



**Dynamique et bilan des Elements Traces Métalliques
(ETM) dans des écosystèmes forestiers français.
Modélisation, spéciation et charges critiques.**

Laure Gandois

► **To cite this version:**

Laure Gandois. Dynamique et bilan des Elements Traces Métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, spéciation et charges critiques.. Ingénierie de l'environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00741901

HAL Id: tel-00741901

<https://theses.hal.science/tel-00741901>

Submitted on 15 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Géochimie de l'environnement

Présentée et soutenue par Laure Gandois
Le 17 Novembre 2009

Titre :

*Dynamique et bilan des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français.
Modélisation, Spéciation et Charges Critiques*

JURY

Mme Anne Probst, DR CNRS, Ecolab, Toulouse, Directeur de thèse
Mme Madeleine Goerg-Günthardt, Senior Scientist, WSL, Birmensdorf, Suisse (ZH), Rapporteur
M. Gérard Gruau, DR CNRS, Geoscience de Rennes, Rapporteur
M. Philippe Cambier, DR INRA, Grignon, Examineur
Mme Camille Dumat, MCF INP-ENSAT, Examineur
M. Robert Rosset, Professeur, Université de Toulouse, Examineur
Mme Laurence Galsomies, Ademe, Membre invité
M. Erwin Ulrich, ONF, Membre invité

Ecole doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (Sdu2e)
Unité de recherche : Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (UMR 5245)
Directeur de Thèse : Anne Probst
Rapporteurs : Madeleine Goerg-Günthardt, Gérard Gruau

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'avancée de ce travail de thèse.

Je remercie Eric Chauvet de m'avoir accueillie au sein du laboratoire Ecolab pour mener ces travaux de recherche.

Je remercie Madeleine Silvia Goerg-Günthardt et Gérard Gruau, de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail, Robert Rosset et Philippe Cambier, pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de participer au Jury.

Je remercie ma directrice de thèse, Anne Probst, qui m'a donné l'opportunité, en m'accueillant en stage de M2 d'opérer ma reconversion du monde impitoyable des procédés industriels à celui, ô combien merveilleux, des sous bois. Je la remercie pour sa confiance, pour tous les échanges que nous avons eus et qui ont souvent dépassé le cadre de la thèse, pour son soutien, notamment durant ces dernières semaines de rédaction.

Je remercie Camille Dumat, pour son aide tout au long de ce travail et sa participation au Jury.

Je remercie l'Ademe qui a financé ce travail et Laurence Galsomies qui a assuré son suivi.

Je remercie toute l'équipe du RENECOFOR à Fontainebleau et en premier lieu Erwin Ulrich qui a soutenu ce projet dès le début et l'a rendu possible par son soutien constant. Un immense merci à Marc Lanier, Luc Croisé, Sébastien Cecchini pour m'avoir accompagné sur le terrain, avoir toujours répondu à mes demandes de données, et même partagé du chocolat.

Je remercie infiniment Manuel Nicolas, impliqué dans ce travail jusqu'au cou, depuis les expéditions dans la forêt de Blois jusqu'à la recherche des tables de production épicéa nord-est. Le réseau est entre de bonnes mains !

Je remercie toute l'équipe BEF de l'INRA de Nancy, Jacques ranger, Etienne Dambrine pour m'avoir accueillie, Claude Nys, Séverine Bienaime pour les campagnes de terrain, Grégory Vanderheijden pour tout le travail sur SP 57.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'implication des responsables des placettes RENECOFOR et de leurs suppléants. Je tiens à remercier ici chaleureusement Vincent Borthelle, Jean-Pierre Chassagne, Joël Clamart, Gilles Fournel, Jean-Luc Fiol, René Gregoire, Alain Jacquemard, François Mouchot, Florence Pertile, Pierre Trithardt, Jérôme Vany pour tout le travail réalisé, pour leur accueil, leur sympathie, leur patience et leur soutien pendant toute cette campagne de terrain et y compris pendant les premiers mois difficiles. Merci à tous !

Au laboratoire, mes remerciements vont en premier lieu à Gaël Durbe et Frédéric Julien pour les (très) longues après midis en salle de manip, qui passaient presque vite. Je remercie également au LMTG Frederic Candaudap et Carole Boucayrand pour leur accueil et leur confiance au sein des services d'ICP-MS et de salle blanche. Je remercie JC Harrichoury et Daniel Boutaud qui m'ont permis de réaliser les pots de centrifugation. Merci à Daniel Dalger pour les analyses de carbone. Merci à Gérard Suran et Paule Tabarelli pour m'avoir assisté dans le flux infernal des colis.

Je remercie Christophe Hissler pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire Gabriel Lippmann au Luxembourg et d'avoir rendu possibles mes minéralisations de sapin. Je remercie Sébastien Leblond, du Museum d'Histoire Naturelle, pour les campagnes de prélèvement de mousses. Je remercie également Ed Tipping pour son accueil au CEH de Lancaster, pour sa disponibilité et sa patience.

Je remercie les stagiaires qui ont contribué, par leur travail à l'avancée de cette thèse, Jonathan Aparicio, Philippe Delmas et Pierre Tassain.

Je remercie également mes collègues de bureau, de celui du rez de chaussée ou de celui d'à côté, pour quelques mois ou des années, passés et présents, Matias Salvarredy-Aranguren, Anne-Sophie Perrin, Mathieu NGuessan, Thomas Bur, Geoffrey Perchey, Bertrand Pourrut, Marie Cecchi, Timothée Debenest, Aurore Toiser, Thierry Polard, Lobat Thagavi, Marion Cataneot, Anaïs Abraham, Myriam Graba, Mohamadou Sow, Laurie Boithias, Christophe Laplanche, avec une mention (très) spéciale pour Gaëlle Uzu et Sylvain Ferrant, mes acolytes du trio final-infernal pour tout ce qui fait la vie du labo, des couloirs d'Ecolab aux trottoirs de Toulouse... sans commentaires ! Je ne saurais oublier de remercier mon coach, Sophie Leguedois: Merci coach !

Un immense merci pour tout à Annick Corrège, notre deuxième mère à tous.

Et pour tout ce qui fait le complémentaire de la thèse et qui en constitua la plus belle partie, pour tout ce ne sera pas relaté ici, passé et à venir, je remercie mes amis toulousains et d'ailleurs ! Pour ces derniers mois à St michel, une pensée spéciale pour Véro, pour la mine et ses habitants, Alban, Matéo, Che, Nico et Newton pour m'avoir accueillie, nourrie, soutenue... et pour Emilie, la cousine du 31400 pour les afters du cours de guitare. Merci à Jade, merci à Polo d'avoir vérifié que j'étais bien en train de bosser si souvent. Merci Skype! Merci FIP... Un immense merci à mes compagnonnes de galère, Emma et Maia, parce qu'à plusieurs c'est plus facile de ramer. Maintenant, il ne nous reste plus qu'à nous laisser transporter! Courage aux autres, Pauline, Chloé, Emilie, vous y êtes presque !
Merci à ma famille pour n'avoir jamais douté de la réussite de cette entreprise. Et enfin, merci à Rémi, toujours présent.

Table des matières

Avant propos	1
Liste des abréviations	3
Introduction générale	5
Chapitre 1	9
Cycle biogéochimique des ETM dans les écosystèmes forestiers.....	9
I. Contexte général.....	10
I.1 Définition des ETM.....	10
I.2 Dispersion naturelle et anthropique des ETM	10
I.3 Rôles biologiques et toxicité des ETM	10
II. Dynamique des ETM au sein des écosystèmes forestiers	10
II.1 Fonctionnement des écosystèmes forestiers	10
II.2 Cycles minéraux dans un écosystème forestier.....	11
III. Apports atmosphériques de métaux sur les écosystèmes forestiers.....	12
III.1 Emissions atmosphériques de métaux	12
III.2 Interaction des apports atmosphériques avec le couvert forestier.....	15
III.2.1 Dépôt atmosphérique de métaux	15
III.2.2 Le couvert forestier: une surface d'interaction végétation/atmosphère.....	15
III.2.3 L'étude des pluviollessivats : un moyen d'étude des processus ayant lieu au niveau du couvert	16
IV. Fractionnement physique et chimique des métaux dans les eaux naturelles	19
IV.1 Partition des métaux entre les phases solides et solution des métaux.....	19
IV.1.1 Phases solides en présence	19
IV.1.2 Modélisation et facteurs de contrôle.....	20
IV.2 Fractionnement physique des métaux au sein de solutions naturelles	22
IV.2.1 Nature et propriétés des phases colloïdales	22
IV.2.2 Méthodes d'isolement des colloïdes des solutions naturelles	23
IV.2.3 Rôle des colloïdes dans la dynamique des ETM	23
IV.3 Spéciation des métaux en solution.....	24
IV.3.1 Implication de la spéciation des ETM en solution	24
IV.3.2 Facteurs de contrôle	24
IV.3.3 Modélisation	24
V. Protection des écosystèmes terrestres vis-à-vis de la pollution atmosphérique: concept des charges critiques.....	26
V.1 Définition des charges critiques	26
V.1.1 Calcul et utilisation des charges critiques	26
Chapitre 2	27
Matériels et méthodes.....	27
I. Sites d'étude.....	28
I.1 Le réseau RENECOFOR	28
I.2 Présentation des six sites d'étude	29
I.2.1 Choix des sites	29
I.2.2 Présentation des sites d'étude	29
II. Démarche expérimentale.....	32
II.1 Présentation des différents suivis mis en œuvre	32
II.2 Contraintes liées à l'étude des métaux traces.....	34
III. Prélèvement des échantillons sur le terrain	35
III.1 Sols	35
III.1.1 Collecte de sol au niveau des fosses pédologiques	35

III.1.2 Collecte mensuelle de sol pour extraction de la solution de sol	35
III.2 Solutions de sols	35
III.2.1 Choix des bougies poreuses	35
III.2.2 Conditionnement des bougies poreuses	36
III.2.3 Mise en place des bougies poreuses	36
III.2.4 Protocole de prélèvement de la solution de sol par bougies poreuses	37
III.3 Précipitations hors couvert, pluviolessivats et ruissellements de troncs	37
III.3.1 Précipitations Hors Couvert.....	38
III.3.2 Pluviolessivats et ruissellements de troncs	38
III.3.2.1 Blancs effectués sur les installations de terrain	38
III.3.2.2 Collecte des échantillons.....	39
III.4 Etude de la végétation sur les placettes de sapin	39
III.4.1 Prélèvement des échantillons	39
III.4.1.1 SP 57.....	40
III.4.1.2 SP 11.....	41
IV. Traitement des échantillons de sol au laboratoire	42
IV.1 Mesure des principaux paramètres du sol	42
IV.2 Extraction de la phase extractible au CaCl_2	42
IV.2.1 Choix de l'extraction au CaCl_2 0,01 M	42
IV.2.2 Méthodologie.....	43
IV.3 Extraction de la solution de sol.....	43
IV.4 Traitement des échantillons de solution	44
IV.4.1 Filtration des solutions.....	44
IV.4.2 Séparation des colloïdes	44
IV.4.2.1 Définition de la fraction colloïdale et implication dans la mobilité des ETM au sein des sols	44
IV.4.2.2 Protocole de fractionnement physique	44
IV.4.2.3 Validation du protocole de lavage des cellules.....	44
IV.5 Traitement des échantillons de végétation	45
IV.5.1 Broyage	45
IV.5.2 Extraction des cires des aiguilles	45
IV.5.3 Minéralisation	46
V. Analyse chimique des échantillons	46
V.1 Carbone Organique Dissous et SUVA	47
V.2 Anions	47
V.3 Cations majeurs	48
V.4 Eléments traces	48
VI. Modélisation de la spéciation des ETM en solution (WHAM-VI)	48
VI.1 Description du modèle	48
VI.2 Données d'entrée	48
VI.3 Sorties du modèle.....	49
VI.4 Hypothèses sur les données d'entrée	49
VI.4.1 Solutions de sol	49
VI.4.2 Pluviolessivats	49
VII. Modélisation du flux d'eau drainée dans les sols : utilisation du modèle biljou	50
VIII. Etablissement de bilans biogéochimiques à l'échelle de l'écosystème	50
VIII.1 Bilan pour une placette forestière.....	50
VIII.1.1 Dépôts Atmosphériques.....	50
VIII.1.1.1 Estimation du dépôt humide	51
VIII.1.1.2 Estimation du dépôt sec	51
VIII.1.2 Altération	52
VIII.1.3 Exportation par la biomasse.....	52
VIII.1.4 Drainage	52

IX. Etablissement de charges critiques pour les sites d'études	53
IX.1 Hypothèses de calcul des charges critiques.....	53
IX.2 Etablissement de la charge critique	53
IX.3 Etablissement des limites critiques	54
Chapitre 3	57
Dynamique des ETM dans les sols forestiers	57
I. Introduction	58
II. Les solutions de sol: moyens de collecte et caractéristiques.....	58
III. Comparaison des deux types de bougies poreuses	59
III.1 pH.....	59
III.2 Concentrations en COD.....	60
III.3 Concentrations en métaux traces	61
III.4 Conclusion sur l'utilisation des bougies poreuses pour la collecte de solutions de sol pour l'analyses d'ETM	62
IV. Comparaison des solutions de sol extraites par bougies poreuses et centrifugation de sols frais	63
IV.1 pH	63
IV.2 COD.....	64
IV.3 Ions majeurs	65
IV.4 Eléments Traces.....	65
IV.5 Synthèse	66
V. Teneurs et spéciation des métaux dans les sols et solutions de sol de sols forestiers français	67
V.1 Teneurs totales en métaux	67
V.1.1 Teneurs totales en ETM en fonction des types de sol.....	69
V.1.2 Influence anthropique sur la composition en ETM des sols	69
V.1.2.1 Profils de concentration.....	69
V.1.2.2 Facteurs d'enrichissement.....	70
V.2 Teneurs extractibles au CaCl_2	71
V.3 Composition des solutions de sol	71
V.3.1 Carbone Organique Dissous	71
V.3.1.1 Teneurs en COD et relation avec le carbone organique du sol.....	71
V.3.1.2 Aromaticité du COD	72
V.3.2 ETM	73
V.3.2.1 Teneurs totales	73
V.3.2.2 Spéciation	76
VI. Prédiction des concentrations en ETM dans les solutions de sol en fonction des paramètres des sols : Article EJSS	81
Summary.....	82
Résumé	82
Introduction	83
Material and methods	84
Studied sites	84
Sampling procedure and pre-treatment	84
Sample treatment	87
Dilute salt extraction.....	87
Soil solution extraction	87
Analytical procedure	87
Soil analysis	87
Soil solution analysis	87
Soil solution speciation.....	87
Statistical analyses.....	88
Results.....	88
Total metal content in soils	88

Extractable Trace Metal in soils.....	89
Extractable TM concentrations	89
Modeling metal extractability using soil parameters	90
Trace metal in soil solution: prediction and speciation.....	92
TM concentrations in soil solution.....	92
Relationships between TM in soil solution and soil parameters	93
TM speciation in soil solution:	97
Discussion	99
Extractable vs soluble pool of metal in soils.....	99
Influence of pH, organic matter and Fe oxides on TM solubility in forested soils	99
Specific interaction between TM, DOC and Fe	100
Ability of soil parameters to predict TM dynamics in soils.....	101
Risk assessment and critical limits.....	101
Conclusion	102
VII. Utilisation des fonctions de transfert pour l'estimation des concentrations en solution. Etude critique	104
VII.1 Fonctions de transfert publiées.....	104
VII.2 Prédiction des concentrations totales et en ion libre dans la solution de sol par les fonctions de transfert	105
VII.2.1 Concentrations totales en Cd et Pb en solution.....	105
VII.2.1.1 Concentrations en ion libre en solution.....	107
VII.2.2 Limites à l'utilisation des fonctions de transfert	109
VII.2.2.1 Méthodes d'extraction de la solution de sol	109
VII.2.2.2 Types de sol concernés : occupation, pollution potentielle	109
VII.2.2.3 Gammes des paramètres utilisés pour établir les fonctions de transfert	110
VIII. Conclusion du chapitre	115
Chapitre 4	117
Apports atmosphériques d'ETM et influence du couvert forestier	117
I. Introduction	118
II. Apports atmosphériques Hors Couvert sur les sites étudiés	118
II.1 Situation de l'année d'étude par rapport aux 15 dernières années.....	118
II.2 Composition chimique des Précipitations Hors Couvert (PHC)	119
II.2.1 pH	119
II.2.2 Éléments majeurs	120
II.2.3 Concentrations en éléments traces dans les Précipitations Hors Couvert.....	121
II.3 Flux annuels d'éléments précipités hors couvert forestiers	126
II.3.1 Apports atmosphériques de soufre et d'azote.....	126
II.3.2 Flux d'ETM Hors couvert	128
II.3.2.1 Flux d'éléments mesurés durant l'année de suivi.....	128
II.3.2.2 Comparaison avec d'autres estimations de flux	128
II.4 Evolutions temporelles des concentrations et flux d'ETM dans les précipitations hors couvert	131
III. Apports atmosphériques sous couvert	132
III.1 Influence du couvert forestier	132
III.2 Composition chimique des pluviollessivats et ruissellement de tronc	133
III.2.1 pH	133
III.2.2 Éléments majeurs	133
III.2.3 Carbone Organique Dissous	134
III.2.4 Métaux	135
III.2.4.1 Précipitations Sous Couvert	135
III.2.4.2 Ruissellements de Tronc	137
III.3 Modification des flux d'éléments sous le couvert forestier	138
III.3.1 Interception	138

