dans l'écosystème (Reuss et Jonhson, 1986). Cet apport est nettement plus élevé sous Douglas ($\sim 2,2 \text{ mg. L}^{-1}$) que pour les autres essences, avec une concentration avoisinant celle des précipitations, ce qui peut avoir un impact non négligeable sur l'acidification du sol. Toutes les autres essences ont une concentration située autour de $0,75 \text{ mg. L}^{-1}$. Le Douglas se distingue par un apport de NH_4^+ plus fort qui est une source d'acidification du sol relativement importante pour ce peuplement.

Comme l'acidité, l'apport de nutriments par voie atmosphérique peut être une entrée importante dans l'écosystème (Cappellato and Peters, 1995). Les concentrations en nitrate, calcium, magnésium et potassium mesurées dans les précipitations hors couvert sont respectivement de 7 ; 0,8 ; 0,15 et $0,15 \text{ mg L}^{-1}$.

Sous couvert, le Douglas est la seule essence pour laquelle les concentrations en nitrate ($\sim 13 \text{ mg L}^{-1}$) et en calcium ($\sim 2 \text{ mg. L}^{-1}$) sont plus élevées que dans la pluie. Pour les autres essences, les concentrations sont peu variables et inférieures ou égale à celles des précipitations.

La concentration en magnésium mesurée dans les pluvio-lessivats est plus élevée que celle mesurée dans les précipitations sous toutes les essences, mise à part sous hêtre et pin où elles sont équivalentes ($\sim 0,2 \text{ mg. L}^{-1}$). Le Douglas présente des concentrations nettement plus fortes que pour les autres essences (0,6 contre $\sim 0,3 \text{ mg. L}^{-1}$ en moyenne).

Le potassium, dont la récrétion est couramment décrite comme importante (Bäumler et Zech, 1997), est logiquement plus abondant dans les pluvio-lessivats que dans les précipitations mais les concentrations entre les essences sont peu variables ($\sim 3 \text{ mg. L}^{-1}$).

Le Douglas et l'épicéa qui développent des surfaces foliaires comparables ne présentent pas de concentrations similaires dans les pluvio-lessivats, ce qui témoigne que l'essence influence qualitativement ces apports par des phénomènes d'absorption / récrétion. En effet, les pluvio-

lessivats sous épicéa ne se distinguent pas des autres essences et présentent toujours des concentrations significativement plus faibles que sous Douglas.

Conclusion sur les apports atmosphériques (fonction 1)

Le Douglas provoque des apports plus forts en relation avec une récrétion plus abondante et/ou une absorption foliaire moins importante en fonction des éléments. En effet, cette essence provoque une entrée plus importante d'acidité (via NH_4^+), de nitrate, de calcium et de magnésium. Quel que soit l'origine de ces apports (capture ou récrétion), le bilan pour le sol est identique. En conclusion, la part des apports par pluvio-lessivats est peu discriminante entre les essences sauf pour le Douglas. C'est une entrée favorisant l'acidification mais aussi l'apport en éléments nutritifs sous cette essence comparativement aux autres : l'altération des minéraux et la désaturation sont favorisées par l'apport de NH_4^+ , mais inversement, la plus forte concentration en éléments tend à augmenter la saturation du complexe d'échange sous Douglas.

2.2 Qualité des restitutions solides et biodégradation (figure XIX.3, fonction 2)

L'accumulation de la litière au sol forme l'humus dont l'évolution, caractérisée par sa morphologie, diffère en fonction des essences. Si sa biodégradation libère des éléments nutritifs, il est aussi source d'une acidification d'origine organique et produit du carbone organique dissous, dont les propriétés peuvent être complexantes et agressives vis-à-vis de la phase solide du sol. La production de nitrates lors de la biodégradation de la matière organique peut également être une source d'acidification importante. Ces 3 conséquences de la biodégradation de la matière organique, à savoir la restitution d'éléments, les propriétés du DOC et la nitrification sont abordées successivement dans ce paragraphe afin d'évaluer leurs effets sur la phase solide en fonction des essences

2.2.1. Dynamique des humus et minéralisation : une source d'éléments nutritifs

La biodégradation des litières est un processus clef du fonctionnement des écosystèmes forestiers, elle contribue significativement au recyclage des éléments nutritifs (Berg *et al.*, 1995; Binkley, 1995) en les rendant à nouveau disponibles pour la végétation. La qualité des humus et leur dynamique (figure XIX.4) étudiés sur le site de Breuil hormis sous pin et sapin

(Moukoui, 2006) expliquent partiellement les propriétés chimiques de la terre fine observées sous les différentes essences. Les résultats de l'étude menée sur le site de Breuil montrent :

- Des retombées de litière variables selon les essences avec les plus fortes quantités sous le Tsf natif. (Données en $\text{t.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour le Bloc 1 ; moyenne de 4 années ; test de Newman Keuls, $p < 0,05$):

TSF : 5,6 (a) > C : 5,6 (ab) > E 4,7 (bc) > D 4,1 (cd) > H 3,6 (d).

- Une importante accumulation de matière organique à la surface du sol notamment sous épicéa et sous Tsf (humus type dysmoder) et un indice de décomposition (K' de Jenny) plus faible sous épicéa qui souligne la propension de litière à s'accumuler dans le temps.
- Des pH d'humus bas sous épicéa qui limitent la biodégradation des substrats organiques végétaux.
- Une richesse en lignine supérieure et une décomposition plus lente des substrats organiques végétaux (litière, bois, cellulose) sous épicéa.
- Une richesse élevée en Fe et Al des litières sous épicéa qui tend à retarder leur décomposition, alors que les litières de Douglas et de chêne et hêtre sont enrichies en Ca et Mg.

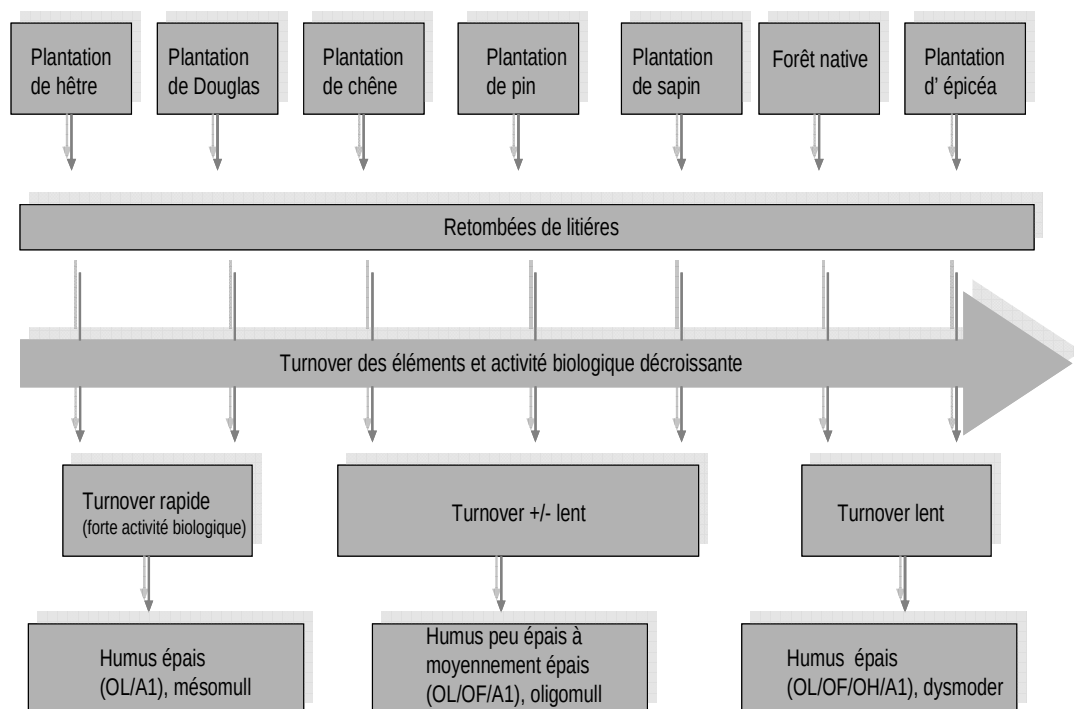


Figure XIX.4 : Caractéristiques et dynamiques des humus sous les peuplements du site de Breuil (d'après Moukoui, 2006).

Conséquences sur le sol :

- Le TsF présente un humus épais (dysmoder), bien différencié, à relier au stade de développement avancé du peuplement (~ 120 ans). La saturation en éléments nutritifs est plus forte sous TsF que sous résineux, ce qui peut être en partie expliqué par un indice de décomposition meilleur que sous épicéa et une moindre abondance de lignine, mais surtout par un prélèvement d'éléments moins actif en relation avec le faible accroissement annuel de ce peuplement (état de maintenance et non de croissance).
- Les caractéristiques histochimiques défavorables de la litière d'épicéa sur le site de Breuil expliquent son accumulation, ce qui est en accord avec la littérature. La proportion plus élevée d'acidité d'échange et la moindre saturation de la CEC observée sous épicéa par rapport aux autres essences dans les premiers horizons du sol peuvent être expliqués partiellement par l'acidité et le caractère récalcitrant de cette matière organique.

La littérature montre que les teneurs en carbone des sols sous épicéa sont supérieures comparativement aux autres essences. Par exemple, Gärdenäs (1998) montre, par compilation de données bibliographiques, le gradient de teneur en MO suivant: épicéa > (pin ; hêtre) > (Douglas ; Bouleau ; chêne). Les teneurs faibles sous cette essence mesurées sur le site de Breuil sont en contradiction avec ces résultats. Considérant les propriétés défavorables de l'humus et de la MO produit par l'épicéa sur le site et dans la littérature ainsi que leur décomposition lente (Moukouri, 2006), les faibles teneurs en carbone du sol ne peuvent s'expliquer que par une incorporation médiocre dans les horizons du sol. Comme cela a été vu dans le chapitre V, cette faible proportion de MO sous épicéa, induit une CEC basse et conduit à des pH de sol plus hauts que sous les autres essences, même si en proportion l'acidité d'échange est plus importante. La minéralisation lente et la mauvaise qualité de la litière semblent être un des facteurs explicatifs majeurs des propriétés physico-chimiques de la terre fine.
- Le Douglas présente un humus beaucoup plus dynamique (mésomull) que sous épicéa avec une litière riche en Ca et Mg. Les caractéristiques histochimiques de la litière et le recyclage des éléments sont plus favorables sous cette essence que sous épicéa. Dans ce cas, les faibles teneurs en carbone dans le sol sont plutôt à relier à une minéralisation relativement bonne sous cette essence. La qualité de son humus et les caractéristiques de

sa matière organique font que le Douglas présente un degré de désaturation du complexe d'échange modéré comparativement à l'épicéa.

- Le hêtre présente, comme le Douglas, un humus actif (mésomull) et une solubilisation importante d'éléments nutritifs permettant une bonne restitution par minéralisation, ce qui contribue à classer cette essence dans le groupe ayant une proportion de saturation élevée du complexe d'échange. Les teneurs en carbone du sol montrent une bonne incorporation en relation avec une densité importante de vers de terre (Moukoui, 2006).
- Le chêne présente un humus moins actif que le hêtre et le Douglas (oligomull), mais néanmoins, très peu épais avec des teneurs élevées en Ca et Mg. Ce peuplement présente une végétation secondaire herbacée non négligeable qui peut améliorer la décomposition de la litière par diversification des sources de carbone. Les teneurs en carbone du sol montrent que la matière organique est bien incorporée. Ces caractéristiques participent à une proportion de saturation plus forte du complexe d'échange et une acidité d'échange plus faible.
- Le pin et le sapin n'ont pas fait l'objet d'études détaillées d'humus et de la matière organique mais présentent tous les deux un humus de type oligomull et se rattachent par là au chêne (figure XIX.4). Il est à noter que l'humus sous pin est moins épais et plus dynamique que sous sapin pour 2 raisons apparentes, qui sont liées entre elles: une végétation secondaire plus importante, ce qui est favorable à la faune des décomposeurs (multicéplité des substrats) et une quantité d'énergie lumineuse arrivant au sol importante (transmittance) du fait de la faible densité des houppiers. Peu d'études ont été réalisées sur le pin laricio et encore moins sur le sapin, ce qui limite les conclusions relatives à ces essences. Le pin est considéré comme acidifiant avec une litière produisant des concentrations élevées de composés phénoliques supérieures à l'épicéa et au Douglas (Blaschke, 1979). Toutefois son couvert peu dense, la végétation accompagnatrice et le turnover relativement actif de l'humus peuvent expliquer que la désaturation du complexe d'échange soit moins prononcée que sous épicéa. De plus, l'analyse de eaux de la litière montre qu'elles sont plus concentrées en Ca, Mg et K sous pin que sous épicéa.

Ces conclusions relatives aux humus et à leur minéralisation ont l'avantage d'avoir été formulées dans une thèse portant sur le même site expérimental, leur convergence avec les

données portant sur le sol laisse supposer une relativement bonne compréhension des mécanismes.

Parallèlement, la littérature montre que les feuillages des feuillus sont plus concentrés en N, K, Ca et Mg que les résineux (Bergmann, 1988; Bonneau, 1988). Lors de la sénescence du feuillage, une part importante des éléments tels que N, P, S et K est transférée vers les structures pérennes de la plante alors que les teneurs en Ca, Mg et Mn augmentent dans les feuilles (Berg *et al.*, 1995; Berthelin *et al.*, 1994; Colin-Belgrand *et al.*, 1993; Ranger *et al.*, 1997). Les litières de feuillus, tout comme les feuilles en activité, présentent des teneurs plus fortes pour ces éléments ce qui paraît être, à priori, en bonne relation avec les taux de saturation plus fort, mesurés dans les premiers horizons de sol sous ce groupe d'essence.

2.2.2. DOC et aluminium complexé quel rôle dans l'altération ?

Les teneurs en DOC des solutions de litière varient en fonction des essences (figure XIX.5). Le pin présente les plus fortes concentrations et le hêtre et le Douglas les plus faibles. A - 15 cm, les concentrations les plus fortes sont obtenues pour le chêne, le Douglas et le sapin, hêtre et TsF natif présentent les plus faibles valeurs.

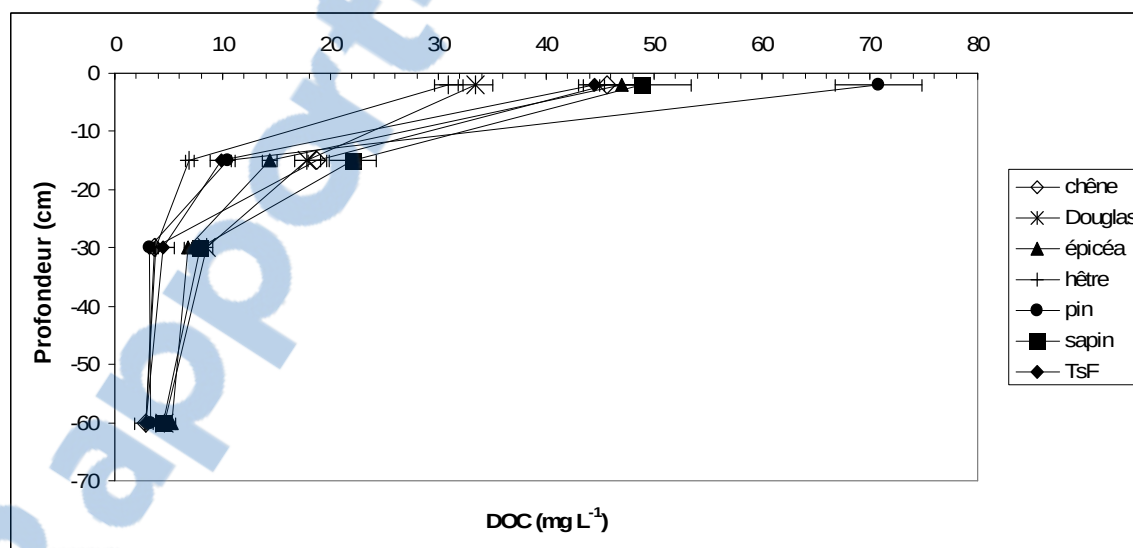


Figure XIX.5 : Concentrations en carbone organique dissous dans les solutions de sol des différents peuplements du site de Breuil (d'après Jaffrain, 2006).

Plus en profondeur, les concentrations diminuent pour tous les peuplements soit par minéralisation soit par des phénomènes d'adsorption sur la phase solide et en particulier sur les oxy-hydroxydes de fer (Kaiser *et al.*, 2002) et d'aluminium (Lundström et Ohman, 1990).

L'aluminium lié à l'organique* (figure XIX.6) présente la même dynamique générale. Le DOC et l'aluminium complexé sont positivement corrélés ($R^2 = 0,70$; $p < 0,001$) signifiant un même comportement général dans le profil que le DOC. Les solutions de litière du chêne présentent, par rapport aux autres peuplements, des concentrations en Al organique fortes, tout comme le pin, alors que sa concentration en DOC est relativement plus faible, signifiant des teneurs plus importantes en aluminium dans le carbone dissous. Il est à noter que les solutions de litière de l'épicéa présentent des valeurs très faibles en Al complexé par rapport aux autres essences alors que la litière sous cette essence est la plus riche en Al (Moukoui, 2006).

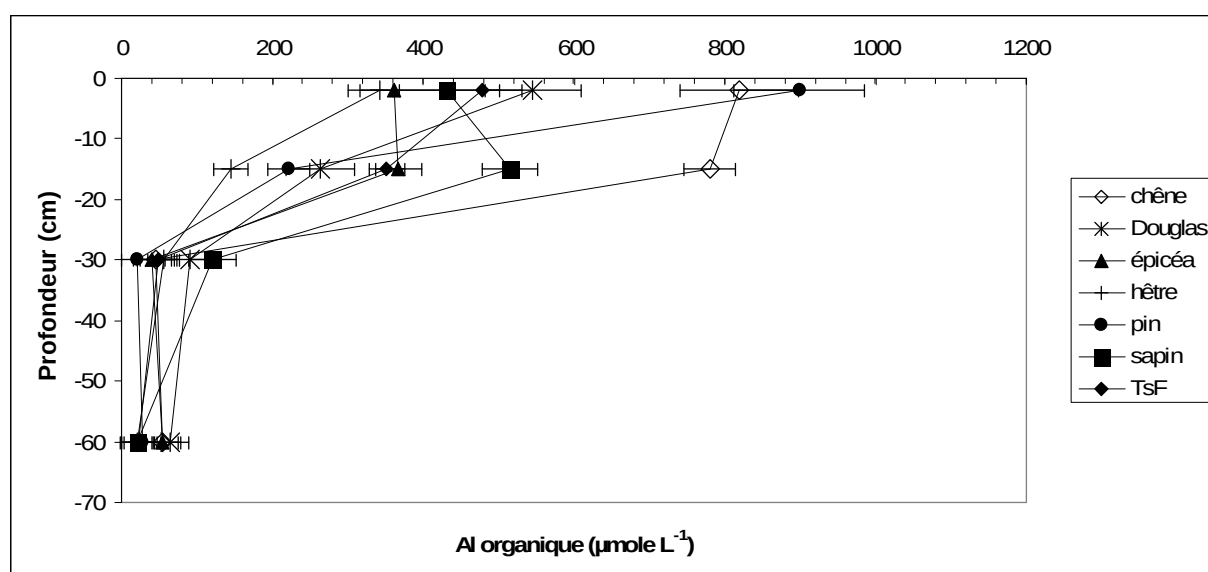


Figure XIX.6 : Concentrations en aluminium organique dans les solutions de sol des différents peuplements (Jaffrain 2006).