III.3.2 Flux circulant dans les ruissellements de tronc	140
III.3.2.1 Volumes drainés le long des troncs et implication pour la composition des ruissellements de tronc.....	140
III.3.2.2 Importance relative du flux drainé le long des troncs	140
III.3.3 Modification du flux d'acidité sous le couvert	141
III.3.4 Flux de cations et anions majeurs sous couvert	142
III.3.5 Métaux	144
III.3.5.1 Modification des flux de métaux sous le couvert	144
III.3.5.2 Relation avec la pluviométrie.....	146
IV. Localisation et dynamique des ETM dans les aiguilles de sapin	147
IV.1 Composition et rôle de la cuticule.....	147
IV.2 Composition des aiguilles en fonction de leur âge	150
IV.3 Localisation des éléments.....	150
IV.4 Dynamique des ETM dans les aiguilles	150
V. Spéciation des métaux dans les pluviollessivats et implication pour les mécanismes au niveau de la canopée : Article Atmosphéric Environment	152
Abstract.....	153
Introduction	153
Material and methods	154
Studied sites	154
Sampling procedure and sample treatment	155
Sampling.....	155
Chemical analysis	155
Physical fractionation.....	155
Speciation simulation using WHAM-VI	156
Results.....	156
TM concentrations in bulk open field precipitation and throughfall	156
Crustal enrichment factor for studied elements	158
Correlation analysis	158
Bulk deposition	159
Throughfall	160
Throughfall chemistry	160
Physical fractionation of DOC	160
Physical fractionation of TM	160
Throughfall speciation predicted by WHAM-VI	161
Relationship between TM and DOC	162
Discussion:	164
Influence of DOC on TM speciation in throughfall	164
DOC origin and composition in throughfall	164
Reactivity of DOC with TM in TF	164
Canopy influence on atmospheric inputs.....	164
Origin of trace elements in open field atmospheric precipitation.....	164
Specific behaviour of elements in throughfall	165
Conclusions	166
Acknowledgments	166
VI. Conclusions du chapitre.....	167
Chapitre 5	169
Dynamique des ETM à l'échelle de la placette et établissement de charges critiques	169
I. Bilans d'éléments dans les écosystèmes forestiers	170
II. Stocks d'ETM dans les écosystèmes forestiers	170
II.1 Sols.....	170
II.2 Humus.....	171

II.2.1 Biomasses	171
II.2.2 Concentrations et stocks de métaux dans la litière	172
II.2.2.1 Concentrations	173
II.2.2.2 Stocks	174
II.3 Végétation	174
III. Flux d'éléments dans un écosystème forestier	174
III.1 Altération	174
III.2 Apports atmosphériques	175
III.2.1 Les différents apports atmosphériques en ETM sur les écosystèmes terrestres	175
III.2.2 Estimation du dépôt sec	176
III.2.3 Calcul des différents flux pour les sites d'étude	176
III.2.3.1 Résultats obtenus avec les différentes méthodes de calcul du dépôt sec.....	176
III.2.3.2 Choix de l'élément invariant	178
III.2.3.3 Choix du pas de temps de calcul	178
III.2.4 Comparaison du flux net sous couvert avec l'estimation du dépôt sec	178
III.2.4.1 Plomb	178
III.2.4.2 Cuivre, Chrome et Antimoine	179
III.2.5 Proportion du dépôt sec dans les apports atmosphériques	180
III.3 Drainage via la solution de sol	180
III.3.1 Estimation des flux hydriques	180
III.3.2 Estimation des flux d'éléments lessivés	181
III.4 Exportation par la biomasse	183
III.4.1 Accroissement courant.....	183
III.4.2 Concentrations en ETM dans le bois	184
IV. Bilans d'éléments sur les différentes placettes	186
IV.1 Etablissement des bilans pour les placettes d'étude	186
IV.2 Importance relative des différents flux	187
IV.3 Dynamique des éléments	189
IV.4 Incertitudes sur l'établissement des bilans	191
V. Bilan d'éléments complet sur la placette SP 57 : Importance de la mobilité des ETM au sein de la végétation dans l'établissement des bilans.	191
Abstract.....	192
Introduction	192
Material and methods	193
Studied site.....	193
Sampling procedure and sample treatment	194
Sampling.....	194
Sample treatment	194
Chemical analysis	195
Calculations	195
Results.....	196
TM concentrations in precipitation and soil solution.....	196
Trace element in vegetation	196
Concentrations.....	196
Elemental correlation analysis in vegetation	199
Stocks of Trace Metal in the ecosystem	200
Humus and soils	200
Vegetation.....	201
TM budget at the stand scale	202
Discussion	204
Role of vegetation in element cycling and controlling atmospheric controlling atmospheric deposition of TM	204
Element mobility in silver fir tree.....	204

Interception of dry deposition	204
Importance of the different fluxes in forest stand budget: has vegetation a key role?.....	205
Conclusions	205
VI. Définitions de charges critiques pour les écosystèmes terrestres.....	207
VII. Limites critiques et état actuel des solutions de sol	207
VII.1 Etablissement des limites critiques	207
VII.1.1 Méthodes de détermination des concentrations critiques en solution	207
VII.1.2 Influence du pH de la solution de sol	209
VII.2 Comparaison des limites critiques et des concentrations mesurées en solution	210
VIII. Etablissement des charges critiques	211
VIII.1 Calcul des charges critiques pour les sites d'étude	211
VIII.2 Comparaison des charges critiques et des apports actuels.....	212
IX. Conclusions du chapitre	215
Chapitre 6	217
Conclusions – Perspectives	217
Les paramètres du sol et de la solution de sol régissent la solubilité des ETM	218
A l'interface solide/solution : rôle du pH.....	218
En solution : rôle des phases colloïdales	218
La spéciation des ETM dépend de l'élément considéré	219
Prédiction de l'extractabilité et des concentrations en ETM en solution.....	219
La végétation constitue une interface dynamique entre l'atmosphère et le sol	220
Le couvert forestier capte et recycle les apports atmosphériques	220
Recyclage et exportation de l'écosystème	220
Les écosystèmes forestiers français étudiés sont faiblement contaminés en ETM	221
Contamination actuelle des sols	221
Apports actuels et fonctionnement des écosystèmes.....	221
Charges critiques en ETM des écosystèmes étudiés	221
Bibliographie.....	218
Liste des figures	235
Liste des tableaux	241
Table des Annexes	245

Avant propos

Le travail qui suit a été réalisé au sein de l'équipe biogéochimie des bassins versant du laboratoire Ecolab (UMR 5245). Il s'inscrit dans la cadre des activités de l'équipe concernant la dynamique et l'impact potentiel des contaminants (métalliques et organiques) sur les milieux naturels. Il a bénéficié des équipements communs (ICP-MS) de l'observatoire Midi –Pyrénées.

Il a été financé par l'Ademe et a bénéficié d'un soutien logistique important de l'ONF. En effet, le travail de terrain s'est basé sur les placettes du réseau RENECOFOR et a impliqué le travail hebdomadaire des agents de l'ONF responsables des sites.

Ce travail a bénéficié de collaboration, notamment avec l'équipe Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (BEF) de l'INRA de Nancy (UR 1138), l'équipe de bryologie du Museum d'histoire naturelle de Paris, l'équipe Environnement et Agro-biotechnologies du Centre de Recherche public Gabriel Lippmann au Luxembourg, et l'équipe de biogéochimie du CEH (Center for Ecology and hydrology) de Lancaster.

Le travail de thèse a donné lieu à des stages de formation par la recherche que j'ai co-encadrés.

- Delmas Phillipe (2008). Teneurs en éléments traces dans les aiguilles d'un peuplement de sapin vosgiens. M1 Eaux, sols, environnement de l'Université Paul Sabatier.
- Aparicio Jonathan (2008). Dynamique des ETM dans les pluviocessivats et solutions de sol en milieu forestier. Fractionnement physique et spéciation. M2 recherche Hydrologie Hydrochimie Sol Environnement de l'Université Paul Sabatier.
- Tassain Pierre (2009). Eude bibliographique des caractéristiques pédologiques des modèles de spéciation des ETM dans les sols. Master génie de l'Environnement de l'Université Paul Sabatier.

Il a été valorisé dans le cadre de publications et de communications au cours de colloques.

Publications:

- Gandois L., Dumat C., Probst A. 2010. Modelling Trace metal extractability and solubility using soil properties in French forest. *European Journal of Soil Science*; 61:271-286.
- Gandois L., Tipping Ed., Dumat C., Probst A. 2010. Trace metal speciation in throughfall of French Forest. *Atmospheric Environment*;44:824-833.
- Bur, T., Probst, A., Bianco, A., Gandois, L., Crouau, Y. 2010. Determining cadmium critical concentrations in natural soils by assessing Collembola mortality, reproduction and growth. *Ecotoxicology and Environmental Safety*;73:415-422.
- Gandois L., Manuel N., Probst A. Trace metal budget in a forest stand (North-East of France): role of vegetation cover. Soumis à *Science of the Total Environment*.

Communications

Communication orales

- Gandois L., Probst A., Aparicio J., Dumat C. 2008. Atmospheric trace metal deposition on French forest. Canopy influence and controlling parameter. International Conference on Heavy Metal in the environment (ICHMET) Conference, Taipei 16-19 Novembre.
- Gandois L., Probst A., Dumat C. 2008. Can trace metal extractability be predicted by simple models in forest soils. ICHMET Conference, Taipei 16-19 Novembre.
- Gandois L., Probst A., Dumat C. 2008. Influence of soil properties on extractable and soluble Trace Metal in French forest soils. EUROSIL Conference, Vienna, 24-29 Aout 2008.

Posters

- Legu  dois S., Bur T., Gandois L., Durbe G., Probst., J. L., and Probst A. 2008. Assessing the risk caused by diffuse Cd and Pb pollution: Critical load modeling for forest and arable lands. ICHMET Conference, Taipei 16-19 Novembre.
- Bur T., Bianco A., Crouau Y., Gandois L., and Probst A. 2008. Cadmium critical concentration in soils: Collembolan reproduction as an indicator. ICHMET Conference, Taipei 16-19 Novembre.
- Gandois L., Perrin A-S., Probst A., Pokrovsky O., Probst J-L. 2007. Rôle des fertilisants azotés dans l'altération des sols agricoles calcaires : une approche expérimentale. Journées Nationales d'Etude des Sols (JNES). 3-5 April Angers.
- Gandois L., Probst A., Dumat C. 2007. Les éléments traces métalliques : apports par les précipitations et disponibilité au sein des sols du réseau RENECOFOR. Colloque RENECOFOR « 15 ans de suivi des écosystèmes forestiers ». 9 - 11 May. Beaunes
- Gandois L., Probst A., Dumat C. 2007. Modelling trace metal behaviour in French forest soils for critical loads. Poster présenté à la Convention "Workshop on Critical Loads of Heavy Metals". 21-22 Novembre. Windermere, Angleterre.

Liste des abréviations

ADEME: l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

BRAMM: Biosurveillance des Retombées Atmosphériques des Métaux par les Mousses

CATAENAT: Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NATurels Terrestres

CITEPA: Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

EMEP: European Monitoring and Evaluation Programme.

ICP: International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests

MERA: MEsure des Retombées Atmosphériques.

RENECOFOR: REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers

ONF: Office National des Forêts

UNECE: United Nations Economic Commision for Europe

Introduction générale

L'atmosphère constitue à l'échelle de la planète un compartiment intégrateur et dispersant. La pollution atmosphérique due à l'activité humaine a des conséquences globales, rendant obligatoire sa gestion à l'échelle internationale.

La protection des écosystèmes vis-à-vis de la pollution atmosphérique est gérée dans le cadre de la convention de Genève de la commission économique des Nations Unies (UNECE, United Nation Economic Commission for Europe) de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (LRATP, Long Range Atmospheric Transboundary Pollution). Dans ce cadre, les pays signataires (actuellement 51, dont les Etats Unis et la Russie) s'engagent à limiter les émissions de polluants et de gaz à effets de serre et à prévenir la pollution atmosphérique. Ils constituent un réseau d'échange, d'information, de consultation, de recherche et de suivi. La convention a mandaté un groupe de travail sur les effets (WGE = Working Group on Effects), chargé de développer les connaissances utiles à l'évaluation de l'état de contamination des écosystèmes et sur les moyens de leur protection. Le WGE a ainsi mis en place six programmes de coopération, (ICP=International Cooperative Programm), dont le Programme Modelling and Mapping, chargé du calcul et de l'établissement des cartes de charges critiques à l'échelle de l'Europe.

La charge critique représente pour un récepteur et un polluant donnés, la quantité maximale admissible sans effet irréversibles (Nilsson et Grennfelt, 1988), déterminée en l'état actuel des connaissances. Cet outil a été développé dans les années 90 dans le cas des pollutions atmosphériques acides soufrées et azotée et appliqué dans le cadre de protocoles de réduction des émissions soufrées en 1994 et en 1999 dans le cadre du protocole de réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de la réduction de l'ozone atmosphérique. Ce concept a été ensuite étendu aux éléments trace métalliques (Cd, Pb, Hg), (Paces, 1998).

Les éléments concernés par cette étude (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb, Zn) sont désignés sous le terme d'Eléments Traces Métalliques (ETM). Ce sont des éléments constitutifs de la croûte terrestre, présents en faibles concentrations. Leur dispersion dans l'atmosphère est due à de nombreux processus naturels, tels que les feux de forêts, les éruptions volcaniques, l'émission d'aérosols marins, notamment (Nriagu, 1989). L'exploitation des métaux par l'homme pour ses activités industrielles a entraîné très tôt leur dispersion dans l'atmosphère. Ainsi les traces de l'exploitation du plomb par les romains (1^{er} siècle) sont détectables dans les carottes de glace des pôles (Hong et al., 1994; Zheng et al., 2007). Cette influence atmosphérique a explosé au XX^{ème} siècle dans l'hémisphère Nord avec la révolution industrielle et le développement des transports et peut être suivie par exemple dans le cas de Pb par l'étude de la composition des tourbières (Le Roux et al., 2004). Les cycles naturels des ETM ont ainsi été modifiés à l'échelle globale (Rauch et Pacyna, 2009) et la dispersion atmosphérique des métaux sur de longues distances entraîne la contamination de milieux a priori exempts de toute pollution atmosphérique (Steinnes et Friedland, 2005). Les éléments étudiés incluent les éléments prioritaires pour la définition des charges critiques (Pb et Cd), du fait de leur toxicité aigue, mais également d'autres éléments largement dispersés du fait des activités anthropiques et ayant un impact potentiel sur les milieux (Cu, Co, Cr, Ni, Sb et Zn).

Parmi les écosystèmes souvent éloignés de sources aigues de pollution atmosphérique, les forêts sont particulièrement sensibles à la pollution atmosphérique à longue distance. En effet, le couvert forestier constitue une surface d'échange complexe, augmentée par rapport à un sol nu et pouvant directement interagir avec les polluants atmosphériques (Lovett et Lindberg, 1984) en interceptant notamment les dépôts secs. Ces processus modifient les flux incidents de nombreux éléments sur les sols forestiers (Ulrich, 1983; Bredemeier, 1988) notamment de métaux (Mayer, 1983). Ainsi, une influence atmosphérique anthropique sur les teneurs en ETM des sols forestiers français a été démontrée (Hernandez et al., 2003). Le devenir des ETM dans les écosystèmes forestiers dépend de leur mobilité entre les compartiments de l'écosystème (sol, eau végétation), elle-même liée à leurs caractéristiques chimiques et leur rôle potentiel pour la biosphère. Si leur impact dans le cas de contaminations aigues a été étudié ponctuellement (Suchara et Sucharova, 2003), il n'est pas connu dans le contexte de la pollution diffuse.

Le sol et notamment la solution de sol sont des compartiments clés pour l'évaluation de l'impact potentiel des ETM sur les écosystèmes, puisque la solution de sol constitue un vecteur privilégié vers la biosphère

et les eaux de surface et souterraines. Ainsi, dans le cadre de l'établissement des charges critiques en ETM pour les écosystèmes terrestres, la connaissance de la composition en ETM de la solution de sol à grande échelle est nécessaire.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme « charges critiques France » et a été financé par l'ADEME¹. Il a également bénéficié du soutien logistique de l'ONF².