Pour toutes les essences, les concentrations en DOC diminuent significativement entre la litière et -15 cm. La même variation est notée pour l'Al complexé sauf sous chêne, sapin et épicéa où elles restent stables (figure XIX.6). Ce comportement peut signifier une capacité de complexation plus forte du carbone dissous sous ces 3 essences ou une durée de vie plus longue de ces composés qui sont d'ailleurs dans la fourchette haute des concentrations en aluminium organique à -15 cm. Certaines études ont montré que les extraits de litière de chêne sont initialement plus actifs que ceux d'épicéa et de pin, mais cette différence disparaît après seulement quelques semaines de décomposition (Bruckert, 1970; Lossaint, 1953). La littérature montre que les litières de résineux comme l'épicéa ou le pin, se décomposant plus lentement que celles des feuillus, leur impact global de solubilisation est plus élevé que celui

*la spéciation de l'aluminium labile a été effectuée par J.P. Boudot (LIMOS/CNRS/UHP) ; Boudot et al., 1994a ; Boudot et al., 1996.

des essences feuillues. Dans notre cas, le pin semble ne pas favoriser ce processus et d'une manière générale, l'interprétation reste limitée à cause des restitutions importantes d'Al organique sous les litières. Ainsi la complexation d'aluminium (mais aussi de fer) 'nette', c'est-à-dire prenant en compte uniquement les éléments complexés à partir du sol, devrait diminuer les valeurs ainsi que les écarts entre les différents peuplements.

Les essences présentant les plus fortes teneurs en Al organique à -15 cm, notamment le chêne et le sapin, ne correspondent pas aux essences pour lesquelles des variations minéralogiques ont pu être identifiées, bien qu'une nouvelle dynamique semble être installée qui pourra conduire à terme à des modifications.

2.2.3. Minéralisation de l'azote et nitrification : conséquences sur la phase solide du sol

2.2.3.1 *Effet des essences sur la nitrification*

La prévision de la forme d'azote minéral produite en fonction des essences reste assez mal renseigné, et en particulier pour le nitrate en milieu acide. Certains auteurs, montrent que le taux de nitrification est influencé par les essences (Côté *et al.*, 2000; Jussy, 1998; Son and Lee, 1997; Ste-Marie and Pare, 1999). Jussy (1998) mesure un flux net de nitrification 68% plus élevé sous hêtre que sous épicéa. Il semble que l'effet des essences sur la nitrification dépende, en partie, de la production de molécules inhibitrices pour les communautés bactériennes nitrifiantes. Par exemple, Howard et Howard (1991) et Wedraogo *et al.*, (1993) montrent que la capacité inhibitrice des litières d'épicéa est forte, alors qu'elle est faible pour les feuillus et quelques conifères, tels que le sapin pectiné et le Douglas.

L'azote nitrique produit (la nitrification brute existe) peut très bien être totalement absorbé par la végétation ou la microflore du sol (la nitrification nette est nulle). Ainsi Hart *et al.*, (1994) montrent que l'immobilisation microbienne est forte en milieu forestier et que la nitrification nette n'est pas corrélée à la nitrification brute. En général, la nitrification apparaît quelle que soit l'essence, en sol saturé. En sol acide, il existe des microorganismes adaptés, autotrophes ou hétérotrophes, dont l'activité serait « contrôlée » par la végétation (Zeller *et al.*, 2007).

Le site de Breuil fournit une parfaite illustration de ce phénomène. Dans ce sol acide, la substitution d'essence se traduit par des différences extrêmement marquées quant à la forme d'azote minéral produite : TsF natif et plantation de sapin de Nordmann ont des nitrifications quasiment nulles, épicéa et hêtre ont des nitrifications faibles, le chêne se situe dans la gamme moyenne et le Douglas et le pin laricio dans la gamme haute (Zeller *et al.*, 2007). Il apparaît que certaines essences stimulent la nitrification et que d'autres l'inhibent, ou tout au moins

sont passives. Les hypothèses concernant le contrôle des germes nitrifiants sont soit l'intervention d'un médiateur chimique (allélopathie), soit une compétition entre les microorganismes pour un substrat. Quoi qu'il en soit, lorsqu'un découplage important entre production et consommation de nitrate se produit, comme c'est le cas pour le Douglas et le pin, cela se traduit par un bilan de proton positif qui peut avoir des conséquences fortes vis-à-vis de l'altération des minéraux du sol.

2.2.3.2 *Forme d'azote et acidité*

A Breuil, les analyses de solution de bougies ($0 < |\Psi| < 500$ hPa) révèlent une lixiviation importante de nitrates sous Douglas et pin ainsi que sous chêne dans une moindre mesure (figure XIX.7). Lors de certains épisodes, les concentrations en nitrates sous Douglas peuvent atteindre 150 mg l^{-1} soit 3 fois plus que la norme de potabilité de l'eau en France. Ces phases de découplage entre production et consommation doivent correspondre à des épisodes importants pour l'altération des minéraux du sol.

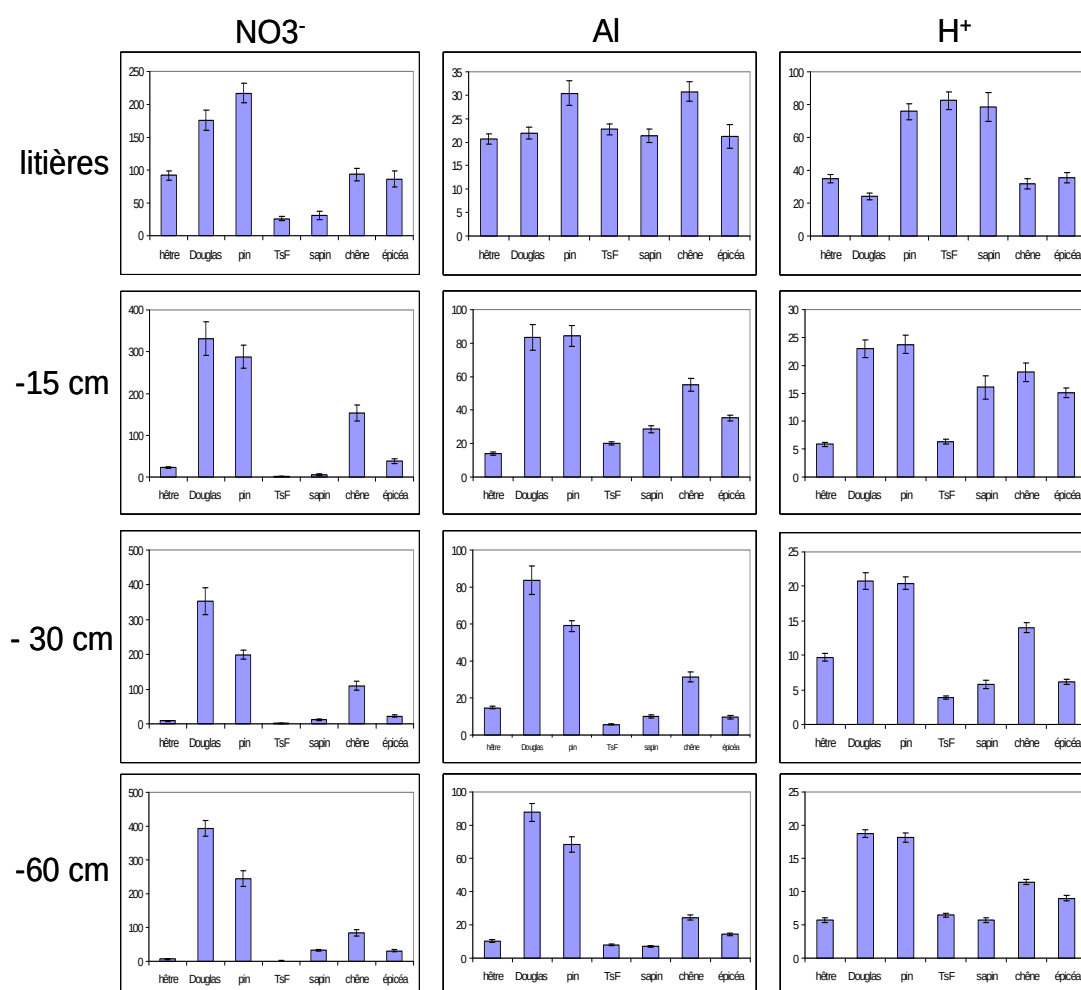


Figure XIX.7 : Concentrations en nitrate, aluminium et proton ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dans les solutions de sol des différents peuplements (d'après Jaffrain, 2006).

La forme d'azote minéral prélevé par les arbres d'une part, et la relation entre forme produite et consommée d'autre part, sont très importantes pour déterminer la contrainte acide pour le sol. En effet, quand un arbre prélève un cation tel que NH_4^+ , il doit excréter un H^+ pour conserver son électro-neutralité, mais toujours pour la même raison, quand il prélève du nitrate, alors il excrète un OH^- . Quand par ailleurs, il y a excès de nitrates produits par rapport au potentiel de consommation, les protons produits lors de la nitrification ne sont pas neutralisés par l' OH^- excrété durant le prélèvement du nitrate, et le sol s'acidifie sous l'effet du proton. Ce processus provoque une acidification du profil et une perte d'éléments dans les eaux de drainage (Breemen *et al.*, 1983; Kirikae *et al.*, 2001; Reuss and Johnson, 1986; Vries *et al.*, 1987). L'acidification issue de la production d'acide nitrique a été mise en évidence depuis longtemps sur des sols neutres ou basiques comme agent principal de dissolution des carbonates (Demolon, 1960; Dommergues and Mangenot, 1970; Durand, 1978; Faurie, 1977; Gras, 1975). Plus récemment, d'autres auteurs ont révélé que ce processus était important en sols acides. Berthelin *et al.*, (1985) ont montré que c'est un processus majeur dans l'altération des minéraux d'un sol brun acide. Homann *et al.*, (1992) démontrent que ce processus conduit à une augmentation importante du flux d'altération des minéraux d'un sol acide et conduit à une perte de cations dans les eaux de drainage.

Effet sur la fraction fine du sol : le Douglas et le pin

L'étude des argiles du site de Breuil (Chapite V) montre que sous les essences pour lesquelles le découplage entre production et consommation de nitrates (Douglas et pin) est important, se produit une diminution de la stabilité des hydroxydes d'aluminium dans les espaces interfoliaires des minéraux expansibles. Ce résultat est corrélé aux plus faibles quantités d'aluminium extrait par la méthode tamura dans la fraction fine du sol. L'aluminium ainsi solubilisé, majoritairement sous forme trivalente dans les solutions échantillonnées sous Douglas et pin, accompagne le nitrate dans les eaux gravitaires (figure XIX.8 et 9b). Sous ces essences, la forte augmentation d'aluminium en solution dans les horizons organo-minéraux par rapport aux solutions de litière montre, qu'il se solubilise au dépend de la phase solide du sol (figure XIX.7). Le chêne présente le même fonctionnement mais avec une intensité moindre. La différence, $\text{Al}_{\text{solution -15cm}} - \text{Al}_{\text{solution litière}}$ est respectivement 2275% et 1998% plus élevée sous Douglas et pin que sous TSF.

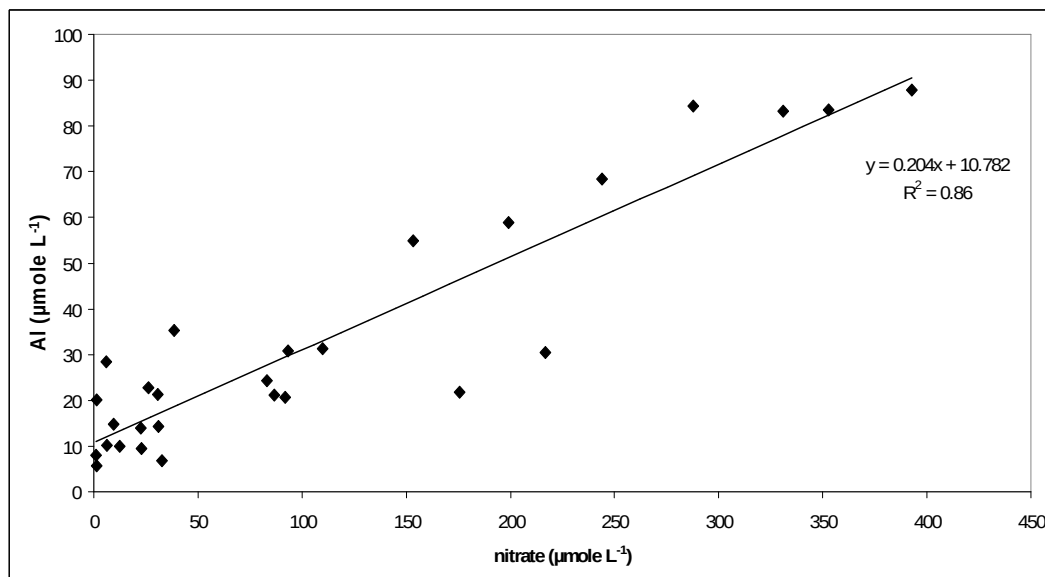


Figure XIX.8 : Relation entre aluminium et nitrates dans les solutions de sol du site de Breuil tous peuplements confondus.

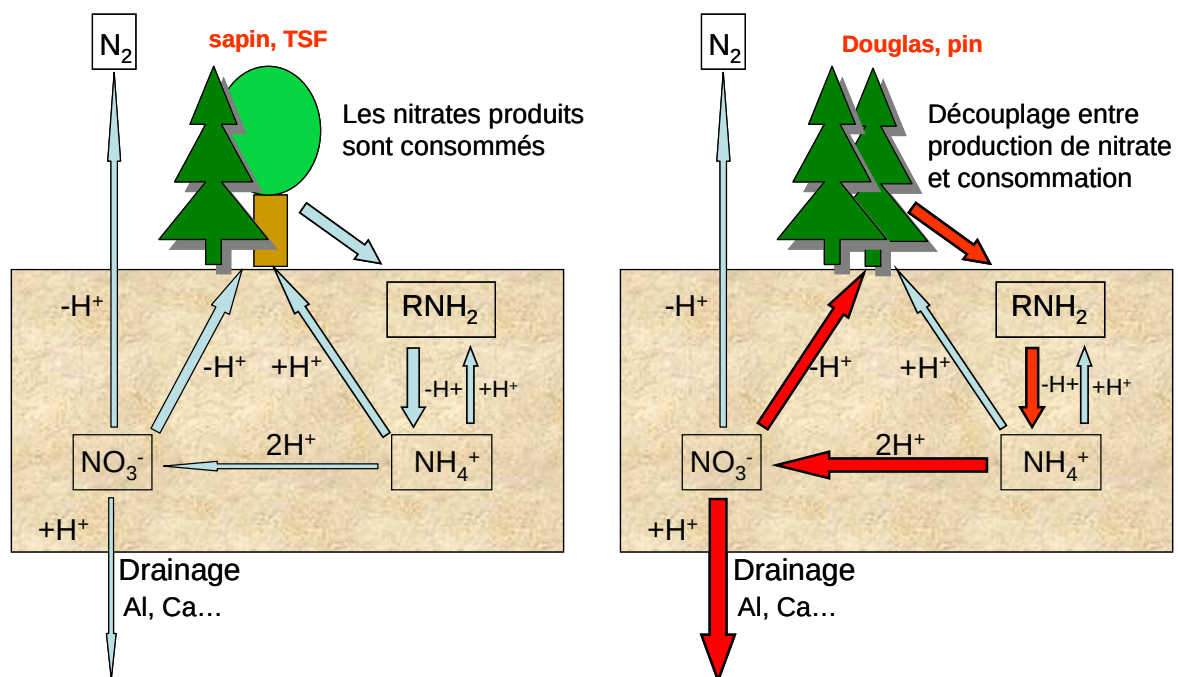


Figure XIX.9 : Effet du cycle de l'azote sur le bilan de protons lorsque les nitrates produits ne sont pas consommés (a : Tsf et sapin) ou consommés (b : Douglas et pin) (D'après de Vries *et al.*, 1987).

L'aluminium migre à l'état de cation chargé, mobile et potentiellement toxique pour la végétation et pour les eaux de surface (figure XIX.10). Oulehle et Hrušková (2005) ont montré

que l'aluminium toxique inorganique était 3 fois plus concentré sous une plantation d'épicéas comparativement à une hêtraie, ce qui est identique aux résultats du site de Breuil dans les solutions à -15 cm entre l'épicéa d'une part et le TSF et la hêtraie d'autre part. L'écart entre la douglasseraie et la hêtraie est, par contre beaucoup plus important, puisque celui-ci est d'un rapport 1 à 14 pour le même niveau.

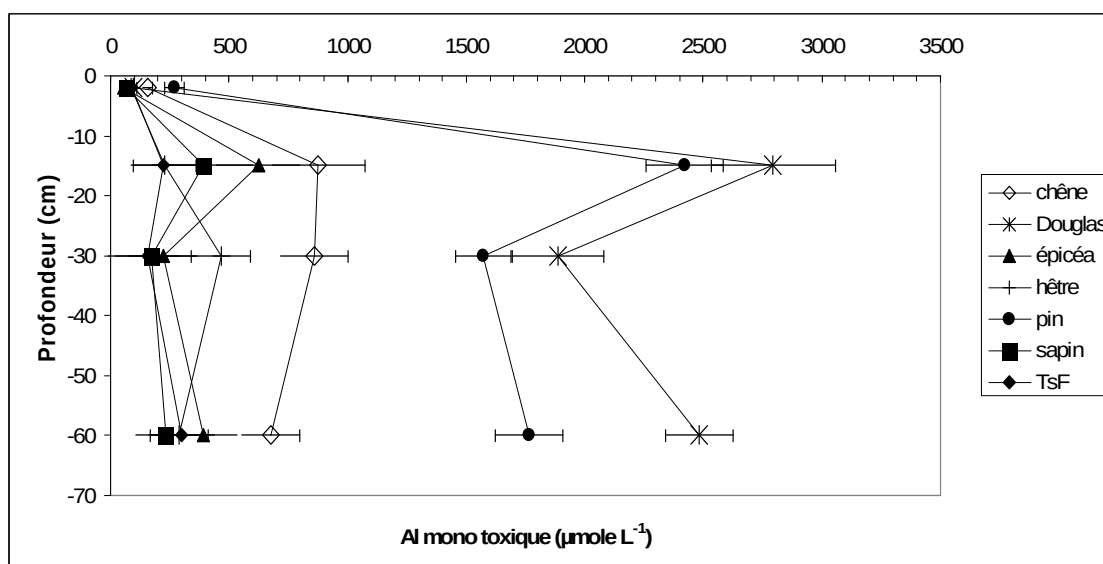


Figure XIX.10 : Concentrations en Al toxique dans les solutions de sol des différents peuplements.

Bien que le flux de nitrates résiduel soit important et entraîne une acidification de la solution du sol (figure XIX.7), le Douglas et le pin présentent un rapport S/T plus élevé que sous épicéa. Ceci est lié à des restitutions importantes de cations nutritifs par minéralisation des humus qui, contrairement à l'épicéa, sont dynamiques sous ces 2 essences. En effet, les teneurs en Ca et Mg dans les solutions de litières sont significativement plus fortes ($p < 0,05$) sous pin, Douglas (ainsi que sous chêne) par rapport aux autres essences, ce qui traduit des restitution importantes. La libération d'éléments par une altération plus rapide des silicates recharge la capacité d'échange (Bonneau *et al.*, 1976 ; Norborg et Olsson, 1999) mais étant donné l'extrême faiblesse de la réserve totale en bases notamment dans la fraction argileuse, qui est la seule à montrer des divergences minéralogiques, ce processus est secondaire.

Le pin et le Douglas se caractérisent par de fortes restitutions d'éléments nutritifs, un prélèvement fort et une lixiviation forte dans les eaux de drainage. Malgré ces pertes d'éléments importantes pour le sol (prélèvement et lixiviation) la forte restitution fait que ces

2 essences ont un rapport S/T globalement plus élevé que sous épicéa mais néanmoins plus faible que sous les feuillus.

Effet sur la fraction fine du sol rhizosphérique : L'épicéa et le chêne

La comparaison des sols rhizosphériques du chêne et de l'épicéa montre une diminution de pH pour l'épicéa de 0,3 unité par rapport au sol global alors que les pH sont équivalents pour le chêne. En accord avec Haynes (1990), la diminution de pH mesurée sous épicéa peut être expliquée par le type de nutrition azotée (figure XIX.11 b). En effet l'épicéa prélève de l'azote majoritairement sous forme NH_4^+ (Colin-Belgrand *et al.*, 2003, Zeller *et al.*, 2007) et acidifie ainsi son environnement racinaire.

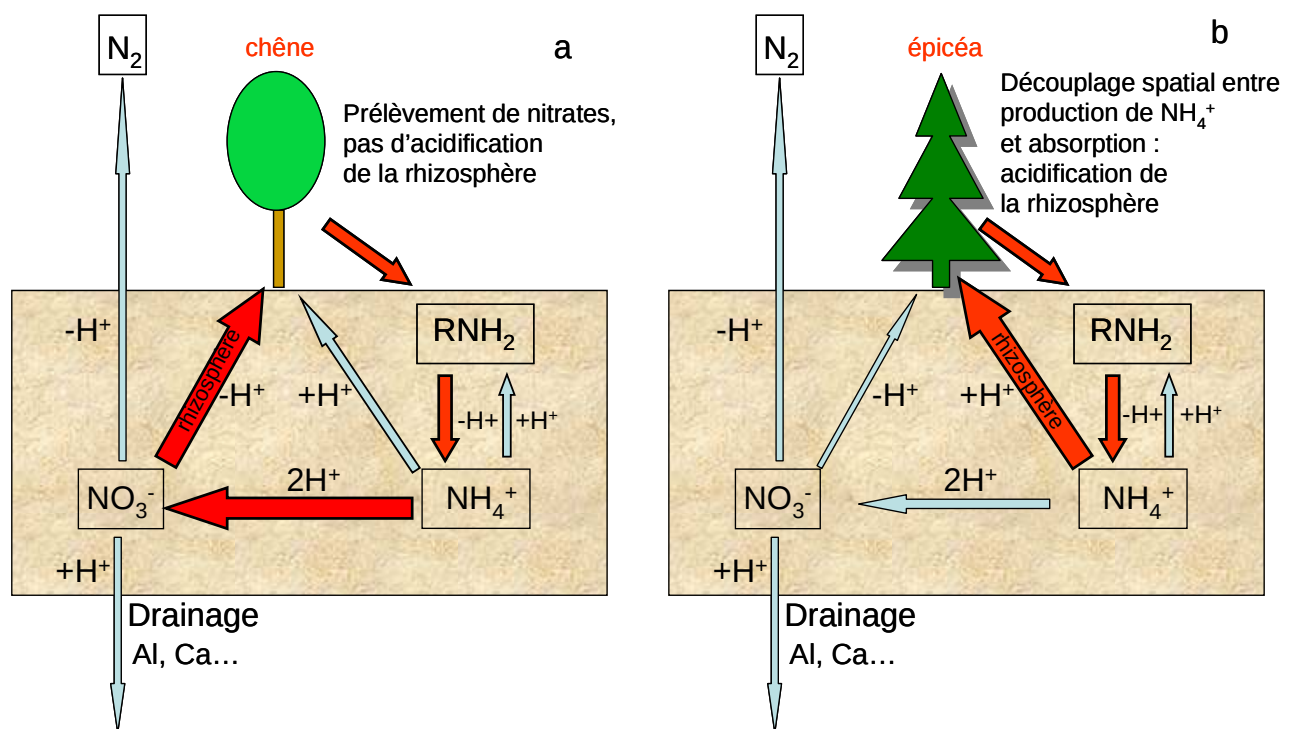


Figure XIX.11 : Effet du type de nutrition azotée sur le bilan de protons du sol rhizosphérique, cas de et du chêne (a) et de l'épicéa (b) (D'après de Vries *et al.*, 1987).

Selon les mêmes auteurs, le chêne prélève essentiellement l'azote sous forme NO_3^- et par conséquent, n'acidifie pas le sol rhizosphérique (figure XIX.11 a). Pour cette raison, les minéraux de la fraction argileuse sont davantage déstabilisés dans la rhizosphère de l'épicéa, où l'on observe une expansion des argiles plus marquée. Evidemment, la rhizosphère est un sous système réactionnel dans lequel une grande quantité de molécules organiques

potentiellement complexantes sont excrétées et sont impliquées dans l'altération des minéraux (Arocena and Glowa, 2000; Liermann *et al.*, 2000b; Rufyikiri *et al.*, 2004). Il convient alors de ne pas imputer les différences observées entre sol rhizosphérique et global au seul fait de la nutrition azotée mais elle y contribue de façon certaine.

2.2.4. Acidolyse et complexolyse

Même si ce sol présente des caractères podzoliques comme un horizon d'accumulation de fer et d'aluminium amorphe, ainsi qu'une cryptopodzolisation de surface, il n'en reste pas moins classé dans les Alocrisols et de ce point de vue là, l'acidolyse est un processus prédominant.

En réalité, sur ce sol, où acido-complexolyse et acidolyse coexistent, les peuplements en modifiant le cycle du carbone et de l'azote peuvent exacerber les processus. Nous avons vu que la nitrification induit un bilan de proton positif et une lixiviation importante d'aluminium sous Douglas et pin et que ce mécanisme domine fortement le processus de complexolyse sous ces essences. Si les vecteurs de l'aluminium ne sont pas les acides organiques mais les nitrates qui quittent le sol dans les eaux de drainage accompagnés principalement d'Al monomérique, il peut se produire à terme, si ce fonctionnement est durable, une régression du ventre d'amorphe qui caractérise la redistribution d'éléments de type podzolique.

La spéciation d'aluminium indique que la dynamique actuelle du fonctionnement biogéochimique des sols est contrôlée par des mécanismes différents en fonction des essences. Sous épicéa, sapin de Nordmann et hêtre, les nitrates résiduels sont beaucoup plus limités et le processus de complexation organique prend de l'importance relative. Sous la forêt native, la nitrification est quasi-nulle, la mobilisation et le transfert d'aluminium ont nécessairement une autre origine, probablement plus en relation avec l'acidité et les ligands organiques. Les essences impriment donc déjà une évolution sensible du fonctionnement biogéochimique du sol avec un pôle où l'acidolyse se développe fortement (Douglas, pin laricio) et un pôle où cette acidolyse est très limitée (forêt native).

Il semble que le facteur temps soit très important pour qu'un processus d'acido-complexolyse, relativement peu intense, ait une influence sur la phase solide du sol. Comme nous l'avons vu, la discrimination des essences par rapport à ce processus n'est pas simple et les essences, qui semblent le favoriser, ne peuvent induire une répercussion significative qu'à plus ou moins long terme sur la phase solide du sol.

2.3 Prélèvement et immobilisation : un puits de nutriments (figure XIX.3, fonction 3)

Un facteur qui différencie résineux à croissance rapide et feuillus à croissance lente est le prélèvement d'éléments dans la solution du sol qui est plus important pour les premiers (Augusto, 2002). En effet, à Breuil, l'accroissement courant mesuré est maximum actuellement pour les résineux qui présentent des circonférences moyennes à 1,30 m de 617 cm contre 258 cm pour les feuillus. Le prélèvement ne soustrait pas les éléments de manière définitive puisqu'ils sont en partie restitué au sol par récrétion et par chute des litières : Prélèvement = Immobilisation + restitutions (Ranger et Bonneau, 1984). L'immobilisation seule est susceptible d'appauvrir le système en éléments nutritifs. Les données d'immobilisation calculées à Breuil montre que ce constat est à nuancer, car si la biomasse moyenne d'un résineux est très supérieure à celle d'un feuillu, la densité d'arbre fait que l'immobilisation peut être plus importante sous feuillus. Par exemple, les données du tableau XIX.1 ci-dessous, montrent que globalement, la plantation de hêtres immobilise davantage d'éléments que celle du pin en raison de la densité d'arbres très élevée dans ce peuplement (6751 contre 947 arbres ha⁻¹).

	Ca	Mg	K	P	N
Douglas	13,6	2,0	11,3	1,9	13,9
épicéa	10,0	1,1	8,8	1,1	10,0
pin	3,4	1,2	5,3	0,7	8,0
sapin	4,5	0,8	8,1	1,0	10,0
hêtre	6,0	1,0	7,4	1,0	12,5
chêne	2,5	0,4	2,6	0,3	5,5

Tableau XIX.1 : Immobilisation moyenne annuelle des différents peuplements (données en kg.ha⁻¹.an⁻¹ ; d'après Ranger *et al.*, 2004).

Par contre, l'épicéa et le Douglas sont les peuplements qui immobilisent le plus de cations nutritifs suivis par le hêtre, le sapin, le pin puis le chêne.

Le prélèvement de nutriments sous forme de cations, qui permet de classer les essences en conservant le même ordre, se traduit par un bilan positif de protons excrétés dans le sol, puisque l'arbre prélève en général un excès de cations par rapport aux anions (Gijssman, 1990). Cela se traduit directement par une acidification au niveau de l'environnement racinaire. Pour satisfaire leur croissance soutenue, l'épicéa et le Douglas provoquent un

appauvrissement du sol en cations nutritifs et une acidification plus intense par excrétion de protons, ce qui peut expliquer en partie les différences de saturation de la terre fine observées entre ces essences et les feuillus à Breuil. Le prélèvement du TsF n'a pu être calculé, mais en raison de son stade de développement avancé et de la stabilité des houppiers, le prélèvement doit être faible (état de maintenance et non de croissance). Les feuillus étant moins efficaces dans l'utilisation des nutriments pour produire de la biomasse, à production égale, ils immobilisent plus de nutriments mais la production nettement plus élevée des résineux dans les mêmes situations stationnelles, fait qu'ils auront tendance à exporter davantage d'éléments lors de leur exploitation.

2.4 Bilan des processus et impact sur la phase solide du sol

Le bilan entre sources et puits d'éléments nutritifs et d'agents altérants provoque une évolution du sol qui peut être favorable ou défavorable selon les peuplements. Certains processus sont importants pour le site de Breuil et produisent des effets perceptibles sur la phase solide du sol.

Le tableau XIX.2 ci-dessous synthétise les variations majeures identifiées sous les différentes essences et leurs conséquences sur le sol. Ces résultats font appel aux processus et sont uniquement qualitatifs. L'intensité des modifications permet de réaliser un classement des peuplements, relativement les uns par rapport aux autres. Ces interprétations sont basées sur des données acquises parallèlement sur le site de Breuil (Jaffrain, 2006 ; Moukoumi, 2006, Zeller *et al.*, 2007).

Ces résultats montrent que les résineux ont un impact défavorable sur le sol en provoquant une désaturation et une acidification du complexe d'échange et une altération plus intense des minéraux du sol soit dans la rhizosphère soit dans le sol global. Au contraire, les feuillus semblent maintenir la fertilité du sol au cours d'une révolution avec le TsF et la jeune hêtraie comme point de comparaison, même si une certaine dégradation se produit avec l'âge du peuplement (ralentissement du cycle des éléments). La question qui se pose alors, est de savoir si la résilience du système sera suffisante pour rétablir les caractéristiques initiales du sol après une ou plusieurs révolutions de résineux. Seul un suivi diachronique du site sera à même de répondre de manière certaine à cette question.

		hêtre	chêne	TsF	épicéa	Douglas	pin	sapin
PROCESSUS	Pluvio-lessivats éléments nutritifs	faible	faible	faible	moyen	fort	faible	faible
	Pluvio-lessivats acides	faible	faible	faible	moyen	fort	faible	faible
	Minéralisation restitution	très bonne	bonne	mauvaise	mauvaise	très bonne	bonne	moyenne
	prélèvement	fort	faible	faible	très fort	très fort	moyen	fort
	Nitrification excédentaire	nulle	moyenne	nulle	faible	Très forte	Très forte	nulle
	Forme de nutrition azotée	mixte	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
EFFETS	Désaturation de la terre fine	faible	faible	faible	Très forte	forte	forte	forte
	Altération des minéraux du sol	na	faible	faible	faible	forte	forte	na
	Altération des minéraux rhizosphériques	na	faible	na	forte	na	na	na

Tableau XIX.2 : Synthèse des processus identifiés sous les différents peuplements comme ayant un impact déterminant sur le sol. Les effets sur le sol sont relatifs entre les essences (na : non analysé).

2.5 Remarques sur le site de Breuil

L'étude de l'effet des essences in situ impose que le seul paramètre variable soit les peuplements. L'homogénéité du sol et la proximité des peuplements sont les critères qui assureront la validité des résultats. Le passé cultural (Koerner *et al.*, 1997), les conditions d'implantation et de gestion doivent être comparables.

L'âge comparable des peuplements est un critère important (Hugues *et al.*, 1994). Dans notre cas, le TSF, constitué en grande majorité de hêtres âgés de 120 ans environ, ne peut être comparé aux essences de substitution en évoquant le seul facteur essence. La différence de stade de développement entre les essences conduit à une certaine prudence dans la comparaison des essences puisque, par exemple, le Douglas est actuellement en phase

d'accroissement courant maximum alors que le hêtre ou le chêne n'atteindront ce stade que dans une vingtaine d'années. Les essences comparées pourraient tout aussi bien présenter des âges variables mais des stades de développement comparables (par exemple des biomasses sur pied identiques). Etant donné la complexité de mise en place d'un tel dispositif, seul un recensement de sites permettrait de trouver une situation adaptée à ce critère mais aussi aux autres contraintes évoquées.

Quoi qu'il en soit, l'existence de sites réunissant toutes les caractéristiques nécessaires n'est pas liée au hasard, mais relève de la volonté du gestionnaire et du scientifique d'aborder cette problématique. Le site de Breuil en est un exemple presque unique en Europe et a été mis en place dans le but explicite de comparer les essences.

La substitution d'essences implique que de nouveaux équilibres se mettent en place dans les différents systèmes ainsi créés. Ainsi, les phénomènes observés sous les peuplements introduits peuvent être en partie l'expression d'une dynamique vers un nouvel équilibre (Binkley, 1995), notamment en ce qui concerne les processus touchant à la matière organique du sol (Augusto, 1999). Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de dire si les peuplements de Breuil sont dans ce cas de figure ou si ils ont atteint leur état d'équilibre. Il est probable alors que les effets énoncés ici soient susceptibles d'évoluer dans le temps.

3 Perspectives

3.1 Quantification par modélisation du flux de cations issu de l'altération

Cette quantification peut être réalisée avec le modèle PROFILE (Sverdrup and Warfvinge, 1993) et permettrait d'évaluer la part des apports de cations nutritifs issu de l'altération des minéraux du sol. Pour ce faire, le bilan hydrique du sol doit être connu ce qui est prochainement prévu pour le site de Breuil. La quantification des minéraux réalisée dans les fractions de la terre fine est une entrée principale de ce modèle. Cette approche préalablement utilisée par Fichter (1997) et Ezzaïm (1997) dans des écosystèmes comparables montre que les flux de cations provenant de l'altération des minéraux sont très limités. Cette modélisation permettrait de conclure quant à la pérennité du système en réalisant le bilan des apports et des pertes d'éléments de l'écosystème.



Une des limites majeures de cette approche est le manque de connaissance concernant les surfaces minérales accessibles à la solution du sol. Le cheminement réel et le temps de résidence des solutions au contact des particules sont des inconnues majeures qui peuvent avoir une répercussion importante sur les flux calculés.

Cette modélisation ne peut s'appliquer à l'étude d'un effet essence parce que ce modèle est trop global et les plantations ne sont pas forcément à l'équilibre avec le milieu (par exemple il peut se produire une minéralisation de MO résiduelle issue du peuplement précédent).