Il a pour objectif d'étudier la dynamique des ETM dans les écosystèmes forestiers, dans le contexte d'apports atmosphériques. Le travail portera particulièrement sur le comportement de ces éléments aux interfaces solides/solution au sein des sols et atmosphère/végétation au niveau de la canopée, par l'étude de la composition et de la spéciation des ETM (étudiée par modélisation et ultrafiltration) dans les solutions drainant l'écosystème (solution de sol et pluviollessivats) et dans les différents compartiments de la végétation. Le fonctionnement plus global des écosystèmes sera étudié par l'établissement de bilans à l'échelle des placettes. Enfin, la sensibilité des sites et l'impact actuel et potentiel des apports d'ETM atmosphériques sera évalué par l'établissement de limites et charges critiques.

Le présent manuscrit comporte 5 chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de l'étude et le second la démarche et les méthodes mis en œuvre pour la mener à bien.

Le **troisième chapitre** présente les résultats obtenus concernant la dynamique entre les phases totales, extractibles et solubles des ETM au sein des sols forestiers étudiés. Notamment, il comprend une étude de paramétrisation de la partition solide/solution des ETM publié dans *European Journal of Soil Science*.

Le **quatrième chapitre** présente les apports actuels en ETM sur les sites d'étude et l'évaluation de l'interaction de ces apports avec le couvert forestier, par l'étude de la modification des flux par le couvert forestier, la caractérisation de la spéciation des ETM dans les pluies sous couvert forestier et la localisation des ETM dans les aiguilles de sapin. Certains résultats ont été inclus dans un article publié dans *Atmospheric Environment*.

Le **cinquième chapitre** présente des bilans d'ETM pour les sites étudiés. Dans le cas d'une placette, la localisation et la dynamique des ETM dans les différents compartiments de l'arbre ont été déterminées. Un article, soumis à *Science of the Total Environment*, présentant le bilan sur cette placette et le rôle de la végétation dans ce bilan est inclus dans ce chapitre. Les limites et charges critiques pour les sites d'étude ont été évaluées et comparées aux concentrations dans les solutions de sol et apports atmosphériques actuels.

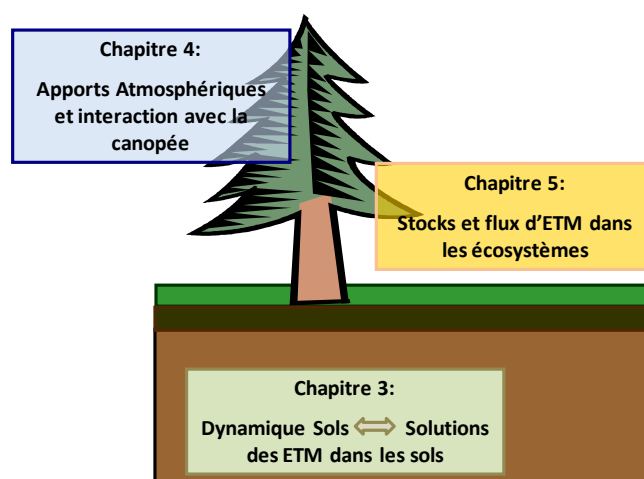


Figure 0. 1. Plan du manuscrit de thèse : Cycles biogéochimiques des ETM dans les écosystèmes forestiers français dans le contexte d'intrants atmosphériques. Apports de la spéciation en solution pour la mobilité des ETM aux interfaces atmosphère/végétation et solide/solution.

^{1 2}, : voir liste des abréviations

Chapitre 1

Cycle biogéochimique des ETM dans les écosystèmes forestiers

I. Contexte général

Cette étude vise à étudier la dynamique des Eléments Traces Métalliques (ETM : Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Sb et Zn) au sein des écosystèmes forestiers dans le contexte d'apports atmosphériques anthropiques.

I.1 Définition des ETM

Les éléments considérés comme « éléments traces » ont une concentration inférieure à 0,1% de la croûte terrestre. Ils représentent ainsi 0,6 % de la lithosphère (Baize, 1997). La plupart de ces éléments font partie de la famille chimique des métaux et métalloïdes. Ainsi les éléments étudiés sont désignés sous le terme général d'Eléments Traces Métalliques (ETM), (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

I.2 Dispersion naturelle et anthropique des ETM

A la suite des processus naturels d'altération des roches, les ETM sont naturellement présents dans les sols (Baize, 1997). L'ensemble des processus d'érosion et des cycles hydrologiques les dispersent dans tous les compartiments de la planète : atmosphère, lithosphère, hydrosphère et biosphère (Rauch et Pacyna, 2009). Leur dispersion est ainsi liée à des processus naturels (Nriagu, 1989) mais également à leur exploitation par l'homme dans le cadre des activités industrielles, de transport ou encore d'exploitation agricole (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Pacyna et Pacyna, 2001). Aujourd'hui, des ETM d'origine anthropique sont présents dans tous les milieux (Nriagu et Pacyna, 1988), jusque dans des zones reculées comme les pôles (Krachler et al., 2008) ou les sommets himalayens (Lee et al., 2008).

I.3 Rôles biologiques et toxicité des ETM

Les ETM sont largement assimilés au sein de la biosphère. En effet, certains (en particulier Cu, Co, Cr, Ni, Zn) ont des fonctions biologiques connues (de catalyseurs enzymatiques notamment) et sont indispensables au fonctionnement de certains êtres vivants, mais deviennent toxiques au-delà d'un certain seuil (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). D'autres éléments (comme Sb, Cd, Pb) n'ont pas de fonction identifiée à ce jour chez les êtres vivants et sont considérés comme toxiques à de faibles concentrations dans les milieux (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Lorsque les éléments toxiques présentent des analogies avec d'autres éléments non toxiques (exemple Cd/Zn), ils peuvent être assimilés à leur place et être ainsi intégrés dans des cycles biologiques (deBaar et LaRoche, 2003).

La biosphère, et dans le cas des écosystèmes forestiers, la végétation participe largement au recyclage des ETM, qui peuvent intégrer les cycles de la végétation (Heinrichs et Mayer, 1977; Bartoli, 1986). De plus, la végétation constitue une interface vivante entre l'atmosphère et le sol.

L'étude du cycle biogéochimique des ETM consiste en l'étude de l'ensemble des processus impliqués dans la circulation des éléments entre le sol et la plante, la plante et le sol. Ces cycles sont ouverts à l'atmosphère.

II. Dynamique des ETM au sein des écosystèmes forestiers

II.1 Fonctionnement des écosystèmes forestiers

Les écosystèmes forestiers européens sont des écosystèmes « semi-naturels ». En effet, à l'exception de la Pologne et de la Scandinavie, il n'existe plus de forêts primaires en Europe occidentale (Ranger et al., 2005) : les forêts en France sont en majorité exploitées depuis des siècles. De plus, les sols forestiers ont souvent une histoire d'exploitation agricole (Dupouey et al., 2008), pouvant remonter à l'époque romaine (Dambrine et al., 2007), puisque l'on observe une recolonisation des terroirs agricoles. Ainsi, la surface

boisée en France est passée de 8,5 millions d'hectares au début du XIX^{ème} siècle à 16 millions d'hectares aujourd'hui. Toutefois, ces écosystèmes ont un fonctionnement proche d'un fonctionnement naturel. Ils sont en effet rarement amendés et les retombées atmosphériques constituent le plus souvent les seuls apports extérieurs (Ranger et al., 2005).

II.2 Cycles minéraux dans un écosystème forestier

Du fait de leurs faibles intrants, les écosystèmes forestiers sont sensibles à l'évolution des apports atmosphériques, qui constituent pour de nombreux éléments le flux d'entrée le plus important (Bartoli, 1986). Les bilans à l'échelle des écosystèmes forestiers ont ainsi été largement étudiés au cours des années 80 dans le contexte des apports acidifiants sur les écosystèmes forestiers et des symptômes de dépérissement des forêts (Ulrich et al., 1983, Landmann et Bonneau, 1995). Aujourd'hui, les apports acidifiant sur les écosystèmes terrestres sont en baisse en Europe (Cooper et Jenkins, 2003) et plus globalement dans l'hémisphère nord (Burns et al., 2008), mais les apports d'azotes ne montrent pas de diminution significative (Wright et al., 2001).

Les émissions atmosphériques de métaux traces sont actuellement en diminution (Pacyna et al., 2009) en Europe et en Amérique du nord mais restent un problème puisqu'elles sont en augmentation en Asie (Pacyna et Pacyna, 2001).

Les bilans minéraux à l'échelle des écosystèmes forestiers ont été largement étudiés afin de connaître les cycles biogéochimiques des éléments, notamment des éléments majeurs (Bartoli, 1986; Probst et al., 1992; Ranger, et al., 1997), et dans de plus rares cas des ETM (Bergkvist et al., 1989; Ukonmaanaho et al., 2001).

Le cycle des éléments dans un écosystème forestier est schématisé à la Figure 1. 1

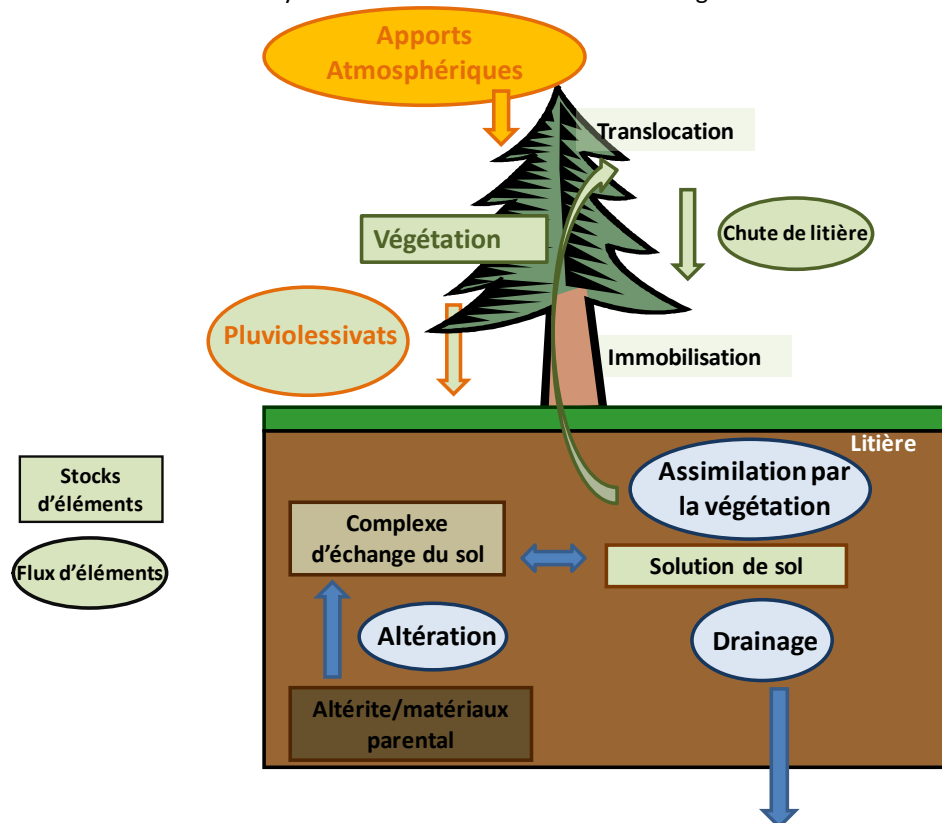


Figure 1. 1. Schéma simplifié du fonctionnement d'un écosystème forestier (Bartoli, 1986; Probst et al., 1992; Ranger et al., 1997). (Pluviolessivats = Pluies sous couvert forestier)

Le bilan stationnaire à l'échelle de la placette forestière s'écrit (Bartoli, 1986; Bergkvist et al., 1989; Probst et al., 1992) :

$$\text{Entrées} - \text{Sorties} + \Delta\text{Stocks} = 0 \quad \text{Eq 1. 1}$$

Soit, dans le cas d'un écosystème forestier où les entrées sont les dépôts atmosphériques et l'altération et les sorties, l'exportation par la biomasse et le drainage à la base du profil de sol :

$$(\text{Dépôts Atmosphériques} + \text{Altération}) - (\text{Exportation par la biomasse} + \text{drainage}) + \Delta\text{Stocks} = 0.$$

Le terme ΔStocks , qui représente la variation du stock dans l'écosystème sur la période de temps pour laquelle est établie le bilan peut être positif ou négatif en fonction du fonctionnement (accumulation ou perte de d'élément) de l'écosystème.

Au sein des écosystèmes forestiers, les ETM peuvent être recyclés via l'assimilation par la végétation et la translocation vers les parties aériennes. Une fraction peut retourner au sol par la chute de la litière. Les flux atmosphériques sont modifiés par le passage du couvert, par assimilation ou récrétion d'éléments et accumulation de dépôt sec (Robert Mayer, 1983; Bredemeier, 1988).

Afin d'améliorer la compréhension de la dynamique des ETM dans les écosystèmes forestiers, leur dynamique au niveau du couvert forestier doit être mieux caractérisée. De même les flux d'exportation par la biomasse et de drainage sont fortement influencés par la solubilité des ETM au sein des sols.

III. Apports atmosphériques de métaux sur les écosystèmes forestiers

Les apports atmosphériques constituent la source principale d'ETM pour les écosystèmes forestiers (Heinrichs et Mayer, 1977). Dans un contexte d'apports anthropiques sur ces écosystèmes, l'étude de l'impact de ces éléments sur les écosystèmes nécessite la connaissance de la forme (spéciation) des apports, puisqu'elle conditionne leur disponibilité potentielle (Cheng et al., 1994) et de leur interaction avec le couvert, puisque les flux incidents sur les sols forestiers peuvent être modifiés.

III.1 Emissions atmosphériques de métaux

Les ETM sont émis dans l'atmosphère sous formes d'aérosols de natures variées à la suite de processus naturels, tels que les éruptions volcaniques, les feux de forêts, le ré-envolement de particules terrigènes, les émissions par la végétation et l'émission de particules océaniques (Nriagu, 1989). Les émissions vers l'atmosphère sont également fortement liées aux activités anthropiques : combustion de fuel, activité industrielle, transport, incinération (Pacyna et Pacyna, 2001), notamment les processus à haute température, qui induisent la volatilisation des ETM. Cd, Ni, Pb et Zn ont majoritairement une origine anthropique, alors que Cr, Cu et Sb ont une origine naturelle prépondérante (Tableau 1.1).

Tableau 1. 1. Inventaires des émissions atmosphériques anthropiques et naturelles d'ETM mondiales (années 90). (Pacyna et Pacyna, 2001)

10^3 t.a^{-1}	Emissions anthropiques	Emissions naturelles	Ratio anthropique/naturelles
Cd	3	1,3	2,3
Cr	14,7	44	0,33
Cu	25,9	28	0,93
Ni	95,3	30	3,2
Pb	119,3	12	9,9
Sb	1,6	2,4	0,67
Zn	57	45	1,3

Les données du Tableau 1.1 sont à considérer en prenant en compte les évolutions récentes des émissions atmosphériques. En effet, les émissions de Cd et Pb sont actuellement en diminution en Europe (Pacyna et al., 2009), suite d'une part à l'interdiction de l'utilisation de Pb dans les essences en 2000 et d'autre part à l'amélioration des techniques industrielles de réduction des émissions. Ce constat n'est pas vérifié pour tous les métaux (Probst et al., 2008). Ainsi, alors que les émissions de Pb et Cd ont considérablement baissé, celles de Cu et Ni restent constantes (Figure 1. 2, Cu et Cd donnés à titre d'exemple). Par ailleurs, des émissions anthropiques croissantes sont observées pour d'autres éléments comme Sb (Krachler et al., 2005).

De plus, si les émissions sont en baisse à l'échelle européenne, elles sont en augmentation à l'échelle mondiale, du fait de l'augmentation de l'activité industrielle en Asie (Pacyna et Pacyna, 2001).