Par contre, la modélisation de l'effet des essences peut être envisagée par l'utilisation de modèles plus sensibles (par exemple MAGIC (Cosby *et al.*, 2001). En effet, la substitution d'une essence modifie l'équilibre solide – solution, préalablement établi, par des changements qualitatifs (composition) et quantitatifs (flux) de la solution du sol. Ces variations se répercutent sur la stabilité des minéraux, comme nous l'avons vu. Pour ce faire, il serait nécessaire d'utiliser une approche par modélisation couplée bio-géochimie-transferts. La modélisation géochimique prenant en compte la phase solide et liquide (composition et flux) permettra seule de préciser la stabilité des différentes phases minérales. D'une manière générale, les flux de solution sont des données importantes qui nous auraient permis une meilleure interprétation de l'effet des essences.

La modélisation de l'effet des essences, concernant le flux d'éléments issus de l'altération des minéraux, devrait prendre en compte la contribution de la rhizosphère. En effet, nous avons vu que l'effet produit par une racine sur le sol minéral peut être très important et le flux d'éléments associés devrait l'être tout autant. Ce sous milieu réactionnel est une source importante d'agents altérants dans le sol ; il conviendrait donc d'ajouter cette composante dans les modèles de calcul de flux d'altération. Le croisement des approches *in vitro* et *in situ* (Calvaruso, 2006) pour atteindre cet objectif semble une bonne voie.

3.2 Isotopie

Une méthode indépendante pourrait être utilisée pour estimer le flux de cations issu de l'altération des minéraux. Il s'agit d'utiliser la technique isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Ces isotopes permettent de différencier les origines du calcium (atmosphérique / altération) qui est un élément nutritif limitant de cet écosystème. Cette approche est optimisée par la connaissance précise des concentrations en Sr dans les différents minéraux de la terre fine et de leur vitesse de dissolution (Wickman, 1996). L'étude détaillée du profil de référence et la

quantification des stocks de minéraux dans chaque fraction seront des données précieuses pour une telle approche. Cette technique plus fine qu'un modèle global d'altération, tel que Profile, pourrait en plus de l'estimation du flux de cations, permettre de distinguer les effets des essences sur le flux d'altération (Dijkstra *et al.*, 2003).

3.3 Approche de l'effet des essences par une étude fine des minéraux argileux

L'étude de l'effet des essences sur la fraction argileuse a montré des divergences dans l'évolution de minéraux, notamment au niveau des espaces interfoliaires contenant des oxyhydroxydes. Nos moyens analytiques étaient essentiellement basés sur des analyses chimiques globales et sur la diffraction de rayons X. Une étude plus fine pourrait être envisagée qui consisterait à analyser la composition chimique des minéraux au MET dans les plantations de Douglas et de pins, comme cela a été réalisé dans le profil de référence du TsF. Cette étude pourrait indiquer d'éventuelles modifications structurales des minéraux qui n'ont pu être mis en évidence par les méthodes utilisées.

Par ailleurs, concernant la diffraction de rayons X, la caractérisation des minéraux argileux devra être améliorée par décomposition des réflexions en pics élémentaires en utilisant le logiciel DECOMPXR (Lanson, 1992). Ce travail a débuté en collaboration avec Laurent Caner (laboratoire Hydrasa, Université de Poitiers).

3.4 Tests en réacteur à flux

La modification des propriétés minéralogiques des argiles sous Douglas et pin pourrait être reproduite *in vitro* par utilisation de procédés type lysimètre avec des colonnes de sol prélevées sous le peuplement natif. Les solutions drainantes élaborées en laboratoire présenteraient des compositions les plus proches possible de celles mesurées sur le terrain. Un flux plus élevé augmenterait les vitesses de transformation de la phase solide et permettrait une prédiction du devenir des minéraux de ce sol à plus long terme.

De la même façon, l'altération de la vermiculite en réacteur à flux pourrait être réalisée avec une solution d'acide nitrique afin de comparée :

- les variations des flux d'éléments liées au transfert des nitrates par rapport aux flux mesurés avec HCl (Il a été montré que le rôle du chlore était négligeable, Hamer et al., 2003).
- l'évolution des vermiculites en milieu complexant qui montrent une absence de couche hydroxy-alumineuse en position interfoliaire (Robert et al., 1979). Il est probable qu'un comportement proche soit reproductible avec des solutions d'acide nitrique en réacteur à flux.

3.5 Nitrification

Au vu des résultats concernant la nitrification excédentaire, notamment sous pin et Douglas et les conséquences sur l'altération des fractions fines, plusieurs points méritent d'être approfondis :

- Confirmer le caractère générique de cette nitrification par une enquête de terrain portant sur différents milieux afin d'identifier des premières tendances. Ce comportement avait été préalablement observé sous Douglas sur le site de Vauxrenard (Beaujolais), mais le sol avait un antécédent agricole (Jussy *et al.*, 2004) ce qui limite les conclusions sur l'effet propre de l'essence. Une thèse en cours (Andrianarisoa S.) montre qu'une plantation de Douglas effectuée en 2006 sur un site adjacent à celui de Breuil et située à l'emplacement d'un ancien taillis sous futaie de hêtres, produit déjà une forte nitrification comparativement à d'autres essences, telles que l'épicéa et le hêtre, implantées dans les mêmes conditions.
- Associer des microbiologistes sur cette thématique afin d'identifier les populations de microorganismes en cause et de mettre en évidence l'intervention d'un médiateur chimique stimulant les populations microbiennes (allélopathie) ou d'une éventuelle compétition pour un substrat.
- Si un tel médiateur est identifié de nombreuses applications pourraient être envisagées dans un contexte forestier où, globalement, la disponibilité en azote est limitante (Perakis *et al.*, 2006).

- Comparer le Douglas avec son homologue fertilisé / amendé pour identifier si une plus grande disponibilité en cations nutritifs permet un prélèvement supplémentaire de nitrates et par là, une limitation de l'acidification des eaux liée à la nitrification excédentaire. Cette hypothèse est en cours d'analyse. En corollaire, identifier, si la diminution des formes toxiques d'aluminium en solution a un rôle sur les différences de croissance mesurées entre les 2 peuplements.
- Etant donné l'importance des surfaces plantées en Douglas dans le Morvan, il serait également intéressant de travailler sur les formes toxiques de l'aluminium dans les eaux de surface en particulier à l'échelle du bassin versant.

En tout état de cause, un suivi diachronique du site s'impose. Nous avons vu que la différence de stade de développement des essences conduit à une certaine prudence dans leur comparaison. En outre, les effets des essences, identifiés sur les minéraux argileux, méritent qu'une seconde étude soit envisagée à plus ou moins long terme afin de caractériser leurs évolutions.

3.6 *Gestion sylvicole*

L'effet des différentes essences sur le sol commence à être globalement connu, même si l'impact d'un certain nombre de facteurs reste à élucider. L'étape suivante, qui doit être envisagée, est d'évaluer l'impact de différents traitements sylvicoles sur la qualité des sols.

Deux exemples peuvent être cités :

- La densité des peuplements a un rôle primordial. Des observations anciennes montrent le retard à la biodégradation et l'accumulation de litière dans les couverts fermés (Page, 1968). Tout couvert trop dense est négatif pour le sol. Il y a peu de résultats sur les éclaircies, mais tout laisse à penser que leurs effets sont bénéfiques pour le fonctionnement du sol. A l'inverse, les peuplements denses réduisent l'énergie atteignant le sol ce qui diminue la biodiversité et l'activité microbienne, avec pour conséquence une biodégradation moins bonne des humus. Il ne faut pas négliger le rôle de la végétation concurrente : par exemple, dans la douglassaie du Beaujolais, la végétation spontanée fixe temporairement un volant important d'éléments, les

soustrayant aux pertes par drainage quand la minéralisation des humus est exacerbée par leur mise en lumière lors de l'ouverture des peuplements. Ces éléments seront restitués progressivement quand les couverts se fermeront et quand la demande des peuplements sera très forte.

- Le mélange d'essences : prôné depuis plus d'un siècle, on ne sait toujours pas conclure définitivement quant à ses effets réels, faute d'expérimentations adaptées. Le mélange joue à court terme, majoritairement de façon linéaire simple par rapport aux monocultures des mêmes essences : mélanger une espèce génératrice de matière organique facilement décomposable à une espèce à décomposition lente favorise la décomposition proportionnellement à la représentation des essences du mélange (Rothe et Binkley, 2001). Le cas le plus simple est celui du mélange intégrant un fixateur d'azote atmosphérique où il semble que, dans 100% des cas, la nutrition azotée de l'essence non fixatrice soit améliorée par le mélange. Les processus s'apparentent plus à de l'amendement qu'à de la fertilisation, incluant le maintien d'une diversité biologique importante apte à assurer les relais en conditions de stress : le mélange serait donc positif pour la pérennité des écosystèmes mais reste à évaluer.

Références hors article

- Abrahamsen G., 1987. Air pollution and soil acidification, *Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems*.
- AFES, 1995. *Référentiel pédologique*. INRA, Paris.
- Ahmad-Shah A. and Rieley J.O., 1989. Influence of tree canopies on the quantity of water and amount of chemical elements reaching the peat surface of a basin mire in the Midlands of England. *Journal of Ecology (Oxford)* **77**, 357-370.
- Alexiades C.A. J.M.L., 1966. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Clays and Clay Minerals* **14**, 35-52.
- Alriksson A. and Eriksson H.M., 1998. Variations in mineral nutrient and C distribution in the soil and vegetation compartments of five temperate tree species in NE Sweden. *Forest Ecology and Management* **108**, 261-273.
- Aoudjit H. E.F., Righi D., Robert M., 1996. Mica weathering in acidic soil by analytical electron microscopy. *Clay Minerals* **31**, 319-332.
- April R. and Keller D., 1990. Mineralogy of the rhizosphere in forest soil of the eastern United States. *Biogeochemistry* **9**, 1-18.
- Arocena J.M. and Glowa K.R., 2000. Mineral weathering in ectomycorrhizosphere of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook.) Nutt.) as revealed by soil solution composition. *Forest Ecology and Management* **133**, 61-70.
- Augusto L., 1999. Etude de l'impact de quelques essences forestières sur le fonctionnement biogéochimiques et la végétation de sols acides., Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Augusto L., Ranger J., Turpault M.-P., and Bonnaud P., 2001. Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. *European Journal of Soil Science* **52**, 81-92.
- Augusto L., Turpault M.-P., and Ranger J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* **96**, 215-237.
- Augusto L., Ranger J., Binkley D., and Rothe A., 2002. Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. *Annals of Forest Science* **59**, 233-253.
- Aussenac G., 1975. Couverts forestiers et facteurs de climat : leurs interactions, conséquences physiologiques chez quelques résineux.
- Aussenac G. and Boulangeat C., 1980. Interception des précipitations et évapotranspiration réelle dans des peuplements de feuillu (*Fagus Sylvatica* L.) et de résineux (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb) Franco). *Annals of Forest Science* **37**, 91-107.
- Badeau V., Dambrine E., and Walter C., 1999. Propriétés des sols forestiers français : Résultats du premier inventaire systématique. *Etude et Gestion des Sols* **6**, 165-180.
- Bain D. C. M.A., Wilson, M. J., 1990. Nature and origin of an aluminous vermiculitic weathering product in acid soil from upland catchment in Scotland. *Clay Minerals* **25**, 467-475.
- Baize D., 1988. *Guide des analyses courantes en pédologie*.
- Bakker M.R., George E., Turpault M.P., Zhang J.L., and Zeller B., 2004. Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acidic conditions. *Plant and Soil* **266**, 247-259.
- Balsberg-Pahlsson A.M. and Berkvist B., 1995. Acid deposition and soil acidification at a southwest facing edge of Norway spruce and European beech in south Sweden. *Ecological Bulletins* **44**, 43-53.
- Barber S.A., 1984. *Soil nutrients bioavailability. A mechanistic approach.*, New york USA.
- Barnhisel R.I., Bertsch P. M., 1989a. Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculites and Smectites. *SSSA Book Serie, Minerals in soil environments (2nd Edition)*, 729-788.

- Barnhisel R.I., Bertsch P. M., 1989b. Chlorites and hydroxy interlayered vermiculite and smectite. *Soil Sci. Soc. Am*, 729-788.
- Bartoli F., 1981. Le cycle biogéochimique du silicium sur roche acide. application à deux écosystèmes forestiers tempérés (Vosges). *Thèse d'état, Université de Nancy I* 188p.
- Bauzon D., Van der Driessche R., and Dommergues Y., 1969. L'Effet de la litière. I- Influence in situ des litières forestières sur quelques caractéristiques biologiques des sols. *Oecologia Plantarum* **4**, 99-122.
- Benecke P. and Mayer R., 1971. Aspects of soil water behaviour as related to beech and spruce stand. Some results of the water balance investigations. In: Ellenberg, H. (Ed.), *Integrated experimental ecology - Methods and results of ecosystem research in the german solling project.*, Berlin Heidelberg New york.
- Berg B., McClaugherty C., Santo A.V.d., Johansson M.B., and Ekbohm G., 1995. Decomposition of litter and soil organic matter - can we distinguish a mechanism for soil organic matter buildup? *Scandinavian Journal of Forest Research* **10**, 108-119.
- Bergkvist B. and Folkesson L., 1995. The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystem. *Ecological Bulletins* **44**, 90-99.
- Bergmann W., 1988. *Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen Entstehung, visuelle und analytische diagnose.*, 2e edition, Gustav Fisher Verlag, Stuttgart.
- Berthelin J. and Dommergues Y., 1976. The role of heterotrophic microorganisms in the deposition of iron and carbon in soil profiles, *Environmental Biogeochemistry. Volume 2. Metals Transfer and Ecological Mass Balances. Proceedings, 2nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Hamilton, Ontario, Canada, April 8-12th, 1975.*
- Berthelin J., Bonne G., and Wedraogo F.X., 1985. A major role for nitrification in the weathering of minerals of Brown acid forest soils. *Geomicrobiology Journal* **4**, 175-190.
- Berthelin J. and Leyval C., 1982. Ability of symbiotic and non-symbiotic rhizospheric microflora of maize (*Zea mays*) to weather micas and promote plant growth and plant nutrition. *Plant and Soil* **68**, 369-377.
- Berthelin J., Leyval C., and Toutain F., 1994. Les constituants du sol. Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. In: Bonneau, M. (Ed.), *Pédologie Tome 2, Constituants et Propriétés du Sol*, Masson, Paris, Milan, Barcelone.
- Bienfait H.F., Bino R.J., Blik A.M.v.d., Duivenvoorden J.F., and Fontaine J.M., 1983. Characterization of ferric reducing activity in roots of Fe-deficient *Phaseolus vulgaris*. *Physiologia Plantarum* **59**, 196-202.
- Binkley D., 1995. The influence of Tree Species on Forest Soils : Processes and Patterns. In: Mead, D. J. and Cornforth, I. S. Eds.), *Proceedings of the Trees and Soil Workshop, Lincoln University 28 February - 2 March 1994*. Lincoln University Press, Canterbury.
- Binkley D. and Giardina C., 1998. Why do tree species affect soils ? The Warp and Woof of tree-soil interactions. *Biogeochemistry* **42**, 89-106.
- Binkley D. and Valentine D., 1991. Fifty-year biogeochemical effects of green ash, white pine, and Norway spruce in a replicated experiment. *Forest Ecology and Management* **40**, 13-25.
- Blaschke H., 1979. Leaching of water-soluble organic substances from coniferous needle litter. *Soil Biology & Biochemistry* **11**, 581-584.
- Bloomfield C., 1953. The mobilization of iron and aluminium by Scots pine needles. *Journal of soil Science* **4**, 5-16.

- Bolstad P.V. and Gower S.T., 1990. Estimation of leaf area index in fourteen southern Wisconsin forest stands using a portable radiometer. *Tree Physiology* **7**, 115-124.
- Bonneau M., Brethes, A., Lelong, F., Lévy, G., Nys, C., Souchier, B., 1979. Effets de boisements résineux purs sur l'évolution de la fertilité du sol. *revue forestière française* **XXXI**, 198-207.
- Bonneau M., Dambrine E., Nys C., and Ranger J., 1987. L'acidification des sols. *Bulletin d'écologie* **18**, 127-136.
- Bonneau M., 1983. Rapport final P.I.R.E.N. Conséquences de la monoculture des résineux et alternatives possibles. *Rapport C.N.R.S.*, 67p.
- Bonneau M., 1988. Le diagnostic foliaire. *Revue forestière française* **40**, 19-26.
- Bonneau M., Belkacem S., Nys C., Ranger J., Gelhaye D., Lefevre Y., and Humbert D., 2000. Évolution d'un sol forestier acide des Vosges sur une période de 10 ans., (Observatoire de la Qualité des Sols du Donon). *Etud. Gest. Sols*, 7, 2 : 99-118.
- Bonnevies-Svendsen C. and Gjems O., 1956. Amount and chemical composition of the litter from larch, beech, Norway spruce and Scots pine stands and its effect on the soil. *Det Norske Skoforsoksvesen*, 115-169.
- Bormann F.H. and Linkens G.E., 1979. *Pattern and process in a forested ecosystem.*, Berlin.
- Boudot, J.P., Merlet, D., Rouiller, J., and Maitat, O., 1994a. Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. *Science of the total environment*. 158, 237-252.
- Boudot, J.P., Maitat, O., Merlet, D., and Rouiller, J. Occurrence of non monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface water: consequence for the determination of mineral saturation indice. *Journal of hydrology* 177, 47-63.
- Boyle J.R. and Voigt G.K., 1973. Biological weathering of silicate materials. Implications for trees nutrition and soil genesis. *Plant and Soil* **38**, 191-201.
- Brahy V., 2000. Fonctionnement de sols forestiers acides dérivés de limon loessique au sein d'une toposéquence Luvisol-Cambisol, thèse de l'Université Catholique de Louvain La Neuve.
- Brahy, V., et Delvaux, B. 2001. Cation exchange resin and test vermiculite to study soil processes *in situ* in a toposequence of Luvisol and Cambisol on loess. *European Journal of Soil Science*, **52**, 397-408.
- Bréda N., 1999. L'indice foliaire des couverts forestiers: mesure, variabilité et rôle fonctionnel. *Revue forestière française* **LI**, 135-150.
- Breda N., Cochard H., Dreyer E., and Granier A., 1993. Field comparison of transpiration, stomatal conductance and vulnerability to cavitation of *Quercus petraea* and *Quercus robur* under water stress. *Annales des Sciences Forestieres* **50**, 571-582.
- Breemen N.v., Mulder J., and Driscoll C.T., 1983. Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil* **75**, 283-308.
- Breemen N.v., 1995. Nutrient cycling strategies. *Plant and Soil* **168-169**, 321-326.
- Brierley E.D.R., Wood M., and P.J.A. S., 2001. Influence of tree species and ground vegetation on nitrification in an acid forest soil. *Plant and Soil* **229**, 97-104.
- Brinmark E., 1989. Spatial variation in soil pH of beech forest in relation to buffering properties and soil depth. *Oikos* **54**, 165-177.
- Brown A.H.F. and Iles M.A., 1991. Water chemistry profiles under four tree species at Gisburn, NW England. *Forestry (Oxford)* **64**, 169-187.
- Brown J.C. and Ambler J.E., 1973. "Reductants" released by roots of Fe-deficient soybeans. *Agronomy Journal* **65**, 311-314.
- Bruckert S., 1970. Influence des composés organiques solubles sur la pédogénèse en milieu acide. I Etude de terrain. *Annales agronomiques* **21**, 721-757.