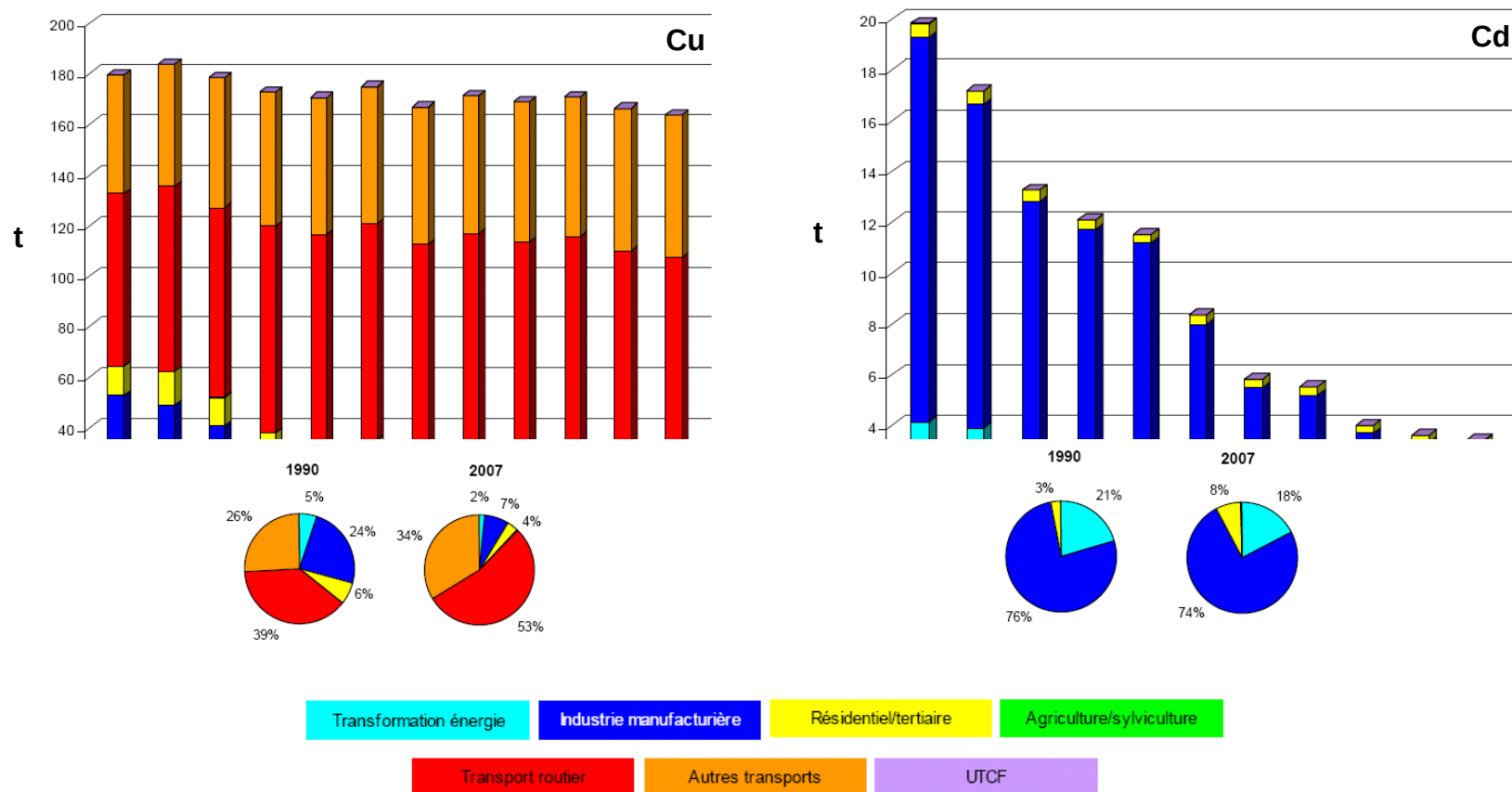


Figure 1. 2: Evolution des émissions de Cu et Cd depuis 1990 en France (Source CITEPA³ www.citepa.org/). UTCF = Utilisation des terres, leur changement et la forêt. Land Use, Land Use Change and Forestry (LULUCF) en anglais

³ Voir liste des abbreviations.

III.2 Interaction des apports atmosphériques avec le couvert forestier

III.2.1 Dépôt atmosphérique de métaux

Les dépôts atmosphériques à longue distance d'ETM sont suivis et évalués à l'échelle européenne par le réseau EMEP⁴. Les dépôts sont modélisés à partir de mesures ponctuelles sur le territoire (Réseau MERA⁵ en France). Ce réseau suit les dépôts d'éléments majeurs, d'ozone et de métaux. En France, une seule station est équipée pour le suivi des métaux trace. Les mousses (Gombert et al., 2005) sont également utilisées en tant que bio-indicateurs (Réseau BRAMM) à l'échelle du territoire (528 sites de collecte). Il n'existe pas en revanche d'évaluation de dépôt sous couvert, alors même que le couvert forestier modifie les flux incidents sur les sols forestiers.

III.2.2 Le couvert forestier: une surface d'interaction végétation/atmosphère

Le couvert forestier constitue une surface de contact importante et complexe avec l'atmosphère. Dans les forêts tempérées, la surface spécifique du couvert (LAI=Leaf Area Index ou surface spécifique du feuillage) est comprise entre 3 à 10 m².m⁻² de sol (Ulrich et al., 1995). Cette surface est de plus réactive, puisque les feuilles et les aiguilles sont recouvertes d'une cuticule qui leur confère des propriétés d'adhésion vis-à-vis des particules atmosphériques (Müller et Riederer, 2005). Ainsi le dépôt sec s'accumule à la surface des aiguilles ou des feuilles. L'exudation de molécules organiques par la canopée (Qualls et al., 2000; Michalzik et Stadler, 2005) peut induire la dissolution totale ou partielle de ce dépôt sec (Hou et al., 2005). Les éléments apportés par l'atmosphère par voie humide ou sèche peuvent ainsi être assimilés par la canopée.

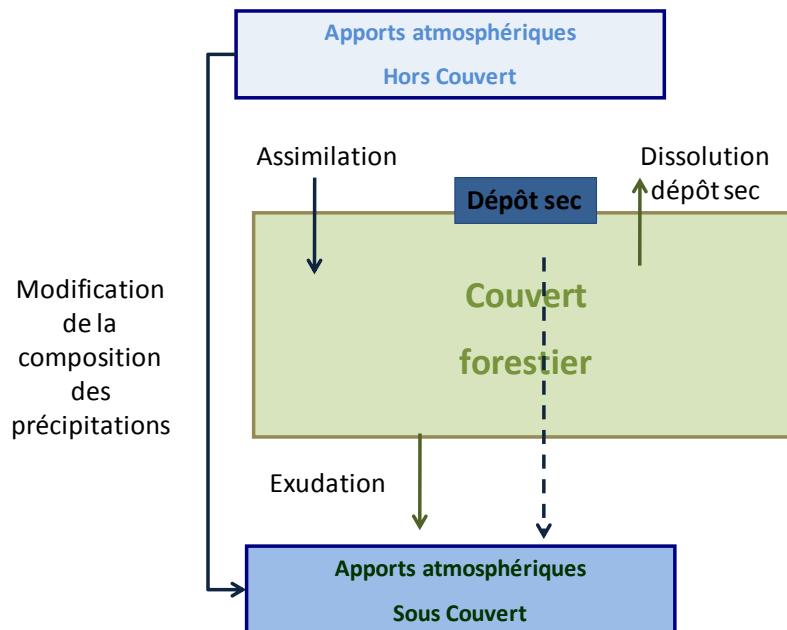


Figure 1. 3. Interaction des apports atmosphériques avec le couvert forestier et modification de leur composition

⁴ Voir liste des abréviations

⁵ Voir liste des abréviations

III.2.3 L'étude des pluviollessivats : un moyen d'étude des processus ayant lieu au niveau du couvert

L'interaction du couvert forestier avec les apports atmosphériques induit la modification de la composition chimique des pluies sous couvert forestier, i.e. les pluviollessivats (Lovett et Lindberg, 1984). En effet, aux dépôts humides hors couvert, s'ajoute le **dépôt sec accumulé** sur la canopée, le couvert forestier accumulant du dépôt sec de façon plus importante qu'un sol nu. De plus, des éléments peuvent être **assimilés directement par le couvert** et d'autre être **exudés**. La somme de ces processus constitue l'échange avec la canopée. La composition des pluies sous couvert s'écrit donc :

$$F_{SC}(i) = DH(i) + DS(i) + Echange(i) \quad (Eq 1. 2)$$

Où, pour un élément donné i , F_{SC} est le flux sous couvert, DH le dépôt humide, DS le dépôt sec et $Echange$ le terme d'échange avec la canopée.

L'étude couplée de la composition des pluviollessivats et des pluies hors couvert permet d'identifier les processus dominants ayant lieu au niveau de la canopée en fonction des éléments. Notamment, l'étude des flux nets sous couvert (différence des flux sous et hors couvert) au cours d'évènements pluvieux ponctuels permet de différencier les flux dus au dépôt sec et ceux dus à l'échange avec la canopée (Lovett et Lindberg, 1984 ; Rodrigo et al., 2003).

De nombreuses études ont été consacrées à l'identification de ces processus pour les éléments majeurs (Ulrich, 1983; Lovett et Lindberg, 1984; Bredemeier, 1988; Probst et al., 1990; Probst et al., 1992; Beier et al., 1992; Dambrine et al., 1995; Ranger et al., 1997; Dambrine et al., 1998; Balestrini et al., 1998; Neal, 2002; Erisman et Draaijers, 2003; Balestrini et al., 2007). Ainsi, les origines dominantes ont pu être identifiées dans les pluviollessivats pour les différents éléments (Probst et al., 1990), les proportions des différents processus dépendant du type de couvert, du type de sol et du contexte des apports atmosphériques :

- origine interne à l'écosystème (exudation par la canopée) pour K, Mn ;
- origine atmosphérique (enrichissement sous couvert du au dépôt sec, exudation minime) pour Na, Cl, SO₄ ;
- origine mixte (enrichissement des pluviollessivats, dû au dépôt sec et à de la récrétion) pour Ca, Mg, NO₃⁻

Certains éléments sont assimilés par la canopée au moment du dépôt : NO₃⁻, NH₄⁺, H. L'échange avec les protons incidents peut ainsi induire un lessivage de cations basique du couvert forestier (contenu dans la végétation ou dans le dépôt sec) vers les pluviollessivats (Lindberg et al., 1986; Staelens et al., 2008). Il est à noter que les apports atmosphériques changeant au cours du temps, notamment dans le cas des apports acidifiants qui diminuent sur les écosystèmes, les réponses des écosystèmes à ces apports peuvent évoluer (Coddeville et al., 2008).

Les études concernant les ETM dans les pluviollessivats sont plus rares mais permettent également d'identifier des processus dominants en fonction des éléments (Tableau 1. 2).

Les études menées sur les apports d'ETM hors et sous couvert permettent ainsi d'identifier les processus dominants suivants :

Le dépôt sec est une source importante d'ETM pour les écosystèmes forestiers, représentant près de la moitié des apports atmosphériques. Les flux sous couverts sont augmentés dans les cas de Ni, Cu et Pb. Dans le cas de Ni, c'est le lessivage du contenu de la canopée qui en est la cause, alors que pour Pb et Cu, c'est le lessivage de dépôts sec. Les flux de Cd et Zn ne sont pas augmentés sous couvert, du fait d'une assimilation directe de ces éléments par la canopée.

Ainsi, la dynamique au niveau du couvert forestier dépend de la solubilité des dépôts, de leur disponibilité potentielle au niveau du couvert, et leur recyclage par la végétation

Les études de spéciation des métaux dans les apports atmosphériques hors couvert (Spokes et al., 1996) et sous couvert (Hou et al., 2005 ; Casartelli et al., 2006) sont rares bien qu'elles renseignent sur les

processus ayant lieu au niveau de la canopée. En effet, la spéciation contrôle la disponibilité potentielle au niveau du couvert.

Le devenir et l'impact potentiel des ETM dans les écosystèmes forestiers sont ainsi liés à leur mobilité au sein des phases aqueuses et aux interfaces (notamment les interfaces atmosphère/végétation et solide/solution dans les sols). Cette mobilité est essentiellement associée à leur fractionnement entre les phases et à leur spéciation en solution.

Tableau 1. 2. Revue bibliographique des formes de dépôt atmosphérique et des processus d'interaction avec le couvert forestier des ETM.

	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Petty et Lindberg, (1990)	Dépôt sec= 36% des apports			Dépôt sec= 46% des apports Lessivage de dépôt sec	Dépôt sec= 62% des apports. Assimilation par la canopée.
Atteia et Dambrine, (1993)		Enrichissement temporaire du au dépôt sec		Accumulation dans le feuillage	Pas d'enrichissement sous couvert
Rodrigo et al., (1999)	Dépôt sec plutôt que dépôt humide Assimilation par la canopée	Dépôt sec plutôt que dépôt humide Peu ou pas d'assimilation		Dépôt sec plutôt que dépôt humide Peu ou pas d'assimilation	Dépôt sec plutôt que dépôt humide Assimilation par la canopée.
Avila et Rodrigo, (2004)	Dépôt sec Assimilation par la canopée	Dépôt sec	Lessivage depuis la canopée.	Dépôt sec	Dépôt sec Assimilation par la canopée
Hou et al., (2005)		Enrichissement faible sous couvert		Enrichissement faible sous couvert	Dépôt sec Assimilation par la canopée

IV. Fractionnement physique et chimique des métaux dans les eaux naturelles

La mobilité d'un ETM au sein de l'écosystème forestier dépend :

- de la solubilité des phases solides auxquelles il est associé, dans l'atmosphère et au sein des sols ;
- de sa partition solide/solution au sein des sols ;
- de son fractionnement physique en solution entre les phases particulaires/colloïdales et dissoutes ;
- de sa spéciation en solution, celle-ci influençant d'une part la réactivité vis à vis des phases solides et d'autre part la disponibilité vers la biosphère.

IV.1 Partition des métaux entre les phases solides et solution des métaux

La labilité des métaux au sein des sols est liée à leurs affinités pour les différentes phases porteuses au sein des sols et de la solution de sol ainsi qu'au contexte physico-chimique (Baize, 1997).

IV.1.1 Phases solides en présence

Les ETM sont présents dans le réseau cristallin des minéraux primaires du fait de leur intégration à ce réseau lors de la formation des minéraux ou du fait de leur association aux minéraux secondaires. Au cours de la pédogénèse, ces minéraux sont altérés et les ETM sont ainsi associés à différentes phases secondaires au sein des sols.

- Matière organique

Les sols forestiers sont plus riches en matière organique (MO) que les autres types de sol (Ranger et al., 2005). Les horizons de surface sont enrichis en MO du fait des apports de la litière. En effet, la minéralisation non complète des résidus organiques et des retombées de feuillage conduit à l'accumulation de matière organique en surface des sols. Les processus d'humification (transformation de la matière organique par les micro-organismes et condensation des molécules) conduisent à la formation de la matière organique des sols (Duchaufour, 2001). La MO des sols est composée de macromolécules complexes, fractionnées opérationnellement entre acide humiques et fulviques, en fonction de leur solubilité dans l'acide. Cette distinction opérationnelle ne permet pas de caractériser précisément la MO du sol. Celle-ci présente une structure complexe et des propriétés physiques (poids moléculaire, surface spécifique, propriétés optiques) variées (Tipping, 2002). Toutefois, la MO des sols possède des propriétés universelles qui lui confèrent une réactivité importante vis-à-vis des cations (Tipping, 2002). Notamment, la MO des sols possède de nombreuses fonctions hydroxyles et carboxyles. La dé-protonation de ces fonctions implique une charge négative conduisant à la complexation des cations. Différents types d'association entre la matière organique du sol et les ETM sont possibles. Des sites d'association de faibles affinités pour les ETM sont présents en grandes quantités (groupes carbonyles et acides faibles). D'autres sites, moins abondants, présentent des affinités beaucoup plus fortes pour les métaux (groupes N ou S). Les complexations s'effectuent sous formes de complexes mono-di ou tridentés (Tipping, 2002).

- Phases oxy-hydroxylées (Fe, Al, Mn)

Les oxydes sont des solides ioniques chargés négativement en surface du fait de la présence de groupement OH à leur surface. Les ETM, chargés positivement, peuvent être complexés en surface de ces hydroxydes (Sparks, 1995).

- Le complexe d'échange du sol

Le complexe d'échange du sol est constitué de la matière organique et des argiles (Duchaufour, 2001). Le complexe d'échange du sol est occupé, en fonction des caractéristiques chimiques du sol (pH en

particulier) par des protons ou cations (Ca, Na, K, Al). L'occupation du complexe d'échange renseigne sur l'état nutritif du sol. Des ETM peuvent être associés à ces complexes d'échange. Ils seront facilement mobilisables par échange avec des protons ou cations basiques.

IV.1.2 Modélisation et facteurs de contrôle

La partition des ETM entre les phases solide et la solution de sol a été largement étudiée. En effet, l'impact potentiel des ETM sur la biosphère dépend en grande partie de leur passage dans la solution de sol (Jopony et Young, 1994; Benedetti et al., 1996; Christensen et al., 1996; McBride et al., 1997; Romkens et Salomons, 1998; Sauvé et al., 2000; Sauvé et al., 2003; Tipping et al., 2003; Watmough et al., 2005; Luo et al., 2006; MacDonald et Hendershot, 2006; Pampura et al., 2007; Ponizovsky et al., 2008; Fest et al., 2008; Degryse et al., 2009).