- Cacot E., Eisner N., Charnet F., Léon P., and Ranger J., 2006. *La récolte raisonnée des rémanents en forêt*.
- Caillière S.H., S., 1960. Relation entre la constitution cristallochimique des phyllites et leur température de deshydratation: application au cas des chlorites. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, **48**, 63-67.
- Callot G., Chamayou H., Maertens C., Salsac L., and Drouineau G., 1982. *Mieux comprendre les interactions sol-racines : incidences sur la nutrition minérale*.
- Cappellato R. and Peters N.E., 1995. Dry deposition and canopy leaching rates in deciduous and coniferous forests of the Georgia Piedmont: an assessment of a regression model. *Journal of Hydrology (Amsterdam)* **169**, 131-150.
- Calvaruso C., 2006. Quantification de l'effet des racines et des micro-organismes associés sur l'altération des minéraux de sols forestiers: observations en forêt et expérimentations., Thèse UHP Nancy 1.
- Canham C.D., Finzi A.C., Pacala S.W., and Burbank D.H., 1994. Causes and consequences of resource heterogeneity in forests: interspecific variation in light transmission by canopy trees. *Canadian Journal of Forest Research* **24**, 337-349.
- Carlisle V.W., 1973. Mineralogy of selected Florida Paleodults. *Soil Sci. Soc. Fla.* **33**, 136-139.
- Carrat H.G., 1967. Le massif granitique du Haut Folin, sa position au milieu des autres terrains cristallins du Morvan. Nature et distribution de l'uranium. *92e congrès Soc. Sav. t. II*, 357-268.
- Carrat H.G., 1969. Evolution de la granitisation et du volcanisme dans le Morvan. *Bulletin de la Société Géologique Française* **XI**, 574-587.
- Chaignon V., Bedin F., and Hinsinger P., 2002. Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. *Plant and Soil* **243**, 219-228.
- Chou L. and Wollast R., 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science* **285**, 963-993.
- Cinotti B., 1996. Evolution des surfaces boisées en France: Proposition de reconstruction depuis le début du XIXe siècle. *Revue forestière française* **XLVIII**, 547-562.
- Clegg S., Gobran G.R., and Guan X., 1997. Rhizosphere chemistry in an ammonium sulfate and water manipulated Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] forest. *Canadian Journal of Soil Science* **77**, 515-523.
- Cochet A., 1953. La série cristallophyllienne et les granites de la partie N. W. du Morvan. , Diplôme de Géologue pétrographe, Université de Clermont Ferrant.
- Cole D.W. and Rapp M., 1980. Elemental cycling in forest ecosystems. In: Reichle, D. E. (Ed.), *Dynamic properties of forest ecosystems.*, Cambridge Univ. Press.
- Colin-Belgrand M., Colin F., and Ranger J., 1993. Internal nutrient cycling in *Castanea sativa* wood: a dynamic study of a stand chronosequence. II. Modelling the distribution of mineral nutrients. *Acta Oecologica* **14**, 747-769.
- Colin-Belgrand M., Dambrine E., Bienaime S., Nys C., and Turpault M.P., 2003. Influence of tree roots on nitrogen mineralization. *Scandinavian Journal of Forest Research* **18**, 260-268.
- Cornu S., Besnault A., and Bermond A., 2008. Soil podzolisation induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of Fe and Al. *European Journal of Soil Science* **59**, 222-232.
- Cosby B.J., Ferrier R.C., Jenkins A., and Wright R.F., 2001. Modelling the effect of acid deposition: refinements, adjustment and inclusions of nitrogen dynamics in the MAGIC model. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **5**, 499-517.

- Côté L., Brown S., Paré D., Fyles J., and Bauhaus J., 2000. Dynamics of carbon and nitrogen mineralization in relation to stand type, stand age and texture in the boreal mixedwood. *Soil Biol Biochem.*, 1079-1090.
- Cutini A., 1996. The influence of drought and thinning on leaf area index estimates from canopy transmittance method. *Annales des Sciences Forestieres* **53**, 595-603.
- Daubrée L., 1912. *Statistique et Atlas des forêts de France.* , Imprimerie National. Paris, Deux tomes.
- De Boer W. and Kowalchuk G., 2001. Nitrification in acid soils: micro-organisms and mechanisms. *Soil, Biology et Biochemistry* **33**, 853-866.
- De Monza J.P., 1991. *L'altlas des forêts de France.* de Monza (ed), Ligulé, Poitiers, France.
- Deharveng L., 1996. Soil Collembola diversity, endemism, and reforestation: a case study in the Pyrenees (France). *Conservation Biology* **10**, 74-84.
- Dejou J., 1966. Le massif granitique à 2 micas de la Pierre qui Vire (Yonne et Nièvre). Etude pétrographique de ses différent fasciés. *Annales agronomiques* **17**, 99-141.
- Dejou J., Guyot J., Robert M., and Pedro J., 1977. *Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées.* INRA.
- Dejou J., Guyot, J., Robert, M., Perdro, J., 1977. Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées. *INRA*, 464p.
- Demolon L.G., 1960. *Principe d'agronomie. I Dynamiquedu sol.* Dunod, Paris.
- Devlaeminck R., Schrijver A.d., and Hermy M., 2005. Variation in throughfall deposition across a deciduous beech (*Fagus sylvatica* L.) forest edge in Flanders. *Science of the Total Environment* **337**, 241-252.
- Dijkstra F.A., Breemen N.v., Jongmans A.G., Davies G.R., and Likens G.E., 2003. Calcium weathering in forested soils and the effect of different tree species. *Biogeochemistry* **62**.
- Dijkstra F.A. and Smits M.M., 2002. Tree Species Effects on Calcium Cycling : The Role of Calcium Uptake in Deep Soils. *Ecosystems* **5**, 385-398.
- Dixon J.B. and Jackson M.L., 1962. Properties of intergradient chlorite-expansible layer silicates of soils. *Soil Sc. Soc. Am. Proc* **26**, 258-362.
- Dixon J.B., 1989. *Kaolin and serpentine group minerals, SSSA Book Serie, Minerals in soil environments (2nd Edition)*, Madison, 635-674.
- Dommergues Y. and Mangenot F., 1970. *Ecologie microbienne du sol.*, Masson. Paris.
- Douglas, 1989. Vermiculites. *SSSA Book Serie, Minerals in soil environments (2nd Edition)*, Madison, 635-674.
- Drever J.I. and Zobrist J., 1992. Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3209-3216.
- Duchaufour P. and Bonneau M., 1959. Une nouvelle méthode de dosage du phosphore assimilable dans les sols forestiers. *Bulletin de l'AFES* **4**, 193-198.
- Duchaufour P. and Bonneau M., 1961. Evolution d'un sol de forêt feuillue 'terra fusca' provoquée par une plantation de Douglas '*Pseudotsuga menziesii*' d'une trentaine d'années. *Revue forestière française* **XIII**, 793-799.
- Dupraz C., Lelong F., and Bonneau M., 1986. Effects of pure conifer stands on the development of soil fertility: preliminary results from experimental catchment areas on Mont Lozere, Lozere department, France. *Annales des Sciences Forestieres* **43**, 147-164.
- Durand R., 1978. La pédogénèse en pays calcaire dans le nord est de la France., Thèse de l'université de Strasbourg.

- Elmer M., La France M., Förster G., and Roth M., 2004. Changes in the decomposer community when converting spruce monocultures to mixed spruce/beech stands. *Plant and Soil* **264**, 97-109.
- Ezzaim, 1997. Intérêt de la mesure du flux d'éléments issu de l'altération des minéraux des sols dans le calcul des bilans minéraux d'un écosystème forestier. *Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I*, 181p.
- Fahey T.J., Hill M.O., Stevens P.A., Hornung M., and Rowland P., 1991. Nutrient accumulation in vegetation following conventional whole-tree harvest of Sitka spruce plantations in North Wales. *Forestry* **64**, 271-288.
- Fahy O. and Gormally M., 1998. A comparison of plant and carabid beetle communities in an Irish oak woodland with a nearby conifer plantation and clearfelled site. *Forest Ecology and Management* **110**, 263-273.
- Fanning D.S., Keramidas V.Z., and El-Desoky M.A., 1989. Micas. In: Kissel, R. C. (Ed.), *Minerals in soil Environments*. Soil Science Society of America ed 2, Madison.
- Faurie G., 1977. Etude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. *Science du Sol* **4**, 207-218.
- Federer C.A., Hornbeck J.W., Tritton L.M., Martin C.W., Pierce R.S., and Smith C.T., 1989. Long-term depletion of calcium and other nutrients in eastern US forests. *Environmental Management* **13**, 593-601.
- Fichter J., 1997. Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par l'altération des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges), thèse de l'université de Nancy I.
- Fichter J., Dambrine E., Turpault M.P., and Ranger J., 1998. Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges Mountains, N-E France). *Water, Air, and Soil Pollution* **104**, 125-148.
- Flanagan P.W. and Cleve K.v., 1983. Nutrient cycling in relation to decomposition and organic-matter quality in taiga ecosystems. *Canadian Journal of Forest Research* **13**, 795-817.
- Gardenas A.I., 1998. Soil organic matter in European forest floors in relation to stand characteristics and environmental factors. *Scandinavian Journal of Forest Research* **13**, 274-283.
- Gijsman A.J., 1990. Nitrogen nutrition of Douglas-fir on strongly acid sandy soil. I- Growth, nutrient uptake and ionic balance. *Plant and Soil* **126**, 53-61.
- Glantz S.A., 2002. *Primer of biostatistics*. McGraw-Hill.
- Glatzel G., 1991. The impact of historic land use and modern forestry on nutrient relations of Central European forest ecosystems. *Fertilizer Research* **27**, 1-8.
- Gloaguen J.C. and Touffet J., 1982. Changes in the C/N ratio in foliage and during litter decomposition in a Mediterranean climate. Beech and some conifers. *Annales des Sciences Forestières* **39**, 219-230.
- Gobran G.R., Clegg S., and Courchesne F., 1998. Rhizospheric processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems. *Biogeochemistry* **42**, 107-120.
- Gobran G.R., Turpault M.P., and Courchesne F., 2005. Contribution of rhizospheric processes to mineral weathering in forest soils. In: Huang, P. M. and Gobran, G. R. (Eds.), *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*. Elsevier.
- Gower S.T. and Son Y., 1992. Differences in soil and leaf litterfall nitrogen dynamics for five forest plantations. *Soil Science Society of America Journal* **56**, 1959-1966.
- Graham R.C. and H.B. W., 1991. Morphologic development and clay redistribution in lysimeter soils under Chaparral and Pine. *Soil Sc. Soc. Am. J.* **55**, 1638-1646.

- Granier A., Breda N., Biron P., and Villette S., 1999. A lumped water balance model to evaluate duration and intensity of drought constraints in forest stands. *Ecological Modelling* **116**, 269-283.
- Gras F., 1975. Les sol très calcaire du Liban sud: évolution et mise en valeur., Thèse de l'université de Strasbourg.
- Guillet B. and Rouiller J., 1994. Propriétés physico-chimiques des sols. La granulométrie. In: Bonneau, M. and Souchier, B. Eds.), *Pédologie Tome 2, Constituants et Propriétés du Sol*. Masson, Paris, Milan, Barcelone.
- Kirkland et Hajek K.D.L.a., 1972. Formula derivation of Al-interlayered vermiculite in selected soil clays. *Soil science* **114**, 317-322.
- Hardy M., 1992. X-Ray diffraction measurement of the quartz content of clay and silt fractions in soils. *Clay Minerals* **27**, 47-55.
- Harmon M.E., Baker G.A., Spycher G., and Greene S.E., 1990. Leaf-litter decomposition in the Picea/Tsuga forests of Olympic National Park, Washington, USA. *Forest Ecology and Management* **31**, 55-66.
- Harris W.G., Iyengar, S.S., Zelany, L.W., Parker, J. C., Lietzke, D.A., Edmonds, W. J., 1980. Mineralogy of a chronosequence formed in New River alluvium. *Soil Sci. Soc. Am* **44**, 862-868.
- Hart S.C., Nason G.E., Myrold D.D., and Perry D.A., 1994. Dynamics of gross nitrogen transformations in an old-growth forest: the carbon connection. *Ecology* **75**, 880-891.
- Hashimoto H.C., Jackson M.L., 1960. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and Clay Minerals* **7**, 102-113.
- Hatton A., Ranger J., Robert M., Nys C., and Bonnaud P., 1987. Weathering of a mica introduced into four acidic forest soils. *Journal of Soil Science* **38**, 179-190.
- Haynes R.J., 1990. Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: A critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant and Soil* **126**, 247-264.
- Heinrichs H. and Mayer R., 1977. Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *Journal of Environmental Quality* **6**, 402-407.
- Herbillon A.J., 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In: Bonnaud, M. and Souchier, B. Eds.), *Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris.
- Hetier J.M. and Tardy Y., 1969. Présence de vermiculite-AL, montmorillonite-Al et chlorite-Al et leur répartition dans quelques sols des Vosges. *A.R. Acad. Sci. Paris* **268**, 259-261.
- Hinsinger P., 1998. The structure and function of the rhizosphere: mechanisms at the soil-root interface. *OCL - Oleagineux, Corps Gras, Lipides* **5**, 340-341.
- Hinsinger P., Dufey J.E., and Jaillard B., 1991. Biological weathering of micas in the rhizosphere as related to potassium absorption by plant roots, *Plant roots and their environment: proceedings of an ISRR-symposium, August 21-26, 1988, Uppsala, Sweden*.
- Hinsinger P. and Jaillard B., 1990. Simulating a macroscopic rhizosphere for measuring potassium depletion in the close vicinity of rape roots. *Symbiosis (Rehovot)* **9**, 77-81.
- Hinsinger P., Jaillard B., and Dufey J.E., 1992. Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Science Society of America Journal* **56**, 977-982.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C., and Jaillard B., 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant and Soil* **248**, 43-59.
- Hoffland E., 1992. Quantitative evaluation of the role of organic acid exudation in the mobilization of rock phosphate by rape. *Plant and Soil* **140**, 279-289.

- Homann P.S., Miegroet H.v., Cole D.W., and Wolfe G.V., 1992. Cation distribution, cycling, and removal from mineral soil in Douglas-fir and red alder forests. *Biogeochemistry* **16**, 121-150.
- Hornung M., Reynolds B., Stevens P.A., and Hughes S., 1990. Water quality changes from input to stream, *Acid waters in Wales*.
- Howard P.J.A. and Howard D.M., 1991. Inhibition of nitrification by aqueous extracts of tree leaf litters. *Revue d'écologie et de Biologie du Sol* **28**, 255-264.
- Huang W.H. and Keller W.D., 1971. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *American Mineralogist* **56**, 1082-1095.
- Hughes S., Norris D.A., Stevens B., Reynolds B., Williams T.G., and Woods C., 1994. Effects of forest age on surface drainage water and soil solution aluminium chemistry in stognopodzols in wales. *Water, Air, and Soil Pollution* **77**, 115-139.
- Islam A.K.M.E., Lotz, E.G., 1986. Quantitative mineralogie analysis of some Bangladesh soils with X-ray, ion exchange and selective dissolution techniques. *Clay Minerals* **21**, 31-42.
- Jackson M.L., 1956. *Soil chemical analysis advanced course.*, Madison, 1r. V.
- Jackson T.A. and Voigt G.K., 1971. Biochemical weathering of calcium-bearing minerals by rhizosphere micro-organisms, and its influence on calcium accumulation in trees. *Plant and Soil* **35**.
- Jaffrain J., 2006. Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide: observations et modélisation., Thèse de l'UHP Nancy I.
- Jaillard B. and Hinsinger P., 1993. Alimentation minérale des végétaux dans le sol. *Encyclopedie des techniques agricoles* **87 (fasc. 1210)**, 6-93
- Jamagne M., 1973. Contribution à l'étude pédogénétique des formations loessiques du nord est de la france, Université de Gembloux.
- Jamet R., Gulliet B., Robert M., Ranger J., and Veneau G., 1996. Study of current dynamics of soils from a podzol-oxisol sequence in Tahiti (French Polynesia) using the test-mineral technique. *Geoderma* **73**, 107-124.
- Jeanroy E., 1983. Diagnostics des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par des réactifs chimiques d'extraction et apport de la spectrométrie Mossbauer., Université de Nancy 1.
- Jepson W.B.a.R., J.B., 1992. Clay Minerals. In W.A. Deer, R.A. et al. (Editors). *The Rock-Forming minerals*. Longman Group (FE), Hong Kong pp 353-356.
- Johnson D.W., 1992. Base cation distribution and cycling. In: Johnson, D. W. and Lindberg, S. E. Eds.), *Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. A synthesis of the integrated forest study*. Springer-Verlag, New York.
- Jones D.L., Dennis P.G., Owen A.G., and Hees P.A.W.v., 2003. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil* **248**, 31-41.
- Jussy J.-H., Ranger J., Bienaimé S., and Dambrine E., 2004. Effects of a clear-cut on the in situ nitrogen mineralisation and the nitrogen cycle in a 67-year-old Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) plantation. *Annals of Forest Science* **61**, 397-308.
- Jussy J.H., Koerner W., Dambrine E., Dupouey J.L., and Benoit M., 2002. Influence of former agricultural land use on net nitrate production in forest soils. *European Journal of Soil Science* **53**, 367-374.
- Jussy J.H., 1998. Minéralisation de l'azote, nitrification et prélèvement radiculaire dans différents écosystèmes forestiers sur sols acides. Effets de l'essence, du stade de développement du peuplement et de l'usage ancien des sols., Thèse de l'UHP Nancy I.