La partition des ETM au sein des sols est contrôlée par des mécanismes de sorption et de complexation (Welp et Brummer, 1999) plutôt que par des mécanismes de précipitation. Bien que dans des sols très contaminés, des phases solides aient pu être observées (Sarret et al., 2004), celles-ci sont peu réactives et ne contrôlent pas les concentrations en ETM en solution (Degryse et al., 2009).

La partition des métaux entre les phases solides et la solution de sol peut être exprimée par un coefficient de partage simple (K_d) :

$$K_d = \frac{M_{sol}}{[M_{solution}]} \quad (\text{Eq 1. 3}),$$

où M_{sol} est la concentration en métal dans la phase solide du sol (en mol ou g.kg^{-1}) et $[M_{solution}]$ est la concentration dans la solution de sol (en mol ou g.l^{-1}). Le coefficient de partage est donc homogène à une unité de volume par unité de masse, classiquement des l.kg^{-1} .

L'application des coefficients de partage implique une isotherme d'adsorption linéaire, ce qui est vérifié dans le cas des sols faiblement contaminés (Degryse et al., 2009). De nombreux auteurs ont utilisé cette approche pour décrire le fractionnement des métaux entre les phases solides et liquides. Notamment, Sauvé et al. (2000) ont établi des K_d basés sur des données issues de nombreuses études publiées. Les sols étudiés sont très divers et les méthodes utilisées pour l'extraction des solutions de sol diffèrent largement selon les études. Les valeurs de K_d présentent ainsi une dispersion importante (Tableau 1. 3).

Tableau 1. 3. Valeurs de K_d moyennes, écart type (SD), coefficient de variation (CV), médiane, minimum et maximum reportées par Sauvé et al., 2000, à partir d'une synthèse bibliographique.

TABLE 1. Partitioning Coefficients (K_d in L kg^{-1}): Arithmetic Means of Untransformed K_d Values, Corresponding Standard Deviations, and Coefficients of Variability, Medians, Minimum, Maximum, $\log(K_d)$, and Number of Data Points

element	K_d (mean)	SD	CV	median	min	max	$\log_{10} K_d$	N
As	13119	65086	4.96	1825	1.6	530000	4.12	66
B	160	96	0.60	136	61	389	2.20	12
Ba	3434	3152	0.92	2455	1414	14375	3.54	15
Cd	2869	12246	4.27	390	0.44	192000	3.46	830
Cr	14920	16899	1.13	4778	125	65609	4.17	64
Cu	4799	9875	2.06	2120	6.8	82850	3.68	452
Hg	8946	5641	0.63	7500	4286	16500	3.95	4
Mo	36	19	0.52	38	14	52	1.55	4
Ni	16761	45350	2.71	2333	8.9	256842	4.22	139
Pb	171214	304089	1.78	102410	60.56	2304762	5.23	204
Se	43937	119534	2.72	15	1.6	600000	4.64	63
Sr	137	42	0.31	130	89	195	2.14	10
Zn	11615	30693	2.64	1731	1.4	320000	4.07	302

De nombreux paramètres, tels que le type de sol, le niveau et le type de pollution influent sur la valeur de K_d . Toutefois, il apparaît que le pH du sol contrôle de façon robuste le coefficient de partage solide/solution des ETM dans les sols (Figure 1. 4). L'effet du pH étant plus marqué pour Ni, Zn et Cd que pour Cu et Pb.

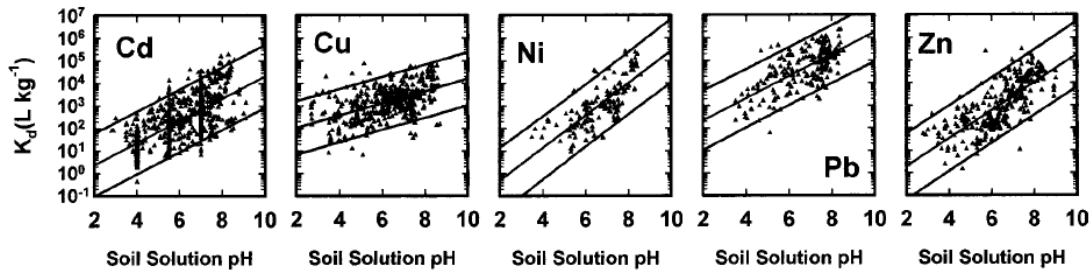


Figure 1. 4. Evolution des coefficients de partage solide/solution (K_d) en fonction du pH de la solution de sol (extrait de Sauvé et al., 2000).

La prise en compte de la non linéarité des isothermes d'adsorption peut être faite en utilisant une approche basée sur des isothermes de Freundlich (Stumm et Morgan, 1996; Temminghoff et al., 1997) :

$$M_{sol} = k[M_{solution}]^n \quad \text{Eq 1. 4}$$

où k et n sont les paramètres de Freundlich.

Les isothermes de Freundlich sont particulièrement adaptées aux cas de milieux adsorbant multi sites avec des affinités différentes, ce qui est le cas des sols. Il est ainsi possible d'établir des modèles basés sur la compétition des métaux et des protons pour l'adsorption sur les phases du sol, « The competitive ion model », proposé par McBride et al., (1997). Les protons étant en compétition avec les métaux pour la complexation par un ligand L (en l'occurrence la matière organique du sol), la réaction s'écrit ainsi :



Où M est le métal considéré, L est un ligand, et H un proton qui peut être > 1 , dans le cas de ligands polyfonctionnels.

La linéarisation de la constante d'équilibre de l'Eq 1.4 ($K = [ML](H^+)^y / (M)[LHy]$) conduit une équation de type :

$$\log[M_{solution}] = a + bpH + c \log M_{sol} + d \log MO \quad (\text{Eq 1. 6}).$$

Les coefficients de ces équations sont déterminés à partir de données empiriques, par régressions multilinéaires. Ces équations permettent la prédiction des concentrations en métaux traces dans les solutions de sol à partir des paramètres du sol, ce qui est un enjeu important, puisque les études d'impact des ETM sur les sols et leurs écosystèmes nécessitent la connaissance des concentrations en ETM en solution, qui sont rarement disponibles (du fait des contraintes de l'extraction et de la mesure de faibles concentrations dans la solution de sol) et, alors que les paramètres du sol sont disponibles dans de plus nombreuses bases de données.

Ce type d'équation (appelés également fonctions de transfert) a été établi précédemment (voir notamment Sauvé et al., 2000; Tipping et al., 2003; Pampura et al. 2007; deVries et al., 2007). Les équations sont établies à la fois pour prédire des concentrations totales et en ion libre en solution à partir des teneurs totales et « réactives » dans les sols.

Les paramètres du sol les plus significatifs pour expliquer le parta solide/solution et utilisés dans les fonctions de transfert sont le pH et les teneurs en MO du sol (Sauvé et al., 2000; Tipping et al., 2003) . Les teneurs en métal total ne sont pas toujours un paramètre significatif pour la prédiction des concentrations en solution, notamment dans le cas de sols faiblement contaminés (Watmough et al., 2005). Les travaux utilisés pour l'établissement des fonctions de transfert concernent rarement des sols forestiers (Pampura et al., 2007). Par ailleurs, lorsque des sols forestiers sont étudiés, seuls des sols acides sont concernés (Römkens et Salomons, 1998; Sauvé et al., 2003).

L'utilisation des seuls paramètres du sol pour la prédiction des concentrations en solution est limitante, notamment du fait du rôle de la concentration en Carbone Organique Dissous (COD) dans la solution de sol vis-à-vis de la partition des ETM, en particulier pour Pb et Cu (Sauvé et al, 2000). Ainsi, le coefficient de

partage de Cu dans les sols est corrélé plus fortement au coefficient de partage solide /solution du carbone organique qu'au pH du sol (Figure 1. 5).

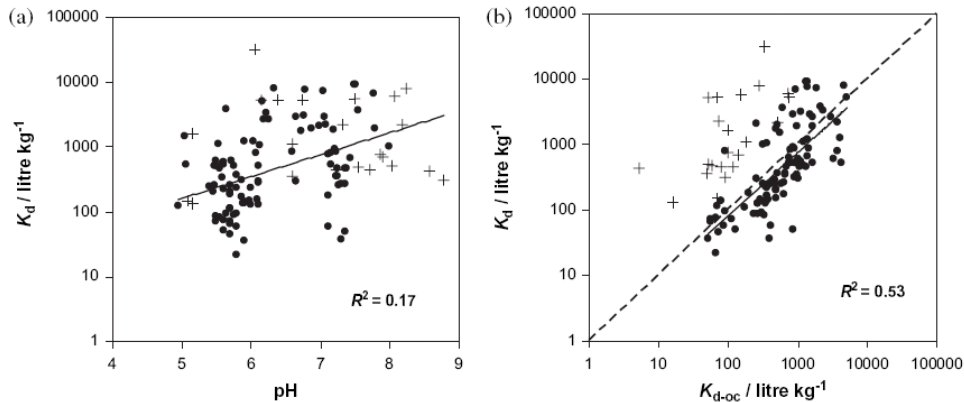


Figure 1. 5. Evolution du coefficient de partage solide/solution K_d de Cu dans les sols en fonction du pH du sol (a) et du coefficient de partage de la matière organique (b). (extrait de Degryse et al., 2009).

Ainsi, l'ajout du COD comme variable d'entrée dans les fonctions de transfert permet d'améliorer la qualité de la prédiction des concentrations totales en solution (Tipping et al. 2003). Toutefois, d'un point de vue opérationnel, les concentrations en COD dans les solutions de sol doivent être connues, ce qui n'est pas souvent le cas, puisque cela nécessite l'extraction de la solution de sol.

IV.2 Fractionnement physique des métaux au sein de solutions naturelles

IV.2.1 Nature et propriétés des phases colloïdales

Les colloïdes sont définis comme des éléments de taille comprise en $1 \mu\text{m}$ et 1nm (IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry). Buffle et al. (1998) les définissent comme des entités de taille suffisante pour présenter des propriétés supramoléculaires mais d'assez petite taille pour ne pas sédimenter en l'absence d'agrégation.

Dans les eaux naturelles, les colloïdes sont de natures variées (Figure 1. 6). Les colloïdes peuvent être de nature minérale (oxyhydroxydes de Fe/Al) ou organiques (biopolymères ou molécules de plus petite taille). Ces deux types de colloïdes sont souvent associés (Pokrovsky et al., 2006; Pédrot et al., 2008), les plus petits colloïdes organiques stabilisant les colloïdes minéraux (Buffle et al., 1998).

Les colloïdes sont des entités réactives en solution, notamment avec les métaux, du fait de leur charge de surface. Les colloïdes minéraux argileux présentent des charges permanentes ainsi que des charges variables liées aux groupements hydroxyles en bordure des argiles. Les oxyhydroxydes de Fe et d'Al possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles impliqués dans des réactions spécifiques de complexation des métaux traces (Bruemmer et al., 1988). Les colloïdes organiques présentent également des groupements fonctionnels hydrophiles : carboxyles (COOH), phénoliques (OH), carbonyle (C=O) et amines (NH_2). La stabilité des complexes formés par les métaux et les colloïdes organiques décroît selon l'ordre suivant : $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$ (Pandey et al., 2000). Les charges portées par les colloïdes sont dépendantes du pH de la solution, et il existe un pH de charge nulle, pour lequel les densités de charges positives et négatives sont égales (Sposito, 1989). L'interaction avec les ETM dépend donc des conditions physico-chimiques de la solution.

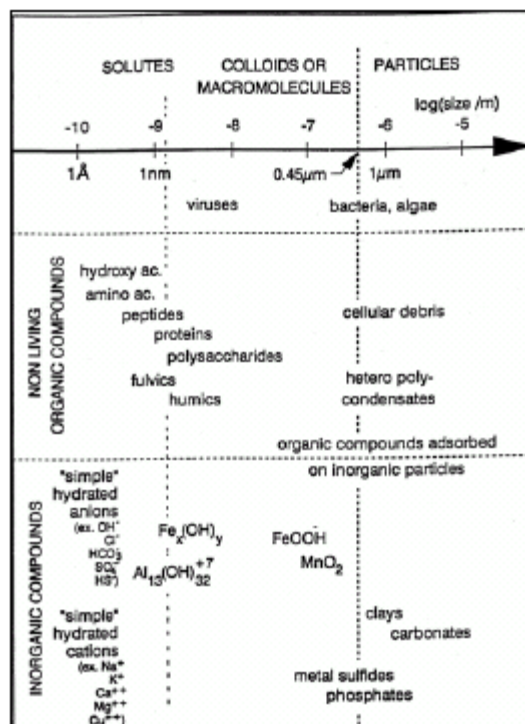


Figure 1. 6. Nature et gammes de tailles des colloïdes dans l'environnement (extrait de Buffle et al., 1992).

IV.2.2 Méthodes d'isolement des colloïdes des solutions naturelles

Les colloïdes sont difficiles à collecter et à caractériser (Buffle et al., 1998). Les méthodes utilisées pour les isoler comprennent l'ultracentrifugation (Jones et Bryan, 1998 ; Citeau et al., 2006), la dialyse de solutions de sol *in situ* (Pokrovsky et al., 2005), et l'ultrafiltration (Eyrolle et al., 1996 ; Pourret et al. 2007).

IV.2.3 Rôle des colloïdes dans la dynamique des ETM

Les colloïdes peuvent complexer des ETM. Ainsi, leur dynamique dans les eaux naturelles va influencer celle des métaux traces (Jonge et al., 2004). La dynamique couplée des colloïdes et des ETM dans le cas des solutions de sol a été étudiée en laboratoire (Karathanasis, 1999 ; Pedrot et al., 2008) et *in situ* (Denaix et al., 2001 ; Pokrovsky et al., 2006 ; Citeau et al., 2006). Les ETM présentent des affinités spécifiques différentes pour les colloïdes. Ils peuvent être associés aux colloïdes dans des proportions différentes, en fonction des types de milieu. L'affinité de Cu pour les colloïdes organiques est forte (Eyrolle et al., 1996). Pb présente une affinité supérieure pour les colloïdes que Cd et Zn. Ainsi, alors que Cd et Zn sont majoritairement présent sous forme dissoute, 40 % (Denaix et al., 2001) et 75% du Pb est présent sous forme colloïdale sous des sols agricoles et de prairie. Cette proportion s'abaisse à 20% dans le cas d'un sol forestier acide (Citeau et al., 2003). Dans le cas d'un permafrost, la complexation par des colloïdes organo-minéraux est plus importante (de 20 à 30% pour Co, Ni, Cu et Zn et supérieure pour Pb). Sb en revanche est sous forme dissoute (Pokrovsky et al., 2006).

IV.3 Spéciation des métaux en solution

IV.3.1 Implication de la spéciation des ETM en solution

L'étude de la spéciation des ETM en solution consiste à identifier les différentes formes chimiques sous lesquelles ils sont présents en solution. Les ETM peuvent être sous forme ionique M^{Z+} , ou « ion libre ». Ils peuvent également être complexés à des ligands inorganiques (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ...) et organiques. La matière organique dissoute naturelle est complexe et est le plus souvent considérée comme un ligand unique, dont les propriétés de sorption varient (Tipping, 2002). Pour des valeurs de pH élevées, les ETM peuvent être par ailleurs présents sous forme hydroxylées.

La connaissance de la spéciation des métaux en solution est un enjeu important. En effet, les formes chimiques sous lesquelles sont présentés les ETM régissent d'une part leur réactivité vis-à-vis des différentes phases en présence dans le milieu et ainsi leur mobilité (Weng et al., 2002;), et d'autre part leur disponibilité vis-à-vis de la biosphère et leur toxicité potentielle. En effet, dans le cas de l'assimilation des métaux par une solution, il est reconnu que la forme ion libre est la plus toxique (Lofts et al., 2004), bien que la disponibilité de certains complexes organométalliques ait été reconnue (Brandt et al., 2008).

IV.3.2 Facteurs de contrôle

La spéciation des ETM en solution dépend des conditions physicochimiques de la solution (force ionique, concentrations relatives des différents ligands, pH).

Le pH est le paramètre prépondérant qui fixe les concentrations des différentes espèces en solutions. En effet, les concentrations en ion libre en solution sont dépendantes du pH, puisque les protons et les ETM sont en compétition pour la complexation avec les ligands présents en solution. L'exemple de Zn est donné à la Figure 1. 7.

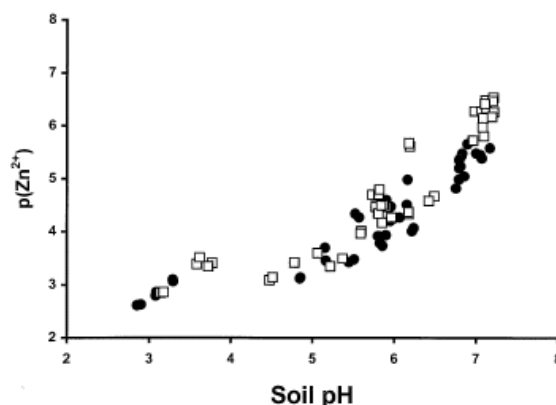


Figure 1. 7. Evolution des logarithmes des concentrations en Zn^{2+} ($p=-\log$) en fonction du pH de la solution de sol (extrait de Tye et al., 2003). La solution de sol est extraite de microcosmes après 11(●) et 818 (□) jours.

Les ETM ont des affinités spécifiques pour les ligands présents en phase dissoute. Ainsi, Cu et dans une moindre mesure Pb présentent une affinité plus forte pour la matière organique dissoute que Cd et Zn et Ni (Pandey et al., 2000; Weng et al., 2002). Sb, présente sous forme hydroxylée dans les eaux naturelles est en revanche chargé négativement et n'est pas associé à la matière organique dissoute (Filella et al., 2002).

IV.3.3 Modélisation

La mesure directe des différentes formes chimiques des ETM en solution est délicate. Notamment, des limitations apparaissent du fait des faibles concentrations des ETM dans les eaux naturelles (de l'ordre du

$\mu\text{g.l}^{-1}$). Des techniques de concentrations, telles que les résines DGT (Diffusive Gradient in Thin Films) permettent d'accéder aux concentrations en ion libre et en complexes « labiles » (Zhang et al., 1995). Dans le cas de concentrations suffisantes, les techniques électrochimiques, telles que la voltamétrie peuvent être mise en œuvre pour la mesure in situ des concentrations en ion libre et l'étude de la complexation avec la matière organique dissoute (Plavšić et al., 1991; Muller, 1999). Des résines échangeuses d'ions peuvent également être mises en œuvre (Jones et Bryan, 1998).

L'utilisation de modèles de spéciation en solution, établis à partir des bases de données expérimentales de complexation des métaux avec différents ligands (Nica-donnan (Benedetti et al., 1996), WHAM-VI (Tipping, 1998)) permet d'estimer les concentrations des différentes espèces en présence. Ces deux modèles donnés en exemples présentent deux approches de modélisation similaires mais qui sont formalisées différemment (Tipping, 2002). La principale différence consiste en une prise en compte différente des sites réactifs de la matière organique. Dans le cas de WHAM, la distribution est ponctuelle (8 types de sites sont définis, présentant des capacités de réaction différentes). Dans le cas de NICA-Donnan, la répartition des sites d'adsorption est continue, la force des sites étant décrite par une fonction de distribution (Jones et Bryan, 1998). Cependant, les deux modèles fournissent des résultats similaires (Edward Tipping, 2002)

La figure 1.8 présente les phases réactives et les mécanismes de contrôle vis-à-vis de l'ion libre en solution.

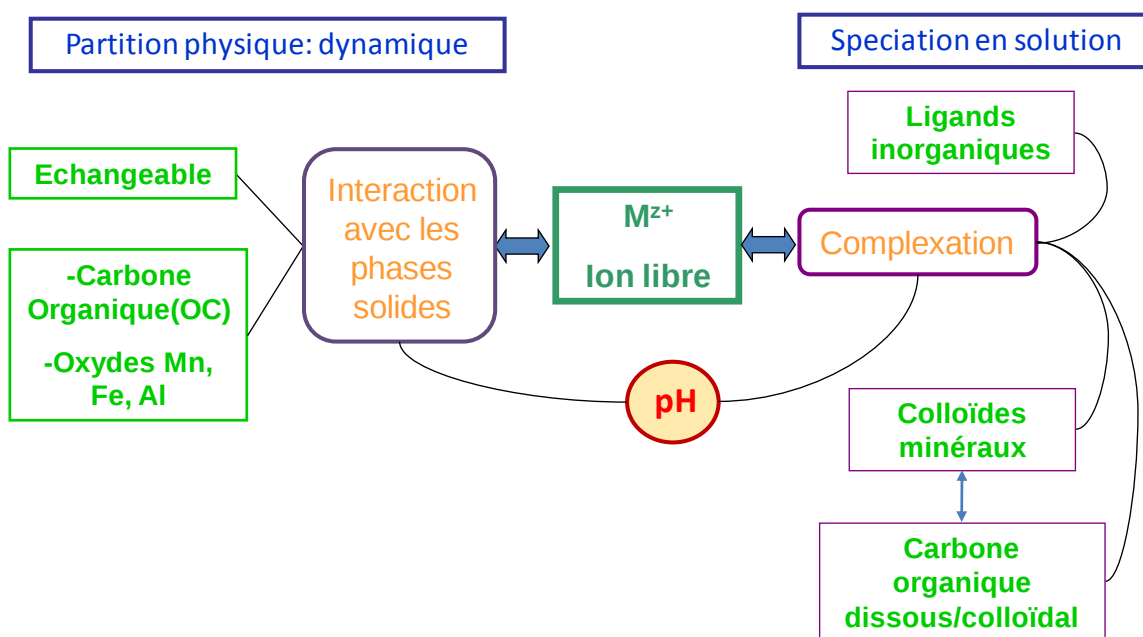


Figure 1. 8. Dynamique des métaux dans le système solide/solution au sein du sol.

La dynamique des ETM au sein des sols et des solutions des écosystèmes est fortement liée au pH du milieu. En effet, celui-ci régit directement la partition des ETM par compétition pour les sites de complexation, en phase solide et en solution. Les concentrations des ligands (inorganiques ou organiques, colloïdaux ou dissous) contrôlent également la spéciation en solution.

V. Protection des écosystèmes terrestres vis-à-vis de la pollution atmosphérique: concept des charges critiques

V.1 Définition des charges critiques

Les réductions d'émissions atmosphériques de polluant sont basées sur la définition de charges critiques pour les écosystèmes. Ce concept a été adopté par la commission économique des Nations Unies dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique à longue distance (1979). Les charges critiques pour les écosystèmes terrestres sont définies comme « la charge (flux anthropique) maximale qui ne conduira pas à un dépassement des concentrations critiques au sein du compartiment étudié, en l'état actuel des connaissances » (d'après Nilsson et Grennfelt, 1988). Les concentrations critiques sont définies, pour le compartiment récepteur (sol, eaux de surface) à protéger, en fonction des effets toxicologiques sur un organisme cible.

Le concept de charges critiques vise à évaluer la sensibilité d'un écosystème vis-à-vis d'un polluant atmosphérique donné. La charge critique peut donc être considérée comme la valeur de référence, permettant de comparer l'état actuel de pollution d'un compartiment à un état théorique critique. Tout dépassement de la charge critique conduit à une dégradation programmée de l'écosystème. L'échelle de temps à laquelle ces effets seront visibles dépend de la dynamique du polluant dans l'écosystème.

Ce concept a été développé et appliqué dans le cadre de la protection des écosystèmes vis-à-vis de la pollution acide (pollution soufrée et azotée). Il a depuis été étendu aux métaux, en particulier Cd, Pb et Hg qui ont été définis comme éléments prioritaires (Slootweg et al., 2005; de Vries et al., 1998).

C'est un outil évolutif, défini en l'état actuel des connaissances, amenées à évoluer.

V.1.1 Calcul et utilisation des charges critiques

Les charges critiques sont calculées en suivant les recommandations du Mapping Manual (Schutze et al., 2004), à l'échelle nationale et européenne.

Les charges critiques sont estimées en utilisant des bilans de flux d'ETM à l'état stationnaire, en considérant que la solution de sol a atteint une concentration maximale admissible d'un point de vue écotoxicologique, i.e. la limite critique (Lofts et al., 2004).

Les charges critiques en ETM sont un outil de gestion environnemental permettant d'établir un diagnostic de la situation d'un écosystème vis-à-vis des ETM d'origine anthropique (état de la solution de sol en comparaison de la limite critique), et de sa sensibilité vis-à-vis des apports atmosphériques anthropiques (valeur et dépassement de la charge critique).

Chapitre 2

Matériels et méthodes



I. Sites d'étude

I.1 Le réseau RENECOFOR

Le réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECosystèmes FORestiers) est un réseau de 102 placettes forestières, (Ulrich, 1995)), mis en place en 1992 pour une durée de 30 ans. Il est géré par l'ONF et financé par l'Union Européenne, le ministère de l'Agriculture et de la Pêche, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire et l'ONF. C'est un système de surveillance sanitaire des forêts constitué de 102 placettes d'observations réparties sur tout le territoire français (Figure 2. 1). Son objectif est de détecter de façon précoce les changements à long terme et de comprendre le fonctionnement des écosystèmes forestiers, ceci en relation avec les apports atmosphériques et le changement climatique. Les placettes RENECOFOR font partie du réseau européen ICP Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (<http://www.icp-forests.org/>)) géré par la Commission Economique pour l'Europe de l'Organisation des Nations Unies (UNECE) dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) de Genève (1979).

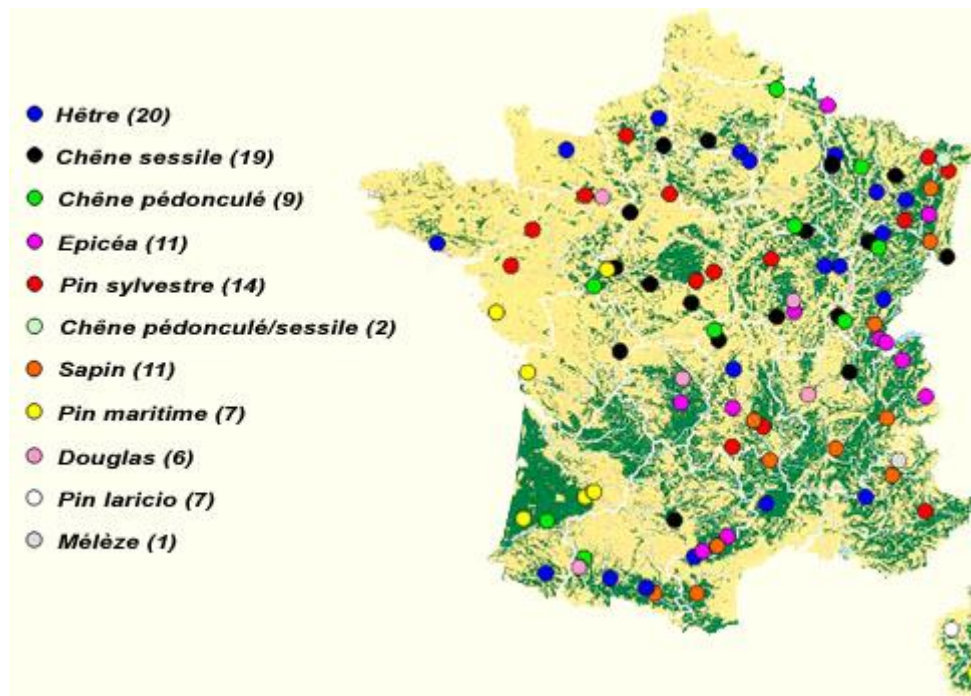


Figure 2. 1. Localisation des placettes RENECOFOR. Source : <http://www.onf.fr/renecofor>

Les placettes couvrent une surface de 2 ha, dont une placette centrale d'un demi hectare clôturée, qui contient les différents collecteurs (de solutions, de litières) et dont les arbres sont numérotés pour le suivi dendrométrique et sanitaire. Ainsi, chaque placette fait l'objet d'une collecte de données variées, concernant, par exemple, la chimie des sols (Brêthes et Ulrich, 1997; Ponette et al., 1997), les mesures dendrométriques (Cluzeau et al., 1998), les analyses foliaires (Jonard et al., 2008)...

Au sein du réseau RENECOFOR, le sous réseau CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NATurels Terrestres) est aujourd'hui constitué de 14 placettes, équipées pour le suivi de la composition chimique (éléments majeurs) des précipitations hors couvert forestier,

pluviolessivats⁶ et solutions de sol. La collecte des échantillons est hebdomadaire et l'analyse des solutions mensuelle (Ulrich et al., 1998). Ces placettes sont de niveau II dans la classification ICP-Forests. A cela s'ajoutent 13 placettes sur lesquelles sont suivis les dépôts atmosphériques hors couvert uniquement.

1.2 Présentation des six sites d'étude

1.2.1 Choix des sites

Afin de répondre aux objectifs de notre étude, les sites devaient faire partie du réseau CATAENAT, équipés pour le suivi des apports atmosphériques (hors et sous couvert forestier) ainsi que de la solution de sol. Ensuite, certaines de ces placettes ont été précédemment étudiées pour la dynamique des métaux dans les sols (Hernandez 2003a) et l'acidité du carbone organique dans les solutions (Fillion-Guigues 1998). Ainsi, dans l'objectif de profiter des bases de données existantes et de pouvoir les compléter, ces sites ont été privilégiés. Enfin, les sites sur lesquels la collecte de la solution de sol est actuellement difficile dans le cadre du suivi de routine CATAENAT ont été écartés. Il était également important de s'assurer si possible d'une variabilité de type de sol, de couverture forestière, et une dispersion géographique suffisante. Le réseau RENECOFOR et le sous réseau CATAENAT ont été mis en place pour la protection des écosystèmes vis-à-vis de la pollution atmosphérique acide. La majorité des sites sont donc acides. Toutefois, pour une meilleure vision des différents types de sol, des sols aux pH plus élevés ont été sélectionnés. Le choix s'est ainsi porté sur six sites d'étude : EPC 08, EPC 63, EPC 87, HET 64, SP 11, SP 57 (Figure 2. 2).

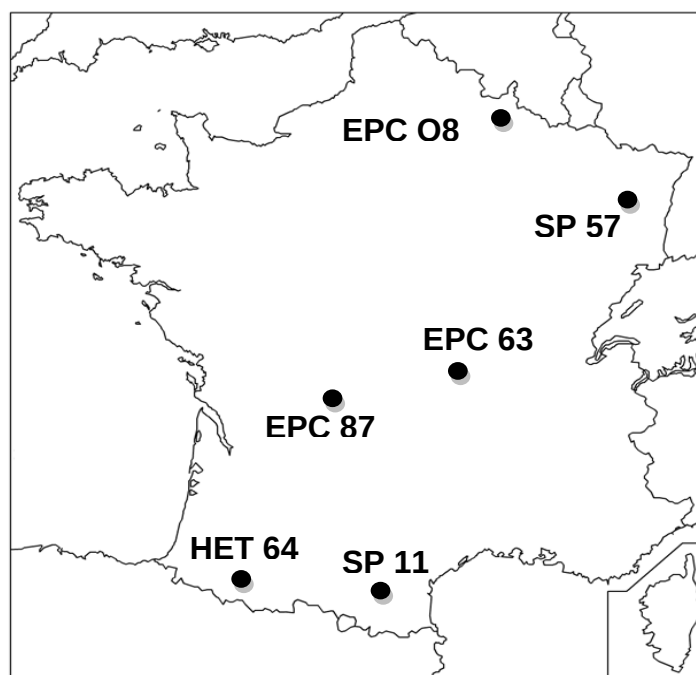


Figure 2. 2. Localisation des sites d'étude.

1.2.2 Présentation des sites d'étude

Le Tableau 2. 1 présente les principales caractéristiques de sites d'études. Le code des sites correspond pour la première partie à l'essence principale de la placette (EPC=Epicéa, HET=Hêtre, SP=Sapin) et pour la seconde partie au numéro de département dans lequel est situé la placette. Sur chaque site, deux fosses

⁶ Pluviolessivats = pluies sous couvert forestier

pédologiques ont été caractérisées (Brêthes et Ulrich, 1997) au moment de la mise en place du réseau. La chimie des sols a été décrite (Ponette et al., 1997). Les descriptions relatives aux sites d'étude sont présentées en Annexe I.

Trois types de couvert forestiers (Epicéa : *Picea abies* (L.) Karst, Hêtre : *Fagus sylvatica* L. et Sapin : *Albies Alba* M.) et cinq types de sol (podzol cambique, andosol mollique, cambisol eutrique, luvisol stagnique et cambisol dystrique) sont représentés. Quatre sols sont acides avec une capacité d'échange cationique faible et désaturée (les podzols des Ardennes et de la Haute Vienne (EPC 08 et EPC 87) et le cambisol des Vosges (SP 57)), ou saturée à 40% (Andosol du Puy de Dôme (EPC 63)). Le cambisol des Pyrénées Atlantiques (HET 64) et le luvisol de l'Aude (SP 11) présentent des pH plus élevés (5,4 et 6,6) et une saturation complète du complexe d'échange (Ca).

Les modes de fonctionnement de la litière dépendent des placettes et des conditions chimiques des horizons de surface des sols. EPC 08, EPC 63 et EPC 87 sont des moders, HET 64, SP 11 et SP 57 sont des mulls. Le taux de minéralisation faible des moders conduit à une accumulation de la matière organique en surface sur les placettes EPC 08, EPC 63 et EPC 87 (teneurs en Carbone Organique (CO) de 75 à 190 g.kg⁻¹, alors que des teneurs plus faibles (28 à 49 g.kg⁻¹) sont relevées dans les horizons de surface sous mull.