- Kaiser K., Guggenberger G., and Zech W., 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* **74**, 281-303.
- Kalbitz K., Geyer W., and Geyer S., 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry* **47**, 219-238.
- Kalinowski B.G. and Schweda P., 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 367-385.
- Kalinowski B.E. and Schweda P., 2007. Rates and nonstoichiometry of vermiculite dissolution at 22°C. *Geoderma* **in press**.
- Karathanasis A.D., Hajek, B.J., 1983. Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: structural and thermodynamic considerations. *Soil Sci. Soc. Am* **47**, 158-163.
- Kawahigashi M., Sumida H., and Yamamoto K., 2003. Seasonal changes in organic compounds in soil solutions obtained from volcanic ash soils under different land uses. *Geoderma* **113**, 381-396.
- Kelly J.M. and Mays P.A., 1989. Root zone physical and chemical characteristics in southeastern spruce-fir stands. *Soil Science Society of America Journal* **53**, 1248-1255.
- Kessler J. and Chambraud A., 1986. La météo de la France. Tous les climats par localité. In: Lattès, J. (Ed.).
- Kiely P.V. J.M.L., 1964. Selective dissolution of micas from potassium feldspars by sodium pyrosulfate fusion of soils and sediments. *American Mineralogist* **49**, 1648-1659.
- Kirikae M., Shibata H., Tanaka Y., Sakuma T., and Hatano R., 2001. Significance of nitrification and vegetation uptake in proton budgets in forest surface soil. *Soil Science and Plant Nutrition* **47**, 253-264.
- Klinka K., Chen H.Y.H., Wang Q., and Montigny L.d., 1996. Forest canopies and their influence on understory vegetation in early-seral stands on West Vancouver Island. *Northwest Science* **70**, 193-200.
- Koerner W., Dupouey J.L., Dambrine E., and Benoit M., 1997. Influence of past land use on the vegetation and soils of present day forest in the Vosges mountains, France. *Journal of Ecology (Oxford)* **85**, 351-358.
- Kolka R.K., 1993. Cation release rates from weathering of five upper great lakes forest soils. *University of Minnesota*, 169p.
- Kolka R.K., Grigal D.F., and Nater E.A., 1996. Forest soil mineral weathering rates: use of multiple approaches. *Geoderma* **73**, 1-21.
- Komarneni S.J., M.L., Cole, D.R., 1985. Oxygen isotope changes during mica alteration. *Clays Clay mineral* **32**, 214-218.
- Krapfenbauer A. and Buchleitner H., 1981. Halzernte, biomassen und nahorststoffaustrag nahorst-offbilanz eines fichtenbestandes. *Centralblatt fur das gesante Forstwesen* **98A**, 193-222.
- Kretzschmar, R., Robarge, W.P., Amoozegar, A. et Vepraskas, M.J., 1997. Biotite alteration to halloysite and kaolinite in soil-saprolite profiles developed from mica schist and granite gneiss. *Geoderma* **75**, 155-170.
- Lameyre J. and Roques M., 1964. Sur la muscovitisation des granites de la Pierre qui Vire (Yonne Nièvre) et d'échassière (Allier). *C.R. Acad. Sci. Paris* **258**, 479-482.
- Lanson B., 1992. Application de la décomposition des diffractogrammes de rayons X à l'identification des minéraux argileux. *Compte-rendu du colloque rayon X* Siemens éditions, Paris, 2, 62-67.

- Lelong F., Dupraz C., Durand P., and Didon-Lescot J.F., 1990. Effects of vegetation type on the biogeochemistry of small catchments (Mont Lozere, France). *Journal of Hydrology (Amsterdam)* **116**, 125-145.
- Lelong F. and Souchier B., 1979. Weathering balances in soils. Methods, results, perspectives. *Science du Sol*, 267-279.
- Levrel G. and Ranger J., 2005. Effet des substitutions d'essences forestières et des amendements sur les propriétés physiques d'un Allocrisol. *Etude et gestion des sols* **13**, 71-88.
- Leyval C., 1988. Interactions bactéries-mycorhizes dans la rhizosphère du pin sylvestre et du hêtre: incidence sur l'exsudation racinaire et l'altération des minéraux., Thèse de l'UHP, Nancy I.
- Leyval C. and Berthelin J., 1991. Weathering of a mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine. *Soil Science Society of America Journal* **55**, 1009-1016.
- Liermann L.J., Kalinowski B.E., Brantley S.L., and Ferry J.G., 2000b. Role of bacterial siderophore in dissolution of Hornblende. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 587-602.
- Locke G.M.L., 1987. *Census of woodland trees 1979-1982.*, HMSO, London.
- Lossaint P., 1953. Influence de la composition des litières forestières sur leur vitesse de décomposition. *C.R. Acad. Sci. Paris* **236**, 522-524.
- Lundström U. and Öhman L.-O., 1990. Dissolution of feldspars in the presence of natural organic solutes. *Eur. J. Soil. Sci.* **41**, 359-368.
- Mac Keague J.A. and Schuppli P.A., 1982. Changes in concentration of iron and aluminium in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to horizon criteria. *Soil Science* **134**, 265-270.
- Madsen H.B. and Nornberg P., 1995. Mineralogy of four sandy soils developed under heather, oak, spruce and grass in the same fluvioglacial deposit in Denmark. *Geoderma* **64**, 233-256.
- Maes E., Vielvoye L., Stone W., and Delvaux B., 1999. Fixation of radiocaesium traces in a weathering sequence mica right arrow vermiculite right arrow hydroxy interlayered vermiculite. *European Journal of Soil Science* **50**, 107-115.
- Marques R., 1996. Dynamique du fonctionnement minérale d'une plantation de Daouglas (Pseudotsuga menziesii (Mirb.) Franco) dans les monts du Beaujolais (France). Thèse, Nancy 1.
- Marschner H., 1995. Mineral nutrition of higher plants, *Mineral nutrition of higher plants*.
- Martins J.C., Martins E.d.S., and Reatto A., 2004. Mica weathering review. *Documentos-Embrapa Cerrados* **123**, 48.
- Mathieu A., 1878. *Statistique Forestière*. Imprimerie nationale, Paris.
- Matzner E., 1988. Der stoffumsatz zweier waldkosysteme im Solling., Thèse de l'université de Gottingen.
- Matzner E. and Ulrich B., 1983. The turnover of protons by mineralization and ion uptake in a beech (Fagus silvatica) and a Norway spruce ecosystem, *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*.
- Maury A., 1867. Les forêts de la Gaule et de l'ancienne France. 473p.
- Meentemeyer V. and Berg B., 1986. Regional variation in rate of mass loss of Pinus sylvestris needle litter in Swedish pine forests as influenced by climate and litter quality. *Scandinavian Journal of Forest Research* **1**, 167-180.
- Mehra O.P. and Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* **7**, 317-327.

- Meunier A., 1977. Les mécanisme de l'altération des granites et le rôle des microsystemes. Etudes des arènes du massif granitique de parthenay (Deux Sèvres), Thèse de l'Université de Poitiers.
- Meunier A., 2003. Argiles. *collection géosciences, GB Science Publisher, contemporary Publishing International*, 427p.
- Meunier A., 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay minerals* **55**, 380-388.
- Mikola P., 1985. The effect of tree species on the biological properties of forest soil., National Swedish Environmental Protection Board, Rapport 3017, 26 p.
- Miller J.D., Anderson H.A., Cooper J.M., Ferrier R.C., and Stewart M., 1991. Evidence for enhanced atmospheric sulphate interception by Sitka spruce from evaluation of some Scottish catchment study data. *Science of the Total Environment* **103**, 37-46.
- Morris L.A. and Miller R.E., 1994. Evidence for long-term productivity change as provided by field trials. In: Cole, W. J. and Comerford, N. B. Eds.), *Impacts of harvesting on long-term site productivity*. Chapman et Hall, London.
- Mortland M.M., Lawton K., and Uehara G., 1956. Alteration of biotite to vermiculite by plant growth. *Soil Science* **82**, 477-481.
- Moukouri J., 2006. Effets des essences forestières sur la biodégradation des matières organiques: impact sur la dynamique et le cycle du carbone, de l'azote et des éléments minéraux., Thèse de l'UHP, Nancy I.
- Nihlgård B., 1969. The microclimate in a beech and spruce forest - a comparative study from Kongalund, Scania, Sweden. *Botanica Nositer* **122**, 333-352.
- Nihlgård B., 1971. Pedological influence of spruce planted on former beech forest soils in Scania, south Sweden. *Oikos* **22**, 302-314.
- Ningre F. and Doussot R., 1993. La ressource forestière française en chêne rouvre et pédonculé. Analyse et explication historique. *Annales des Sciences Forestières* **50**, 593-606.
- Noirfalise A. and Vanesse R., 1975. *Conséquences de la monoculture des conifères pour la conservation des sols et pour le bilan hydrologique*.
- Nordborg F. and Olsson S., 1999. Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of Norway spruce planted on former pasture land. *Plant and Soil* **207**, 219-229.
- Norden U., 1994. Influence of tree species on acidification and mineral pools in deciduous forest soils of south Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* **76**, 363-381.
- Northup R.R., Yu Z.S., Dahlgren R.A., and Vogt K.A., 1995. Polyphenol control of nitrogen release from pine litter. *Nature (London)* **377**, 227-229.
- Nye P.H., 1981. Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant and Soil* **61**, 7-26.
- Nykvist N., 1963. Leaching and decomposition of water-soluble organic substances from different types of leaf and needle litter. *Studia Forestalia Suecica* **3**, 1-31.
- Nys C., 1987. Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier. Conséquences des enrésinements, Nancy I.
- Nys C. and Howson G., 1985. The effect of tree species on the decomposition of cotton strips in forest sites in northern France. Cotton strip assay of cellulose decomposition in soil symposium Merlewood Research station., (U.K. oct 1985).
- Oelkers E.H., Schott J., and Devidal J.-L., 1994. The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicates dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2011-2024.

- Olsson B.A., Bengtsson J., and Lundkvist H., 1996. Effects of different forest harvest intensities on the pools of exchangeable cations in coniferous forest soils. *Forest Ecology and Management* **84**, 135-147.
- Oulehle F. and Hruska J., 2005. Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *Journal of Inorganic Biochemistry* **99**, 1822-1829.
- Ovington J.D., 1953. Study of the developpment of woodland conditions under different trees. Part I- Soil pH. *Journal of Ecology* **42**, 71-80.
- Ovington J.D., 1954. Study of the developpment of woodland conditions under different trees. Part II- The ground flora. *Journal of Ecology* **42**, 71-80.
- Ovington J.D. and Madgwick H.A.I., 1957. Afforestation and soil reaction. *Journal of soil Science* **8**, 141-149.
- Paces T., 1983. Rate constants of dissolution derived from the measurement of mass balance in hydrologic catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1855-1863.
- Pai C.W., Wang M.K., King H.B., Chiu C.Y., and Hwong J.-L., 2004. Hydroxy-interlayered minerals of forest soils in A-Li Mountain, Taiwan. *Geoderma* **123**, 245-255.
- Perakis S.S., Maguire D.A., Bullen T.D., Cromack K., Waring R.H., and Boyle J.R., 2006. Coupled nitrogen and calcium cycles in forests of the Oregon Coast Range. *Ecosystems* **9**, 63-74.
- Parfitt R.L., Scott N.A., Ross D.J., Salt G.J., and Tate K.R., 2003. Land-use change effects on soil C and N transformations in soils of high N status: comparisons under indigenous forest, pasture and pine plantation. *Biogeochemistry* **66**, 203-221.
- Paris F., Bonnaud P., Ranger J., and Lapeyrie F., 1995. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. I. Effect of K⁺ and Mg²⁺ deficiency on phyllosilicate evolution. *Plant and Soil* **177**, 191-201.
- Pasak V., 1960. Effect of tree species composition on air and soil temperature in stands. *Akad. Zemed. Ved* **6**, 603-614.
- Pédro G., 1993. Argiles des altérations et des sols., "Sédimentologie et Géochimie de la Surface". à la mémoire de Georges Millot.
- Perala D.A. and Alban D.H., 1982. Biomass, nutrient distribution and litterfall in *Populus*, *Pinus* and *Picea* stands on two different soils in Minnesota. *Plant and Soil* **64**, 177-192.
- Persson T., Rudebeck A., Jussy J.H., Colin-Belgrand M., Priemé A., Dambrine E., Karlsson P.S., and Sjöberg R.M., 2000. Soil nitrogen turnover-mineralization, nitrification, and denitrification in European forest soils. In: Schulze, E. (Ed.), *Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems.*, Berlin.
- Pigott C.D., 1990. The influence of evergreen coniferous nurse-crops on the field layer in two woodland communities. *Journal of Applied Ecology* **27**, 448-459.
- Ponge J.F., Vannier G., Arpin P., and David J.F., 1986. Caractérisation des humus et des litières par le faune du sol. Intérêt sylvicole. *Revue Forestière Française* **38**, 509-516.
- Post J.L.a.P., C.C., 1972. The chlorites series of Flagstaff Hill area, California: a preliminary investigation. *Clay Minerals* **20**, 67-77.
- Priha O. and Smolander A., 1997. Microbial biomass and activity in soil and litter under *Pinus sylvestris*, *Picea abies* and *Betula pendula* at originally similar field afforestation sites. *Biology and Fertility of Soils* **24**, 45-51.
- Ranger J., Gérard F., Lindemann M., Gelhaye D., and Gelhaye L., 2003. Dynamics of litterfall in a chronosequence of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco) stands in the Beaujolais mounts (France). *Ann. For. Sci.* **sous presse**.

- Ranger J., Marques R., Colin-Belgrand M., and Flammang N., 1995. The dynamics of biomass and nutrient accumulation in a Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco) stand studied using a chronosequence approach. *Forest Ecology and Management* **72**, 167-183.
- Ranger J., Robert M., Bonnaud P., and Nys C., 1990. Les minéraux-test, une approche expérimentale in situ de l'altération biologique et du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Effets des types de sols et des essences feuillues et résineuses. *Ann. Sci. For.* **47**, 529-550.
- Ranger J. and Turpault M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic-tool for the sustainability of forest management. *Forest Ecology and Management* **122**, 7-16.
- Ranger J., Andreux F., Bienaimé S., Bonnaud P., Boudot J.P., Chaussod R., Colin-Belgrand M., Ezzaïm A., François M., Gelhaye D., Gelhaye L., Gerard F., Goedert O., Jussy J.H., Lévêque J., Marques R., Picard J.F., Pollier B., Roux F., Turpault M.P., Villette S., and Zeller B., 2003. Impact de la récolte et de la régénération des peuplements sur la fertilité des sols forestiers., Programme GESSOL, MATE, Colloque des 15 et 16 Mars 2001 Ministère de l'Environnement. (15 & 16 Mars 2001; Paris, France). Rapport final contrat INRA-DGAD 99114. Nancy : INRA Champenoux, Biogéochimie des Ecosystèmes forestiers : 88 p.
- Ranger J. and Bonneau M., 1984. Effets prévisibles de l'intensification de la production et des récoltes sur la fertilité des sols de forêt. I. Le cycle biologique en forêt. *Revue forestière française* **XXXVI**, **2**, 93-112.
- Ranger J., Dambrine E., Robert M., Righi D., and Felix C., 1991. Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite and resins placed within soil horizons. *Geoderma* **48**, 335-350.
- Ranger J., Marques R., and Colin-Belgrand M., 1997. Nutrient dynamics during the development of a Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) stand. *Acta Oecologica* **18**, 73-90.
- Ranger J. and Nys C., 1994. The effect of spruce (*Picea abies* Karst) on soil development: an analytical and experimental approach. *European Journal of Soil Science* **45**, 193-204.
- Ranger J., Robert M., Berthelin J., and Nys C., 1986. Use of the mineral test method for studying the contemporary development of forest soils. *Science du Sol*, 183-199.
- Raulund-Rasmussen K. and Vejre H., 1995. Effect of tree species and soil properties on nutrient immobilization in the forest floor. *Plant and Soil* **168-169**, 345-352.
- Ravichandran M., Aiken G.R., Reddy M.M., and Ryan J.N., 1998. Enhanced Dissolution of Cinnabar (Mercuride Sulphide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades. *Environmental Science & Technology* **32**, 3305-3311.
- Razzaghe M.H., 1976. Contribution à l'étude expérimentale des phénomènes d'altération en milieu organique acide, Thèse de l'université P. et M. Curie, Paris VI.
- Rehfuss K.E., 1981. Forest soils: development, properties, and utilization, *Waldboden: Entwicklung, Eigenschaften und Nutzung*.
- Reuss J.O. and Johnson D.W., 1986. *Acid deposition and the acidification of soils and waters*. Springer-Verlag, New York.
- Rice E.L. and Pancholy S.K., 1972. Inhibition of nitrification by climax ecosystems. *American Journal of Botany* **59**, 1033-1040.
- Rich C.I., 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay minerals* **16**, 15-30.
- Rich C.I. S.S.O., 1955. Chemical and clay mineral properties of a red-yellow podzolic soil derived from muscovite schiste. *soil Sci. Soc. Am* **19**, 334-339.

- Righi D. M.A., 1991. Characterization and genetic interpretation of clays in acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granitic saprolite. *Clays Clay Minerals* **29**, 519-530.
- Robert M., 1977. Quelques exemples d'utilisation de l'analyse thermique en minéralogie. *CNRS, SETAR*, 14p.
- Robert M., Hardy, M., Elsass, F., 1991. Crystallochemistry, properties and organization of soil clays derived from major dedimentary rocks in France. *Clay Minerals* **26**, 409-420.
- Robert M., Razzaghe-Karimi M.H., M.A. V.-H., and G. V., 1979. Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Science du Sol. Bulletin de l'Association Française de l'Etude des Sols* **2-3**, 154-174.
- Robert M.P., G., 1972. Etablissement d'un schema de l'évolution expérimentale des micas trioctaédriques en fonction des conditions du milieu (pH concentration). *Proc. Int. Clay Conf. Madrid*, 433-447.
- Robert M., Razzaghe M., Vicente M.A., and Veneau G., 1979. Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Science du sol* **2**, 153-174.
- Rothe A. and Binkley D., 2001. Nutritional interactions in mixed species forests : a synthesis. *Canadian Journal of Forest Research* **31**, 1855-1870.
- Rouatt J.W., Peterson E.A., Katznelson H., and Henderson V.E., 1963. Microorganisms in the root zone in relation to temperature. *Can. J. Microbiol.* **9**, 227-236.
- Rovira A.D., 1965. Interaction between plant roots and soil microorganisms. *Ann. Rev. Microb.* **19**, 141-266.
- Rufyikiri G., Nootens D., Dufey J.E., and Delvaux B., 2004. Mobilization of aluminium and magnesium by roots of banana (*Musa* sp) from kaolinite and smectite clay minerals. *appl. geochem.* **19**, 633-643.
- Sadio S., 1982. Altération expérimentale de phyllosilicates-tests sous végétations forestières acidifiantes., Thèse de l'UHP, Nancy I.
- Saetre P., 1998. Decomposition, microbial community structure, and earthworm effects along a birch-spruce soil gradient. *Ecology* **79**, 834-846.
- Sawhney B.L., 1989. Interstratification in layer silicates, *Minerals in Soil Environments*, SSSA Book Series, no. 1.
- Schottelndreier M. and Falkengren-Grerup U., 1999. Plant induced alteration in the rhizosphere and the utilisation of soil heterogeneity. *Plant and Soil* **209**, 297-309.
- Schwertmann U., 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammonium-oxalatlosung. *Z. Pflanzenernahr* **105**, 194-202.
- Scott A. D. S.S.J., 1966. Susceptibility of interlayer potassium in mica to exchange with sodium. *Clays Clay Mineral Fourteenth Nat. Conf.*, 69-81.
- Seguin V., Courchesne F., Gagnon C., Martin R.R., Naftel S.J., and Skinnr W., 2005. Mineral Weathering of forested soil. In: Huang, P. M. and Gobran, G. R. Eds.), *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*. Elsevier.
- Skeffington R.A., 1983. Soil properties under three species of tree in southern England in relation to acid deposition in throughfall, *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*.
- Smith N.J., 1993. Estimating leaf area index and light extinction coefficients in stands of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Canadian Journal of Forest Research* **23**, 317-321.
- Smolander A. and Kitunen V., 2002. Soil microbial activities and characteristics of dissolved organic C and N in relation to tree species. *Soil Biology and Biochemistry* **34**, 651-660.

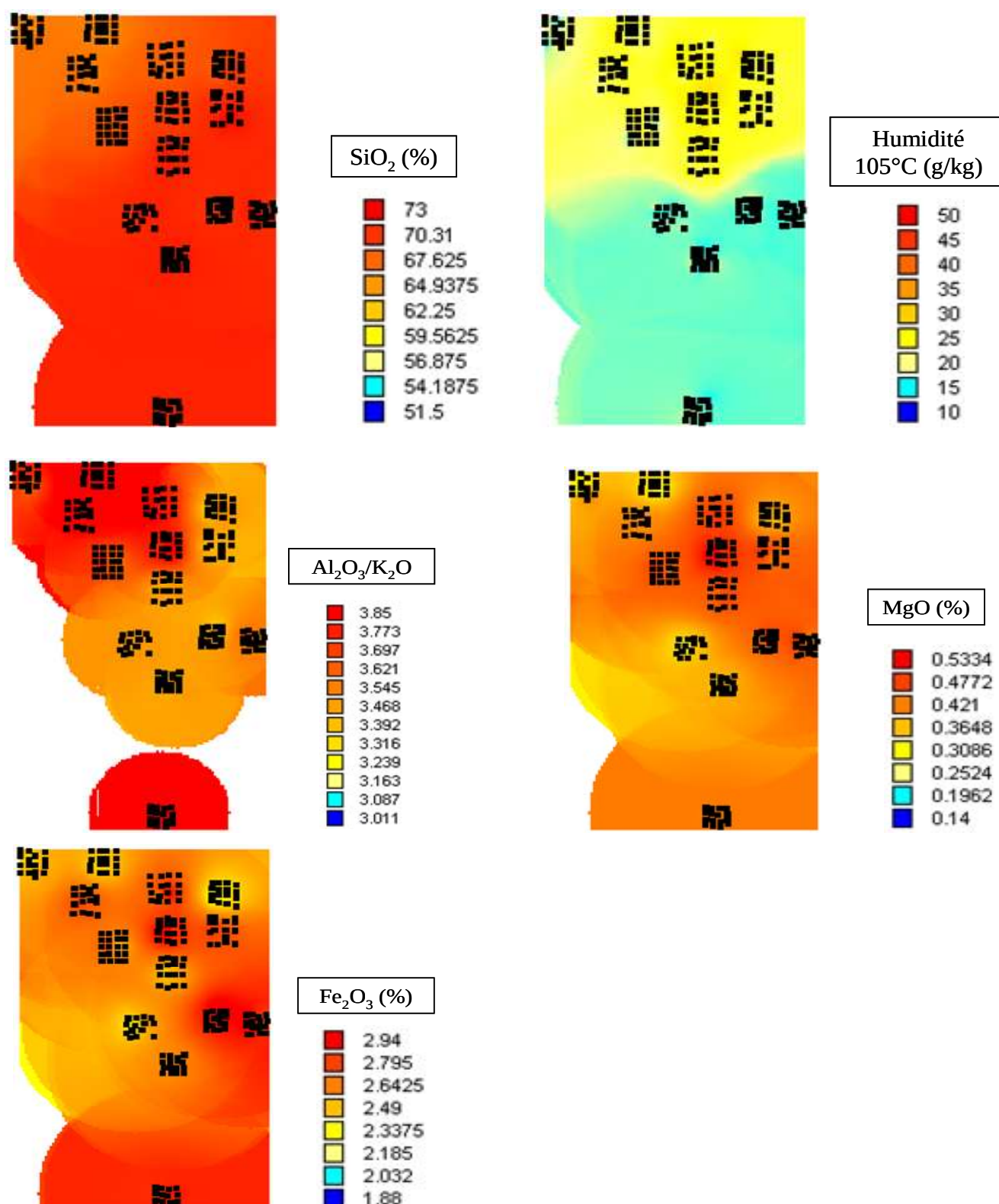
- Sohet K., Herbauts J., and Gruber W., 1988. Changes caused by Norway spruce in an ochreous brown earth, assessed by the isoquartz method. *Journal of Soil Science, UK* **39**, 549-561.
- Son Y. and Gower S.T., 1992. Nitrogen and phosphorus distribution for five plantation species in southwestern Wisconsin. *Forest Ecology and Management* **53**, 175-193.
- Son Y. and Lee I.K., 1997. Soil nitrogen mineralization in adjacent stands of larch, pine and oak in central Korea. *Annales des Sciences Forestières* **54**, 1-8.
- Ste-Marie C. and Pare D., 1999. Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology & Biochemistry* **31**, 1579-1589.
- Souchier B., 1984. Podzolization under temperate and montane climates, *Livre Jubilaire du Cinquantenaire, AFES, 1934-1984*.
- Spyridakis D.C., Chester G., and Wildes S.A., 1967. Kaolinisation of biotite as a result of coniferous and deciduous seedling. *soil Sc. Soc. Am.* **31**, 203-210.
- Sverdrup H. and Warfvinge P., 1990. The role of weathering and forestry in determining the acidity of lakes in Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* **52**, 71-78.
- Sverdrup H. and Warfvinge P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Biochemistry* **8**, 273-283.
- Swoboda-Colberg N.G. and Drever J.I., 1992. Mineral dissolution rates: A comparison of laboratory and field studies. In: Kharaka, Y. K. and Maest, A. S. Eds.), *Water-Rock Interaction*, Balkema, Rotterdam.
- Tamm O., 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. *Medd. Statens Skogsförsökanst* **19**, 385-404.
- Tamura T., 1958. Identification of clay minerals from acid soils. *Journal of Soil Science* **9**, 141-147.
- Tan K.H.a.H., B.F., 1977. thermal analysis of soils. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Editors) *Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. America, Madison*, 865-884.
- Tardy Y., Gac, J.Y., 1969. Minéraux argileux et vermiculites Al dans quelques sols et arènes des Vosges. Hypothèse sur la néoformation des minéraux à 14 A. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine* **21**, 285-304.
- Tice K.R., Graham R.C., and Wood H.B., 1996. Transformations of 2:1 phyllosilicates in 41-year-old soils under oak and pine. *Geoderma* **70**, 49-62.
- Till R., Spears, D.A., 1969. The determination of quartz in sedimentary rocks using an X-ray diffraction method. *Clays and Clay Minerals* **17**, 323-327.
- Toutain F., 1974. Etude de l'humification dans les hêtraies acidiphiles., Thèse de l'UHP, Nancy I.
- Turner D.P. and Franz E.H., 1985. The influence of western hemlock and western redcedar on microbial numbers, nitrogen mineralization, and nitrification. *Plant and Soil* **88**, 259-267.
- Turpault M.-P. B.P., Fichter J., Ranger J., Dambrine E., 1996. Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soil (Vosges mountains, France). *European Journal of Soil Science* **47**, 545-556.
- Turpault M.-P. and Trotignon L., 1994. The dissolution of biotite single crystal in dilute HNO₃ at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2761-2775.
- Tyler G., 1992. Tree species affinity of decomposer and ectomycorrhizal macrofungi in beech (*Fagus sylvatica* L.), oak (*Quercus robur* L.) and hornbeam (*Carpinus betulus* L.) forests. *Forest Ecology and Management* **47**, 269-284.

- Ulrich E., Lanier M., and Croise L., 2007. The development of acidity and of concentrations of sulfur and nitrogen in precipitation analysed by the RenecoFor network (1993 to 2005 period). *RenDez-Vous Techniques*, 3-8.
- Vannière B., 1984. *Tables de production pour les forêts françaises*. ENGREF, Nancy.
- Van Rompaey K.v., Ranst E.v., Verdoodt A., and Coninck F.d., 2007. Use of the test-mineral technique to distinguish simple acidolysis from acido-complexolysis in a Podzol profile. *Geoderma* **137**, 293-299.
- Vanseren J.P., 1975. Etude comparative du micro-climat dans une hêtraie, une pessière et une prairie. *Bulletin de la Société Royale de Botanique de Belgique*. **108**, 243-259.
- Velbel M.A., 1993. Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology* **105**, 89-99.
- Vialette Y., 1962. Contribution à l'étude géochronologique par la méthode au Sr des principaux massifs de granites et de migmatites du massif central français. *Ann Fac. Sc. de Clermont Ferrand* **6**, 88.
- Vialette Y., 1965. Granitisation hercynienne dans le massif central français. *Sc. de la Terre*, 369-382.
- Vries W.d., Kragt J.F., and Breeuwsma A., 1987. Using soil maps to predict nitrate leaching with a regional transport model. *Verslagen en Mededelingen, Commissie voor Hydrologisch Onderzoek TNO*, 491-498.
- Wedraogo F.X., Belgé G., and Berthelin J., 1993. Seasonal nitrification measurements with different species of forest litter applied to granite-sand-filled lysimeters in the field. *Biology and Fertility of Soils* **15**, 28-34.
- White A.F., 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In: Whites, A. F. and Brantley, S. L. Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicates Minerals*, Mineralogical Society of America.
- White A.F. and Brantley S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals : why do weathering rates differ in the laboratory and field?
- Wickman T., 1996. *Weathering Assessment and Nutrient Availability in Coniferous Forest*, Royal Institute of technology, Stockholm.
- Wilke B.M. and Schwertmann U., 1977. Gibbsite and Halloysite decomposition in strongly acid podzolic soils developed from granitic saprolite of the Bayerischen Wald. *Geoderma* **19**, 51-61.
- Williams B.L., Cooper J.M., and Pyatt D.G., 1978. Effects of afforestation with *Pinus contorta* on nutrient content, acidity and exchangeable cations in peat. *Forestry* **51**, 29-35.
- Wilson D.M. and Grigal D.F., 1995. Effects of pine plantations and adjacent deciduous forests on soil calcium. *Soil Science Society of America Journal* **59**, 1755-1761.
- Wilson M.J. and Nadeau P.H., 1985. Interstratified clay minerals and weathering processes. In: Drever, J. I. (Ed.), *The chemistry of weathering*. Reidel Publishing Company, Dordrecht Boston Lancaster.
- Wiseman C.L.S. and Püttmann W., 2005. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. *European Journal of Soil Science* **56**, 65-76.
- Yanai R.D., 1998. The effect of whole-tree harvest on phosphorus cycling in the northern hardwood forest. *Forest Ecology and Management* **104**, 281-295.
- Youssef R.A. and Chino M., 1987. Studies on the behavior of nutrients in the rhizosphere. I: establishment of a new rhizobox system to study nutrient status in the rhizosphere. *Journal of Plant Nutrition* **10**, 1185-1195.
- Zaccheo P., Crippa L., and Pasta V.d.M., 2006. Ammonium nutrition as a strategy for cadmium mobilisation in the rhizosphere of sunflower. *Plant and Soil* **283**, 43-56.

- Zelazny, L.W., 1975. Clay mineralogy of selected paleodults from the lower Coastal Plain. *Agronomy abstracts*, Calhoun, **ASA, Madison, WI**, p180.
- Zeller B., Recous S., Kunze M., Moukoudi J., Colin-Belgrand M., Bienaime S., Ranger J., and Dambrine E., 2007. Influence of tree species on gross and net N transformations in forest soils. *Annals of Forest Science* **64**, 151-158.
- Zinke P.J., 1962. The pattern of influence of individual forest trees on soil properties. *Ecology* **43**, 130-133.
- Zou J. and Cates R.G., 1997. Effects of terpenes and phenolic and flavonoid glycosides from Douglas fir on Western spruce budworm larval growth, pupal weight, and adult weight. *Journal of Chemical Ecology* **23**, 2313-2326.

Annexes

ANNEXE 1



Cartographie des éléments totaux de la terre fine et de l'humidité à 105°C sur les 2 blocs du site expérimental au niveau 55-70 cm (les carrés noirs représentent les arbres de chaque peuplement).

ANNEXE 2

Limites de détermination et incertitudes

(février 2005)

Nouveaux instruments

Dosage des éléments traces

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm		>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	<15%	**		1,00	Mo		<5%	<10%	**		0,60
Ba	<8%	<15%	**			3,00	Nb			<5%	<15%	**	0,07
Be	<5%	<10%	<15%	**		0,60	Nd			<5%	<10%	<20%	0,05
Bi			<5%	<15%	**	0,15	Ni	<10%	**				4,00
Cd		<5%	<15%	**		0,40	Pb		<5%	<15%	**		1,20
Ce		<5%	<10%	**		0,09	Pr		<5%	<10%	<15%	**	0,02
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,20	Rb	<5%	<10%	<15%	**		0,50
Cr	<5%	<15%	**			5,00	Sb		<5%	<10%	**		0,20
Cs	<5%		<10%	**		0,10	Sm			<5%	<10%	**	0,01
Cu	<10%	<15%	**			3,00	Sn		<5%	<10%	**		0,30
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01	Sr	<6%	<15%	**			1,50
Er			<10%	<15%	**	0,01	Ta			<6%	<10%	**	0,01
Eu				<5%	<10%	0,01	Tb				<5%	10%	0,01
Ga		<5%	<8%	**		0,10	Th		<5%	<10%	<15%	**	0,01
Gd				<5%	<10%	0,01	Tm			<5%	<10%	**	0,005
Ge		<5%	<10%	<15%	**	0,05	U				<8%	**	0,01
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,03	V	<8%	<10%	**			1,50
Ho		<5%	<10%	<15%	**	0,01	W	<8%	<10%	<15%	**		0,20
In			<5%	<20%	**	0,05	Y		<5%	<10%	<15%	**	0,15
La				<8%	<15%	0,10	Yb			<5%	<10%	**	0,005
Lu				<5%	<10%	0,005	Zn	<5%	<10%	**			8,00
							Zr	<8%	<15%	**			1,50

Dosage des éléments majeurs

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO ₂	<1%				<10%	**			0,05
Al ₂ O ₃	<1%			<10%			**		0,015
Fe ₂ O ₃			<2%		<5%	<15%	**		0,04
MnO			<2%				<15%	**	0,001
MgO			<2%			<10%	**		0,01
CaO		<2%		<5%	<10%	**			0,02
Na ₂ O		<2%			<15%	**			0,07
K ₂ O		<2%			<15%	**			0,05
TiO ₂			<5%			<10%		**	0,005
P ₂ O ₅			<5%		<10%	<20%	**		0,015

* La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 50 mesures de blancs de préparation.

NOTE :

** L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué.

Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 4 mois (n = 100 par matériaux).

SARM

CRPG-CNRS : 15 rue Notre Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
Tél : 33 (0)3 83 59 42 41 ; Fax : 33 (0)3 83 51 17 98

Incertitudes et limites de détection des analyses totales.