La présente étude permet de préciser la caractérisation de ces sites en termes de teneurs et de comportements en Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les différents compartiments des écosystèmes. Les analyses chimiques (teneurs totales en métaux notamment) réalisées au niveau des sols des placettes sont synthétisées à l'Annexe II. Les analyses des concentrations et de la spéciation des ETM dans les solutions drainant ces écosystèmes permettent de préciser la chimie des solutions de sol des différents sites (Chapitre 3) et les apports atmosphériques (Chapitre 4) dans les différentes placettes.

Tableau 2. 1 Localisation, climat, couvert et type de sol des six sites étudiés *(Croise et al., 2002), **(Ponette et al., 1997), *** (Brêthes et Ulrich, 1997), **** (Ponette et al., 1997)

Site	Département, commune	Précipitations annuelles (93-99)*	Couvert Forestier (âge du peuplement)	Surface terrière (m ² .ha)**	Type de litière	Type de sol**	Texture**	Matériau Parental**	Horizon de surface	
									CO (g.kg ⁻¹) ***	pHeau ***
EPC 08	Ardennes, Thilay	1389	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (50 years)	38	Moder	Podzol cambique	Limoneuse a limono-argileuse	Limons sur schistes	190	3,9
EPC 63	Puy de Domes, S ^t -Genès de Champanelle	1153	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (45 years)	40	Hemimoder	Andosol mollique	Limono-argileuse	Scories basaltiques et trachytiques	160	4,6
EPC 87	Haute Vienne, Peyrat le Château	1569	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (45 years)	24	Moder	Podzol cambique	Limono-sableuse	Formation sablo-limoneuse gélifluée sur granite	75	4,5
HET 64	Pyrénées Atlantiques, Ance	1378	<i>Fagus sylvatica</i> L. (80 years)	18	Oligomull	Cambisol eutrique	Limono-argileuse	Flysch à facies calcschisteux	28	5,4
SP 11	Aude, Belvis	1139	<i>Albies Alba</i> (100 years)	60	Mesomull	Luvisol stagnique	Limono-argileuse	argile de décarbonatation sur marne dure	49	6,6
SP 57	Vosges, Abreschviller	1349	<i>Albies Alba</i> (100 years)	39	Oligomull	Cambisol dystrique	Sableuse	Alterite sableuse de grès	26	4,1

II. Démarche expérimentale

II.1 Présentation des différents suivis mis en œuvre

Les différents suivis environnementaux effectués pour ce travail de thèse sont résumés sur la Figure 2. 3.

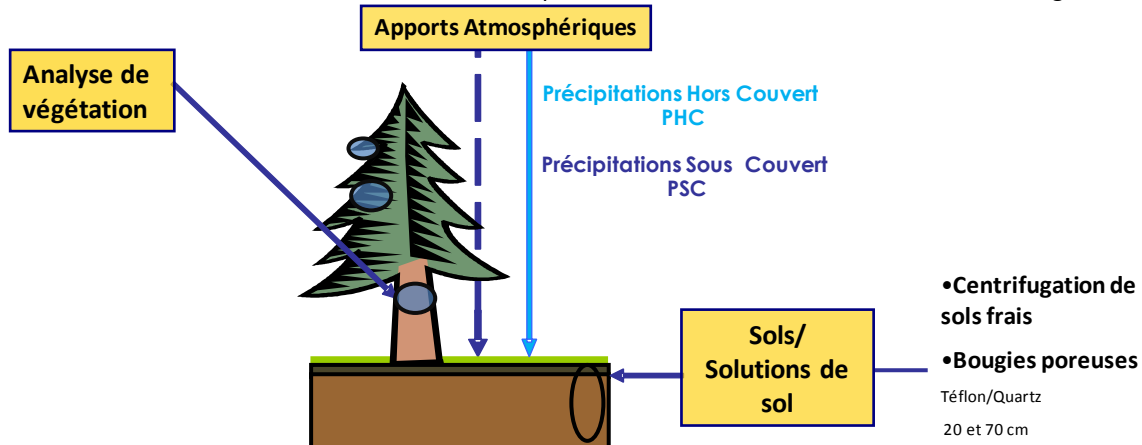


Figure 2. 3. Suivis mis en œuvre lors de cette étude

Le travail de thèse s'est organisé autour d'un important travail de terrain (Figure 2. 3), réalisé en partenariat avec les gestionnaires (ONF) du réseau RENECOFOR. Les données concernant les écosystèmes forestiers faiblement contaminés étant rares, l'acquisition de mesures de terrain fiables s'est avérée indispensable et a nécessité la mise en place de protocoles spécifiques, adaptés aux contraintes des ETM. Les principales manipulations sont rapportées au Tableau 2. 2.

Afin de caractériser les profils de concentrations en ETM et leur dynamique au sein des sols, les deux fosses pédologiques de chaque placette ont été échantillonnées par horizons pédologiques, définis par Brêthes et Ulrich (1997), et les **teneurs totales et extractibles en ETM des sols** ont été déterminées par horizons.

La solution de sol a été extraite afin d'étudier la solubilité des ETM et leur partage solide/solution au sein des sols. Deux moyens de collecte (centrifugation de sol frais et bougies poreuses) ont été mis en œuvre. Une **solution de sol** correspondant aux horizons pédologiques échantillonnés a été extraite par **centrifugation** d'échantillons de sol frais, mensuellement et durant un an (prélèvement commun avec Manuel Nicolas (ONF-Réseau RENECOFOR), en poste lors de l'étude à l'INRA de Nancy). Par ailleurs, une solution gravitaire du sol drainant les sols des sites étudiés, a été collectée en continu par **bougies poreuses**, implantées à 20 et 70 cm de profondeur.

Dans l'objectif de caractériser les apports atmosphériques sur les écosystèmes forestiers étudiés et l'interaction de ces apports avec le couvert forestier, les **précipitations hors et sous couvert forestier** ont été échantillonnées hebdomadairement.

Le suivi de ces solutions a été basé sur le protocole de routine du réseau CATAENAT, qui suit les concentrations en éléments majeurs (prélèvements hebdomadaires), en installant des **collecteurs dédiés à la collecte des ETM**. Le calendrier des prélèvements CATAENAT est organisé en périodes de quatre semaines, numérotées à partir du début du suivi (31/12/1992). Les prélèvements de cette étude s'étendent des périodes 194 à 207 incluses.

L'étude de l'interaction entre les apports atmosphériques et le couvert forestier a été complétée par la caractérisation des compositions en ETM dans les **cires des aiguilles** de la placette SP 11. Les échantillons ont été collectés à l'occasion d'une coupe en octobre 2008.

Dans le but d'évaluer la dynamique des ETM au sein de l'arbre, les concentrations en ETM ont été déterminées dans les différents **compartiments du sapin** sur la placette des Vosges. En juin 2007, une coupe d'éclaircie a eu lieu sur la placette SP 57. Elle a été l'occasion de prélèvements dans les différents compartiments du sapin (collaboration ONF et INRA Nancy).

Tableau 2. 2. Principaux objectifs, calendrier et analyses réalisées lors des différentes manipulations

Type de prélèvement/suivi	Principaux objectifs	Calendrier	Fréquence de prélèvement	Analyse
Sol	Dynamique des ETM au niveau des profils	Prélèvement Fév. – Avr. 07	Prélèvement ponctuel	Propriétés pédologiques Teneurs totales et extractibles en ETM
Solution de sol extraite par centrifugation de sol frais	Partition solide/solution des ETM	Juil. 07 – Juil. 08	Mensuelle	Analyse de la solution (pH, majeurs, traces, DOC) Spéciation (modèle WHAM-VI)
Solutions de sol extraites par bougies poreuses	Composition des flux de solution de sol drainant les sols	Sept. 07 - Oct. 08	Hebdomadaire	Analyse de la solution (pH, majeurs, traces, DOC)
Précipitations Hors et Sous Couvert forestier	-Apports atmosphériques actuels sur les écosystèmes -Influence du couvert	Sept. 07 - Oct. 08	Hebdomadaire	Analyse de la solution (pH, majeurs, traces, DOC) Spéciation (Ultrafiltration, modèle WHAM-VI)
Prélèvements dans les différents compartiments du sapin (SP 57)	Disponibilité et dynamique des ETM au sein du sapin	Juin 07	Prélèvement ponctuel	ETM totaux
Aiguilles (SP 11)	Interaction des apports atmosphériques avec le couvert (sapin)	Oct. 08	Prélèvement ponctuel	Extraction des cires et analyse totale et interne des aiguilles

II.2 Contraintes liées à l'étude des métaux traces

L'étude des métaux à faibles concentrations en solution impose des contraintes de manipulation particulières. Tout le flaconnage de prélèvement et conditionnement des solutions est en Téflon ou polypropylène (PP). Avant usage, ce matériel est rincé à l'HCl 1N (24h) puis trois fois à l'eau ultrapure (MQ, 18,2MΩ).

III. Prélèvement des échantillons sur le terrain

III.1 Sols

III.1.1 Collecte de sol au niveau des fosses pédologiques

En vue d'acquérir des données de teneurs en métaux totaux sur les sites étudiés, les deux fosses pédologiques décrites lors de la mise en place des placettes (Brêthes et Ulrich, 1997) ont été échantillonnées lors des premières campagnes de terrain menées de février à avril 2007. Les fosses ont été rafraîchies avec des instruments en plastique puis des échantillons de 500 g à 2 Kg ont été prélevés au niveau de chaque horizon pédologique. Au total, 58 échantillons ont été prélevés.

III.1.2 Collecte mensuelle de sol pour extraction de la solution de sol

Le prélèvement de sol a été commun avec M. Nicolas (ONF/INRA Nancy, Equipe BEF). Ce prélèvement de sol frais, avait deux objectifs : suivre l'évolution des teneurs en eau des sols (pour calibrer les modèles de bilan hydrique) et l'extraction de la solution de sol. Le prélèvement a consisté en la constitution d'un échantillon composite par horizon de sol par prélèvement de quatre carottes de sol au niveau de chaque fosse pédologique (

Figure 2.4). Les zones de prélèvement sont définies avec l'agent de l'ONF responsable de la placette autour de la fosse et sur chaque zone 12 points de prélèvements sont définis. Une fois prélevés, les échantillons sont conditionnés dans des sacs étanches et envoyés immédiatement en colis réfrigérés.

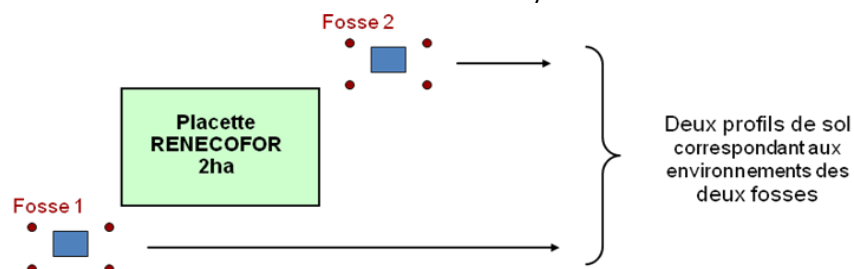


Figure 2.4. Principe de prélèvement des carottes de sol pour la constitution d'échantillons composites.

Les prélèvements ont été effectués de mars 07 à juillet 08 avec un pas de temps de 4 semaines. Les extractions de solution de sol ont été réalisées, après l'acquisition du matériel adapté à l'extraction de Juillet 07 à Juillet 08.

III.2 Solutions de sols

III.2.1 Choix des bougies poreuses

Les sites du réseau CATAENAT sont équipés de bougies poreuses en céramique. Elles sont actuellement utilisées pour le suivi de la composition des solutions de sol en éléments majeurs.

La céramique du fait de sa forte capacité d'échange n'est pas adaptée à l'extraction de solution de sol en vue de l'analyse des ETM (Rais et al., 2006). Ainsi, des bougies poreuses spécifiques à l'étude des ETM ont dû être installées dans le cadre de cette étude. Celles-ci doivent être adaptées à l'analyse de métaux traces ayant pour certains (Pb, Cu) des propriétés d'adsorption fortes.

Les bougies en plastiques sont conseillées dans le cas de l'étude des ETM (Grossmann et Udluft, 1991). Deux types de bougies en plastiques ont été utilisées lors de cette étude : des bougies Téflon/quartz (PRENART Equipment ApS) et des bougies en Nylon (ecoTech Umwelt-Meßsysteme GmbH). Les bougies en Téflon présentent l'avantage d'être théoriquement inertes vis-à-vis de la matière organique, du

phosphore et de présenter des pores de 2µm permettant de recueillir la fraction colloïdale grossière mais pourrait, selon des tests de laboratoire (Andersen et al., 2002; Rais *et al.* 2006), présenter des risques d'adsorption pour le plomb et le cuivre pour des pH supérieurs à 5, ces phénomènes devant s'atténuer suite à la mise en équilibre de la bougie avec le milieu. Cette même étude montre que le Nylon limite ces risques mais qu'il est moins inerte vis-à-vis de la matière organique. Toutefois, les études citées sont effectuées en laboratoire, dans des conditions très éloignées de celles du terrain. Notamment, les volumes drainés par les bougies sont faibles (quelques centaines de ml) et les compositions des solutions éloignées de celles de solutions de sol. Aucune étude de comparaison de bougies poreuses pour l'analyse d'éléments traces *in situ* n'est disponible à l'exception de (Geibe et al., 2006) pour Cd et Pb, et qui utilise des micro-bougies. Le choix s'est donc porté sur des bougies en Téflon, ne présentant pas d'interférence pour d'autres métaux (Cd, Zn, ...) et la MO, doublées de bougies en Nylon, qui interfèrent peu avec les métaux (Puschenreiter et al., 2005). La comparaison quantitative des concentrations mesurées dans les solutions de sol extraites par les deux types de bougies poreuses est présentée au Chapitre 3.

III.2.2 Conditionnement des bougies poreuses

Conformément aux instructions des fabricants de bougies poreuses, celles-ci ont été nettoyées avant leur installation sur le terrain. Chaque bougie a été plongée dans 1l d'HCl 0.1 M ultrapur et mise en dépression. Une fois le volume passé à travers la bougie, elle est plongée dans de l'eau ultrapure et mise en dépression. De l'eau MQ est alors pompée, jusqu'à ce que le pH en sortie corresponde au pH d'entrée. Après leur mise en place sur le terrain, les bougies ont été immédiatement mises en dépression. La solution collectée a été jetée et le suivi des concentrations a débuté au minimum 3 mois après la mise en place des bougies. Ainsi, les bougies ont pu s'équilibrer avec le milieu.

III.2.3 Mise en place des bougies poreuses

Les deux types de bougies (Nylon (EcoTech, Bonn) et Téflon/quartz (Prenart, Pays Bas)) ont été installés dans les sols à 20 et 70 cm de profondeur, à proximité des bougies du réseau CATAENAT, à l'intérieur de la placette centrale. Les deux profondeurs d'installation sont celles des bougies céramiques déjà en place du réseau RENECOFOR. La priorité a été donnée à l'équipement des horizons de surface. Pour la profondeur, et afin de réduire le nombre de prélèvements, seuls EPC 08, EPC 63 et SP 11 ont été également équipés avec les deux types de bougies. De même, tous les horizons suivis ont été équipés avec des bougies Téflon, qui n'ont pas été doublé par des bougies Nylon sur les sites SP 57 et HET 64 en profondeur (Tableau 2. 3).

Tableau 2. 3. Equipement des sites d'étude en bougies poreuses (n.e = non équipé)

Site	20 cm		70 cm	
	Nylon (N20)	Téflon (T20)	Nylon (N70)	Téflon (T70)
EPC 08	x	x	X	x
EPC 63	x	x	X	x
EPC 87	x	x	n.e	n.e
HET 64	x	x	n.e	x
SP 11	x	x	X	x
SP 57	x	x	n.e	x

La mise en place s'est effectuée avec un angle de 45° afin que le sol ne soit pas perturbé au dessus de la bougie. Un trou est effectué avec une tarière de diamètre égal à celui des bougies (2cm). Avant d'être mise en place, la bougie est placée dans un bac contenant de la boue (mélange sol/eau) et mise en dépression afin que ses pores se remplissent avec le sol. De la boue est également formée avec le sol correspondant à la dernière carotte et placée au fond du trou. La bougie est ensuite placée dans cette boue et mise en dépression. Le trou est ensuite rebouché avec de la boue et du sol d'origine. Les tubes des bougies sont connectés à des flacons de recueils (mis sous vide) placés dans une glacière

enfoncée dans le sol. Les bougies ont été utilisées par paires (deux bougies connectées à un flacon, voir Figure 2. 5).