ANNEXE 3

niveaux	K ech (kg ha)						Mg ech (kg ha)						Ca ech (kg ha)					
	Bloc1			Bloc 2			Bloc1			Bloc 2			Bloc1			Bloc 2		
	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test
1	E	30.3	a	E	46.7	a	S	5.2	a	E	9.6	a	S	6.9	a	E	10.9	a
	P	30.6	a	P	50.5	a	P	6.1	ab	P	10.9	ab	T	11.4	ab	D	21.6	ab
	S	34.6	ab	D	53.2	a	H	6.7	ab	H	11.8	ab	E	15.4	ab	P	25.6	abc
	H	35.9	ab	H	56.3	a	E	7.5	ab	D	12.1	ab	P	17.6	ab	T	31.8	bc
	T	41.2	ab	T	59.8	b	T	8.6	ab	T	13.6	b	H	26.3	bc	H	41.2	c
	D	43.0	ab				D	10.6	b				C	35.5	bc			
	C	46.0	b				C	10.7	b				D	47.2	c			
2	E	22.0	a	P	29.8	a	S	3.4	a	E	5.4	a	S	2.5	a	E	5.2	a
	P	23.2	ab	E	31.1	ab	P	4.1	ab	H	6.5	a	T	3.8	ab	D	6.2	ab
	S	25.6	ab	D	41.8	abc	E	4.6	ab	D	7.3	a	P	5.2	abc	T	8.6	ab
	H	26.6	ab	H	45.4	bc	T	4.8	ab	P	7.4	a	E	6.7	abc	P	8.7	ab
	T	28.7	b	T	47.9	c	H	5.0	ab	T	7.7	a	D	8.9	bc	H	11.1	b
	D	29.1	b				C	5.2	ab				H	9.5	c			
	C	38.6	c				D	6.1	b				C	10.0	c			
3	E	15.5	a	P	19.4	a	E	2.7	a	P	3.7	a	T	1.7	a	D	2.8	a
	H	18.5	ab	T	27.5	ab	S	2.9	a	D	4.0	a	S	2.2	a	P	4.3	ab
	P	19.4	ab	H	29.9	ab	H	3.0	a	E	4.2	a	E	3.8	a	T	5.1	ab
	T	20.7	ab	E	31.0	ab	C	3.1	a	T	4.4	a	H	4.8	a	E	5.7	ab
	S	21.6	b	D	35.5	b	T	3.2	a	H	4.7	a	C	5.1	a	H	6.7	b
	D	22.1	b				P	4.0	a				D	6.5	a			
	C	29.0	c				D	4.7	a				P	11.0	a			
4	E	15.5	a	T	48.2	a	E	2.7	a	E	6.8	a	T	1.7	a	P	5.6	a
	H	18.5	ab	P	49.2	a	S	2.9	a	P	7.1	a	S	2.2	a	D	8.2	a
	P	19.4	ab	H	60.1	ab	H	3.0	a	D	7.3	a	E	3.8	a	E	8.5	a
	T	20.7	ab	E	73.8	ab	C	3.1	a	T	7.8	a	H	4.8	a	T	9.6	a
	S	21.6	b	D	79.3	b	T	3.2	a	H	8.0	a	C	5.1	a	H	12.4	a
	D	22.1	b				P	4.0	a				D	6.5	a			
	C	29.0	c				D	4.7	a				P	11.0	a			
5	S	37.9	a	P	45.7	a	S	3.4	a	E	5.5	a	P	0.3	a	E	8.9	a
	H	39.4	ab	T	48.9	a	C	3.5	a	D	6.6	a	T	1.4	a	D	9.5	a
	T	41.5	ab	H	67.1	ab	P	3.5	a	H	7.1	a	D	1.5	a	P	9.5	a
	P	45.2	ab	E	68.8	ab	T	4.2	a	T	7.4	a	S	1.7	a	T	10.9	a
	D	56.3	ab	D	83.0	b	H	4.5	a	P	7.4	a	H	4.7	a	H	15.2	a
	E	67.0	bc				D	4.6	a				C	5.2	a			
	C	74.6	c				E	5.2	a				E	10.4	a			
6	S	40.0	a	T	50.7	a	C	2.1	a	P	5.1	a	S	1.3	a	D	6.8	a
	P	44.5	a	P	55.7	a	S	2.8	a	E	5.6	a	C	1.7	a	P	7.1	a
	T	48.0	a	E	77.0	b	H	3.4	a	D	6.1	a	H	2.6	a	E	9.6	a
	H	53.6	a	D	79.0	b	P	3.6	a	H	6.1	a	D	3.4	a	T	10.9	a
	D	57.6	a	H	84.8	b	E	4.3	a	T	6.8	a	T	6.4	a	H	13.7	a
	E	73.0	b				T	5.6	a				E	7.8	a			
	C	78.5	b				D	5.7	a				P	9.6	a			
7	S	41.3	a	T	53.0	a	C	2.0	a	D	4.8	a	S	0.8	a	D	3.1	a
	P	45.6	a	P	71.1	ab	S	2.3	a	P	5.4	a	D	0.9	a	P	7.7	a
	H	50.3	a	E	86.5	bc	T	4.0	a	H	6.2	a	C	1.6	a	H	10.4	a
	D	52.9	a	D	88.6	bc	D	4.3	a	T	6.6	a	T	1.9	a	T	11.5	a
	T	53.4	a	H	103.9	c	E	4.4	a	E	11.2	a	H	7.3	a	E	13.7	a
	E	81.9	b				P	4.7	a				E	8.5	a			
	C	82.8	b				H	5.0	a				P	8.5	a			

Stocks en éléments nutritifs échangeables en fonction des essences pour chaque niveau

ANNEXE 3 (suite)

niveaux	Carbone (kg ha)						Azote (kg ha)						Phosphore (kg ha)					
	Bloc1			Bloc 2			Bloc1			Bloc 2			Bloc1			Bloc 2		
	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test	sp	moy	test
1	S	16577	a	H	24244	a	S	824	a	H	1324	a	S	35	a	T	58	a
	H	18025	a	T	25723	a	E	952	ab	T	1392	a	H	40	ab	H	65	a
	E	18027	a	P	25975	a	T	990	ab	P	1420	a	T	40	ab	E	66	a
	P	18030	a	D	26841	a	P	993	ab	E	1464	a	P	50	bc	D	69	a
	T	18783	a	E	29522	b	H	1002	ab	D	1492	a	E	51	bc	P	78	a
	C	21300	a				D	1150	b				C	54	bc			
	D	21523	a				C	1172	b				D	63	c			
2	S	13209	a	P	17665	a	S	673	a	H	950	a	S	31	a	H	53	a
	T	13556	a	H	17931	a	T	697	ab	P	994	a	H	34	ab	E	60	a
	P	14264	a	T	18915	a	D	776	ab	T	1042	a	T	37	abc	T	61	a
	D	14287	a	D	20298	a	P	783	ab	E	1093	a	P	44	bcd	P	65	a
	E	14328	a	E	21714	a	E	792	ab	D	1146	a	C	44	cd	D	73	a
	H	14480	a				H	804	ab				D	49	d			
	C	15809	a				C	858	b				E	52	d			
3	E	10758	a	P	12057	a	E	581	a	T	666	a	H	32	a	T	46	a
	D	10863	a	T	12189	a	D	596	a	P	681	a	S	36	ab	P	47	ab
	H	11388	a	D	14286	ab	S	603	a	D	807	ab	T	39	abc	H	52	abc
	S	11754	a	H	15057	ab	T	606	a	H	842	ab	C	42	abc	D	61	bc
	T	11849	a	E	20070	b	H	629	a	E	978	b	E	43	abc	E	66	c
	P	13009	a				C	686	a				D	45	bc			
	C	13199	a				P	705	a				P	49	c			
4	E	10758	a	T	27557	a	E	581	a	T	1528	a	H	32	a	T	153	a
	D	10863	a	E	29526	a	D	596	a	E	1599	ab	S	36	ab	E	172	ab
	H	11388	a	D	29910	a	S	603	a	D	1715	ab	T	39	abc	P	181	ab
	S	11754	a	H	30761	a	T	606	a	H	1815	b	C	42	abc	H	185	ab
	T	11849	a	P	31152	a	H	629	a	P	1831	b	E	43	abc	D	211	b
	P	13009	a				C	686	a				D	45	bc			
	C	13199	a				P	705	a				P	49	c			
5	S	18089	a	H	18968	a	S	956	a	H	1245	a	H	124	a	T	206	a
	H	18719	a	P	20297	a	T	1086	ab	P	1282	a	S	156	ab	H	222	a
	E	19291	a	D	22051	a	H	1094	ab	D	1322	a	T	160	ab	D	227	a
	T	19393	a	T	22500	a	E	1192	ab	T	1334	a	C	190	bc	P	242	a
	C	21964	a	E	22703	a	C	1275	ab	E	1355	a	D	201	bc	E	260	a
	P	22495	a				D	1383	ab				E	206	bc			
	D	22822	a				P	1455	b				P	211	c			

Stocks de carbone, azote et phosphore par niveau et leur signification en fonction des essences.

ANNEXE 4

	Fe _{ech}			Mn _{ech}			Mg _{ech}			Ca _{ech}			Al _{ech}		
-2 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	0.096	0.003	b	1.4	0.27	b	16.7	3.0	b	7.1	1.1	ab	2.1	0.5	ab
hêtre	0.109	0.004	b	3.2	0.55	a	17.0	0.9	b	9.3	1.6	a	1.7	0.1	b
épicéa	0.173	0.030	a	1.6	0.08	b	23.6	2.2	a	5.0	0.6	b	2.3	0.2	a
Douglas	0.071	0.010	c	1.4	0.47	b	13.3	2.0	c	6.4	0.8	b	0.9	0.2	c

	Fe _{ech}			Mn _{ech}			Mg _{ech}			Ca _{ech}			Al _{ech}		
-5 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	0.11	0.005	b	0.9	0.24	a	9.9	0.3	b	5.8	2.0	a	1.2	0.1	b
hêtre	0.15	0.011	a	1.2	0.31	a	9.8	1.0	b	4.4	0.6	a	1.2	0.2	b
épicéa	0.14	0.007	a	1.3	0.13	a	13.7	1.2	a	4.8	0.6	a	1.6	0.1	a
Douglas	0.10	0.007	b	0.8	0.30	a	9.8	0.5	b	2.9	0.6	b	0.8	0.0	c

	Fe _{ech}			Mn _{ech}			Mg _{ech}			Ca _{ech}			Al _{ech}		
-20 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	0.10	0.010	b	0.6	0.06	b	8.2	0.6	a	2.8	0.3	a	0.8	0.1	a
hêtre	0.16	0.010	a	1.2	0.25	a	8.6	0.5	a	3.8	1.7	a	1.1	0.5	a
épicéa	0.06	0.003	c	0.5	0.57	b	8.5	3.6	a	2.5	1.1	a	0.6	0.2	a
Douglas	0.11	0.004	b	0.7	0.10	b	7.2	2.3	a	2.8	0.4	a	0.6	0.6	a

	Na _{ech}			H ⁺			Al _{tit}			Acidité			S			T		
-2 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	21.3	10.4	b	5.0	0.07	b	2.4	0.1	b	7.4	0.14	ab	46.6	7.0	b	54.0	6.7	b
hêtre	23.8	5.4	b	4.8	0.18	b	2.1	0.1	b	6.9	0.22	b	57.8	5.0	b	64.7	4.8	b
épicéa	22.3	13.5	b	4.9	0.12	b	2.7	0.1	a	7.6	0.14	a	52.6	12.1	b	60.2	11.7	b
Douglas	60.2	17.4	a	5.4	0.20	a	1.7	0.2	c	7.1	0.12	b	81.3	13.8	a	88.3	13.7	a

	Na _{ech}			H ⁺			Al _{tit}			Acidité			S			T		
-5 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	58.7	9.4	a	5.2	0.1	b	1.6	0.1	b	6.9	0.16	b	75.5	4.4	a	82.3	7.3	a
hêtre	73.3	16.0	a	5.6	0.2	a	1.6	0.2	b	7.3	0.12	b	89.0	14.5	a	96.3	14.1	a
épicéa	33.8	15.7	b	5.7	0.1	a	2.0	0.1	a	7.7	0.13	a	53.7	13.9	b	61.5	5.6	b
Douglas	77.8	4.2	a	5.8	0.1	a	1.5	0.0	b	7.3	0.11	b	91.4	10.5	a	98.6	3.4	a

	Na _{ech}			H ⁺			Al _{tit}			Acidité			S			T		
-20 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	100	8.6	a	5.0	0.1	b	1.3	0.3	a	6.3	0.2	a	111.9	8.0	a	118.2	7.8	a
hêtre	79.3	14.8	a	5.7	0.2	a	1.6	0.3	a	6.3	0.3	a	93.1	13.9	a	100.3	13.6	a
épicéa	97.5	7.8	a	5.1	0.2	b	1.4	0.3	a	6.5	0.2	a	109.1	9.1	a	115.6	3.0	a
Douglas	107	5.6	a	5.1	0.1	b	1.3	0.0	a	6.4	0.1	a	118.0	15.0	a	124.4	8.0	a

Eléments échangeables, acidité d'échange, saturation et CEC (cmolc kg⁻¹) des vermiculites test incubées sous les différents peuplements aux trois profondeurs.(es : erreur standard)

ANNEXE 4 (suite)

-2 cm	Fe _o			Si _o			Mg _o			Al _o		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	24.4	2.5	b	7.4	1.8	b	252.3	21.9	b	107.7	13.4	b
hêtre	23.3	0.6	b	7.2	0.3	b	225.7	6.4	b	95.9	3.4	b
épicéa	31.6	2.8	a	10.7	1.1	a	385.7	15.9	a	134.7	11.3	a
Douglas	21.3	1.5	b	7.8	0.4	b	217.2	17.0	b	99.0	5.0	b

-5 cm	Fe _o			Si _o			Mg _o			Al _o		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	24.1	1.4	a	5.9	0.4	b	178.2	7.8	b	93.9	8.2	a
hêtre	21.4	1.0	a	6.1	0.4	b	181.5	16.1	b	84.5	6.4	a
épicéa	23.6	2.2	a	7.6	0.8	a	226.7	21.7	a	93.5	7.8	a
Douglas	19.4	0.2	b	7.4	0.3	a	184.1	7.6	b	98.4	4.0	a

-20 cm	Fe _o			Si _o			Mg _o			Al _o		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	15.6	2.0	b	5.0	0.2	a	148.7	11.1	a	83.4	3.6	a
hêtre	21.0	1.2	a	6.7	0.4	b	179.0	8.3	a	91.2	6.3	a
épicéa	20.5	1.4	a	6.6	0.2	b	176.7	15.9	a	82.8	5.1	a
Douglas	17.2	1.1	b	6.4	0.2	b	143.3	2.4	a	74.9	2.9	a

-2 cm	Fe _o -Fe _{ech}			Mg _o -Mg _{ech}			Al _o -Al _{ech}		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	22.7	2.5	b	49.9	8.8	b	89.2	9.7	b
hêtre	21.4	0.6	b	19.5	5.5	c	80.6	3.8	b
épicéa	28.5	2.7	a	99.5	17.9	a	114.2	8.5	a
Douglas	20.0	1.7	b	56.1	8.6	b	90.9	4.8	b

-5 cm	Fe _o -Fe _{ech}			Mg _o -Mg _{ech}			Al _o -Al _{ech}		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	22.1	1.4	a	57.6	9.5	a	83.5	8.6	a
hêtre	18.7	0.8	ab	62.3	8.2	a	73.3	5.9	a
épicéa	21.0	1.1	a	60.0	1.4	a	79.0	4.5	a
Douglas	17.6	0.3	b	64.6	5.4	a	91.1	10.8	a

-20 cm	Fe _o -Fe _{ech}			Mg _o -Mg _{ech}			Al _o -Al _{ech}		
	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	13.8	1.8	b	48.6	8.3	b	76.2	3.4	a
hêtre	18.1	1.2	a	74.5	5.0	a	81.2	6.2	a
épicéa	19.5	2.8	a	73.0	8.3	a	77.7	10.5	a
Douglas	15.2	1.2	b	55.4	1.2	b	69.2	9.1	a

Eléments extraits par le traitement tamm (oxalate) des vermiculites test incubées sous les différents peuplements aux trois profondeurs (mg/100g). (es : erreur standard)

ANNEXE 4 (suite)

	Fe_c			Si_c			Mg_c			Al_c		
-2 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	44.5	3.0	a	253.5	28.5	c	532.6	54.3	b	351.1	8.9	b
hêtre	41.2	0.9	b	385.5	17.1	a	539.9	15.2	b	345.7	11.3	b
épicéa	46.8	2.7	a	322.3	19.3	b	619.1	56.2	a	384.2	26.4	a
Douglas	30.5	1.9	c	267.1	18.0	c	394.9	47.8	c	256.4	27.0	c

	Fe_c			Si_c			Mg_c			Al_c		
-5 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	40.8	3.5	a	197.5	7.6	c	391.1	17.2	ab	257.8	13.6	b
hêtre	36.9	4.6	a	233.8	13.1	ab	321.3	40.8	c	245.0	41.9	b
épicéa	38.1	3.8	a	262.1	11.9	a	441.7	48.3	a	333.6	47.3	a
Douglas	25.8	1.0	b	282.5	11.8	a	339.4	7.8	c	231.0	8.5	b

	Fe_c			Si_c			Mg_c			Al_c		
-20 cm	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test	moy	es	test
TsF	27.8	3.2	a	335.4	25.2	a	288.8	17.2	a	172.9	18.4	a
hêtre	32.7	2.2	a	247.6	15.2	b	294.4	36.9	a	223.3	43.5	a
épicéa	28.2	2.2	a	235.0	8.2	b	283.5	42.7	a	192.7	30.0	a
Douglas	19.2	0.8	b	214.6	12.3	c	227.6	11.3	a	156.6	23.4	a

Eléments extraits par le traitement tamura (tricitrate) des vermiculites test incubées sous les différents peuplements aux trois profondeurs (mg/100g). (es : erreur standard)

Résumé

L'objectif de ce travail était de mesurer en milieu tempéré l'effet de différentes essences forestières sur un sol acide et sur sa minéralogie. Le milieu a été caractérisé de manière approfondie par une étude minéralogique quantitative et chimique de la roche mère et d'un profil de sol sous le peuplement natif. Cette étude a été réalisée sur le site expérimental de Breuil (Morvan) mis en place en 1976. Le dispositif comporte 2 blocs. Les essences étudiées sont : la forêt native constituée par un Taillis-sous-Futaie (TsF) feuillu, le chêne, le hêtre, l'épicéa commun, le Douglas, le sapin de Nordmann et le pin laricio. Plusieurs études ont été menées à différentes échelles pour caractériser l'effet des essences sur le sol avec la détermination : i) des propriétés physico-chimiques la terre fine (32 profils par essence). ii) de la minéralogie des fractions fines du sol (8 profils par essence). iii) du fonctionnement actuel des sols par incubation de vermiculites-test avec parallèlement, une expérimentation de dissolution du même minéral en milieu contrôlé. iv) des propriétés physico-chimiques et minéralogiques du sol rhizosphérique du chêne et de l'épicéa.

Les résultats indiquent que le granite est acide et très pauvre en cations alcalino-terreux. Le profil de sol conserve la signature de la roche, la CEC est faible et saturée à plus de 90% par de l'acidité d'échange. Les minéraux secondaires, issus des réactions de transformation et précipitation établies, sont la kaolinite et la vermiculite hydroxy-alumineuse, la smectite et les minéraux à organisation à courte distance. Comparativement aux feuillus, les résineux provoquent une désaturation et une acidification supplémentaire du complexe d'échange de ce sol selon l'ordre suivant : épicéa $\geq$ Pin = Douglas > TsF = chêne = hêtre. L'étude des fractions granulométriques fines montre que le Douglas et le pin provoquent une dissolution nettement plus importante de certaines phases argileuses que l'épicéa et les feuillus. Ce phénomène est la conséquence d'un découplage important entre production et consommation des nitrates induisant une acidolyse forte. L'étude des vermiculites-test montre que l'épicéa altère plus les minéraux que le TsF et le hêtre. L'altération des minéraux est plus poussée dans le sol rhizosphérique que dans le sol global, notamment sous épicéa en relation avec une nutrition azotée essentiellement sous forme ammoniacale.

Les modifications observées sur la phase solide du sol sont interprétées de manière satisfaisante par l'intégration des propriétés du cycle biogéochimique propre à chaque essence. Cette étude apporte des connaissances importantes pour les aménagistes forestiers.

Mots clefs : pédogenèse, substitution d'essence, minéralogie, altération, acidité, cation nutritif, rhizosphère, nitrification.