Figure 2. 5. Mise en place in situ de bougies poreuses. Dans la glacière, chaque flacon est connecté à deux bougies. Placette EPC 63.

L'installation des bougies poreuses a dû s'effectuer en deux étapes (mars-avril 2007) et juillet 2007. En effet, des problèmes de maintien de la dépression au sein des flacons sont apparus suite à la première installation. Une nouvelle installation a été nécessaire. Ceci a permis de considérablement améliorer le prélèvement, cependant, la collecte est restée problématique sur les flacons EPC 87 N20 et T20 (collecte occasionnelle) et EPC 63 N20 (aucune collecte).

III.2.4 Protocole de prélèvement de la solution de sol par bougies poreuses

Le prélèvement des solutions de sol par bougies poreuses a été hebdomadaire durant un an de septembre 2007 à octobre 2008 (périodes 194 à 207 du sous réseau CATAENAT). Chaque semaine, un flacon de prélèvement adapté à la mise en dépression en Polypropylène (PP) propre est mis en place à la place du flacon qui était sur le terrain et contenait la solution de sol. Celui-ci est remis en dépression à l'aide d'une pompe à main (0.6 mbar soit $pF=2.7$). La mise en dépression d'effectue une fois par semaine. La dépression du flacon par rapport à la pression atmosphérique diminue lorsque de la solution est collectée. Ainsi, le pF de la solution collectée évolue au cours de la semaine. L'eau collectée par les bougies poreuses correspond donc à une eau retenue au maximum à un pF de 2,7 au sol.

III.3 Précipitations hors couvert, pluviolessivats et ruissellements de troncs

Le suivi des apports atmosphériques correspond à un suivi de dépôt total (dépôt humide et dépôt sec, accumulé sur les parois des collecteurs durant les périodes sèches).

Le suivi des précipitations est hebdomadaire et l'analyse des échantillons est mensuelle (analyse d'un échantillon moyen pondéré par le volume collecté chaque semaine). Le protocole de collecte et d'analyse est basé sur celui suivi pour le réseau CATAENAT pour la collecte des éléments majeurs. Des dispositions particulières ont cependant été prises afin d'éviter toute pollution des échantillons, dont les concentrations en éléments métalliques sont faibles. Ainsi, pour les pluies hors couvert, une jauge d'Owen dédiée à l'étude a été installée, celles du réseau étant surmontées d'un dispositif métallique. Pour la collecte des pluviolessivats et ruissellements de troncs, les dispositifs de collecte de CATAENAT ont été utilisés. Enfin, des flacons en PP conditionnés au laboratoire (rinçage HCl et eau MQ) ont été fournis aux agents pour les prélèvements.

III.3.1 Précipitations Hors Couvert

Les Précipitations Hors Couvert (PHC) sont collectées par une jauge d'Owen dédiée à l'étude (entonnoir polyéthylène (PE), diamètre 20 cm et flacons 2l PP). Il est surmonté d'un dispositif en PP destiné à éviter la contamination par les oiseaux (Figure 2. 6).



Figure 2. 6. Jauge d'Owen destinée à la collecte des Pluies Hors Couvert (PHC). Placette SP 11.

Ceci permet de mettre en place un protocole de nettoyage des entonnoirs propre à l'étude. Ainsi, les entonnoirs ne sont pas rincés chaque semaine mais laissés en place quatre semaines. Après quatre semaines, un entonnoir propre (conditionnés au laboratoire (trempage HCl 24h et rinçage MQ) et envoyé doublement ensaché sur la placette) est mis en place. L'entonnoir qui était sur le terrain est renvoyé ensaché au laboratoire. Les tests effectués sur le rinçage des parois de l'entonnoir ont montré que la proportion du flux mensuel constituée par le rinçage des parois ne constituait pas plus de 3% du flux mensuel des éléments dans le cadre de cette étude. Ainsi, l'estimation du dépôt sec restant sur les parois des entonnoirs à la fin des 28 jours de collecte, difficile à collecter, a été écartée. Lors d'une étude antérieure, il a été montré que la part des apports restant sur les parois des entonnoirs après 28 jours ne dépassait pas 18% pour tous les éléments et était même négligeable pour Al, Si et Fe (Azimi, 2005).

III.3.2 Pluviolessivats et ruissellements de troncs

III.3.2.1 Blancs effectués sur les installations de terrain

Les pluviolessivats (précipitations sous couvert, PSC) et ruissellements de troncs (RT) sont collectés grâce aux installations du réseau CATAENAT. Des blancs ont été effectués sur ces installations pour détecter d'éventuelles contaminations dues au matériel et se sont révélés négatifs (Tableau 2. 4). Des flacons d'eau MQ et d'eau acidifiée (pH 4.5) ont été versés sur les gouttières puis analysées. Les gouttières et les bidons ont été testés séparément. Les concentrations ont été rapportées à la proportion du flux hebdomadaire qu'elle représentait lors de la manipulation. Les quantités récupérées sur les équipements représentent pour tous les éléments moins de 1,6% du flux mesuré la semaine précédent le test.

Tableau 2. 4. Proportion de la quantité prélevée la semaine précédent le test mesurée dans les blancs effectués sur les gouttières et les bidons de prélèvement des pluviolessivats (%).

		Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb
Blanc Gouttière	Eau MQ	0,157	0,056	0,028	0,274	0,306	0,495	0,040	1,644	0,134
	Eau pH 4	0,093	0,021	0,012	0,039	0,107	0,122	0,020	0,185	0,065
Blanc bidons	Eau MQ	0,006	0,001	0,006	0,015	0,010	0,002	0,005	0,006	0,002
	Eau pH 4	0,001	0,0004	0,002	0,006	0,002	0,001	0,001	0,0003	0,0005

III.3.2.2 Collecte des échantillons

Les pluviolessivats sont collectés à partir des équipements CATAENAT. Pour les pluviolessivats, trois gouttières en PVC disposées en épis sont connectées à un même bidon de 10l, placé dans une fosse (Figure 2. 7).

Toutes les placettes du réseau ne sont pas équipées pour la collecte des ruissellements de troncs. Parmi les placettes sélectionnées, seules SP 11 et HET 64 sont équipées. Pour la collecte des ruissellements de tronc, deux arbres par placette sont équipés d'un tube enroulé autour du tronc et connecté à un bidon de 5l en PE. Des flacons propres (rinçage HCl 1N et eau MQ) de 250 ml en PP sont fournis aux agents pour la collecte.

(a)



(b)



Figure 2. 7. (a) Gouttières pour la collecte des pluviolessivats ou Pluies Sous Couvert (PSC). Placette EPC 08. (b) Préleveurs pour les Ruissellements de Tronc et gouttières pour la collecte des pluviolessivats. Placette HET 64.

III.4 Etude de la végétation sur les placettes de sapin

III.4.1 Prélèvement des échantillons

Les prélèvements ont été effectués à l'occasion de coupes d'éclaircies. En amont de la coupe et sur la base des inventaires, une quinzaine d'arbres ont été sélectionnés afin de représenter les classes de diamètres du peuplement.

Afin d'étudier la répartition et la dynamique (stocks et transferts) des ETM au sein de l'arbre, sur SP 57, tous les compartiments du sapin ont été échantillonnés.

Dans l'objectif de caractériser l'interaction entre les apports atmosphériques d'ETM et le couvert forestier, sur SP 11, le prélèvement s'est limité aux aiguilles du tiers supérieur du houppier. Les aiguilles ont été triées en fonction de leur année de pousse et les cires ont été extraites.

III.4.1.1 SP 57

Sur la placette SP 57, la sélection des arbres et les prélèvements ont été effectués par M. Nicolas et l'équipe BEF⁷ de l'INRA de Nancy. Au total, 16 arbres ont été échantillonnés : 12 arbres de l'essence principale (sapin) et 4 arbres de l'essence secondaire (épicéa). Le hêtre représente une surface terrière⁸ faible et n'est pas échantillonné.

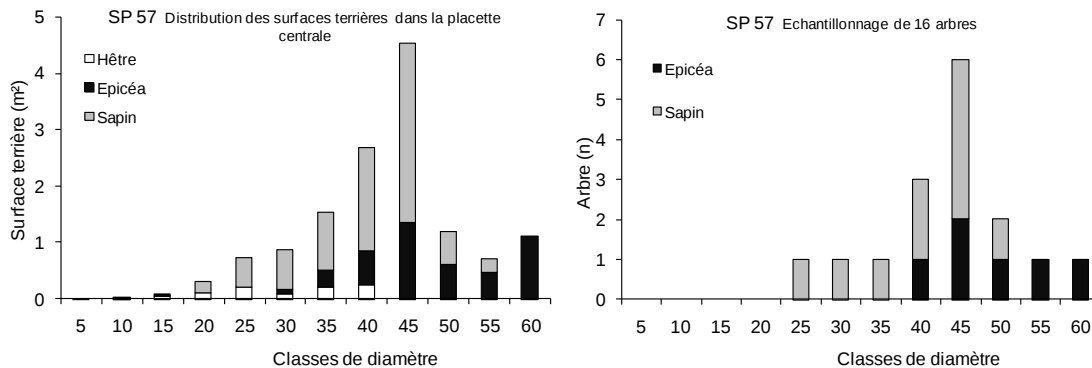


Figure 2. 8. Distribution des surfaces terrières dans la placette centrale (a) et classes de diamètre des arbres échantillonnés (b) pour la placette SP 57.

Sur le terrain, trois types d'échantillons sont prélevés : tronc, branche (axe principal et ramification) et aiguilles. Sur chaque arbre, les prélèvements suivants sont effectués afin d'assurer la représentativité des analyses:

- au niveau du tronc : 5 rondelles de 3 cm d'épaisseur sont prélevées sur le tronc selon un intervalle régulier et identique pour tous les arbres. Ces rondelles sont découpées en trois quartiers pour l'analyse chimique, la mesure de densité et l'analyse des éléments traces en distinguant dans chaque cas le bois de l'écorce.
- au niveau du houppier, 3 branches sont prélevées sur chaque arbre, respectivement dans les tiers inférieur, médian et supérieur du houppier. 3 compartiments sont distingués dans chaque branche : l'axe principal, les ramifications et les aiguilles

Au total, les analyses chimiques portent sur une vingtaine d'échantillons par arbre.

Des mesures dendrométriques sont réalisées sur chaque arbre, afin de pouvoir établir des modèles de biomasse et minéralomasse pour le peuplement.

- hauteur totale mesurée après abattage,
- diamètre du tronc sur écorce répété selon un intervalle régulier d'1 m de la souche à la cime,
- diamètre de toutes les branches à 10 cm de l'insertion.

Les échantillons de tronc sont conservés en chambres froides jusqu'à la découpe des quartiers et la séparation de l'écorce. Les échantillons de bois, d'écorce et de branches (trié en axe principal, ramifications et aiguilles) destinés aux analyses chimiques sont ensuite séchés en étuve à 65°C pour la

⁷ BEF : Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers, UR INRA 1138

⁸⁸ Surface de la section d'un arbre mesuré à 1,3 m.

détermination du poids sec. Des précautions particulières sont prises : les échantillons prélevés avec des outils métalliques sont rafraîchis pour obtenir des surfaces non potentiellement contaminées.

III.4.1.2 SP 11

De la même manière que sur SP 57, et sur la base des inventaires réalisés sur la placette, nous avons réalisé, en collaboration avec les agents, une sélection de 17 arbres représentative des classes de diamètre du peuplement.

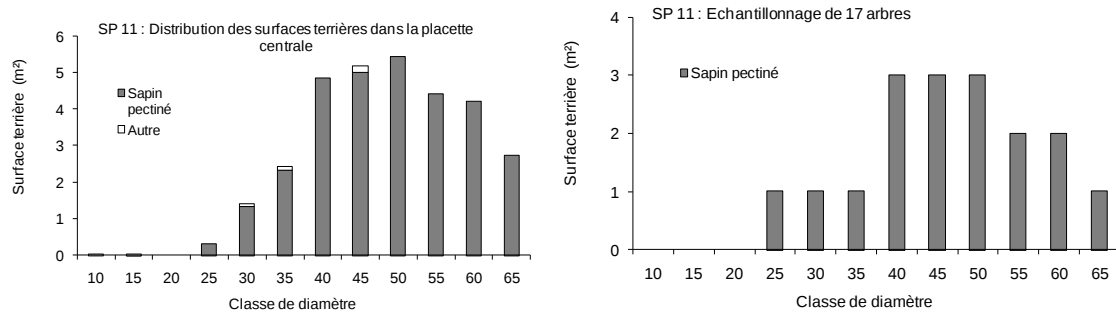


Figure 2. 9. Distribution des surfaces terrières dans la placette centrale (a) et classes de diamètre des arbres échantillonnés (b) sur SP 11.

Comme recommandé pour les analyses foliaires (UN-ECE, 2007), une branche du 4^{ème} verticille (1/3 supérieur du houppier) a été échantillonnée sur chaque arbre. Au laboratoire, les aiguilles ont ensuite été triées selon leur année de pousse.

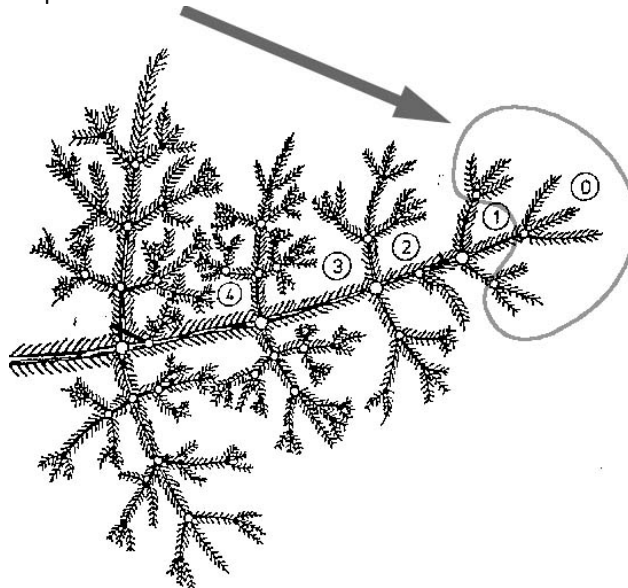


Figure 2. 10. Age des aiguilles sur une branche de sapin 0 = branches de l'année, 1= 1 an...(UN-ECE, 2007)

Les aiguilles des années 1 (0), 2 (1) et 3 (2) ont été triées. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'étuve (65°C) pour la détermination des poids secs.

IV. Traitement des échantillons de sol au laboratoire

IV.1 Mesure des principaux paramètres du sol

Les échantillons de sol prélevés au niveau des horizons des fosses pédologiques ont été séchés à l'air puis tamisés à 2mm. Des sous-échantillons tamisés de 200g ont été envoyés à l'INRA d'Arras pour des analyses granulométriques, pédologiques et des mesures des teneurs totales en éléments majeurs et traces (Tableau 2. 5). Les protocoles appliqués sont disponibles sur le site internet de l'INRA d'Arras (http://www.arras.inra.fr/pages/methode_du_las_sols.htm).

Tableau 2. 5. Analyses réalisées à l'INRA d'Arras sur les échantillons prélevés au niveau des fosses pédologiques

Ref Arras	Descriptif
Sol 0302	Granulométrie 5 fraction sans décarbonatation
Sol 0405	C/N
Sol 0501	pH eau
Sol 0502	pH KCl
Sol 0709	Extraction Cl de cobaltihexammine
Sol 0710	CEC cobaltihexammine (spectrocolorimétrie)
Sol 0719	Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)
Sol 0901	Extraction Tamm
Sol 0902	Al Tamm, obscurité (ICP-AES)
Sol 0903	Fe Tamm, obscurité (ICP-AES)
Sol 1001	Mise en solution HF
Sol 1021	Cs total HF
Sol 1020	Sc total HF
Sol 1029	Co, Cr, Cu, Ni, Zn totaux HF ICP-AES
Sol 1030	Pb, Cd, Tl, Mo totaux HF ICP-MS
Sol 1028	Sn
Sol 1025	Sb
Sol 1031	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na totaux HF ICP-AES
Sol 1101	Mise en solution alcaline
Sol 1102	Si total ICP-AES
Sol 1104	Ti total ICP-AES

IV.2 Extraction de la phase extractible au CaCl_2

IV.2.1 Choix de l'extraction au CaCl_2 0,01 M

Afin de disposer de données concernant les métaux échangeables (potentiellement disponibles pour la végétation) pour tous les horizons, et d'étudier la dynamique à l'échelle du profil, des extractions au CaCl_2 ont été effectuées sur les horizons de sol prélevés. Les extractions de métaux par des solutions de sels dilués simulent la fraction de métaux « disponible » aux végétaux (Aten et Gupta, 1996). Les sels ont l'avantage de tamponner la force ionique à une valeur théoriquement proche de celle de la solution de sol : 0.01M (Harter et Naidu, 2001) et d'éviter la dispersion des argiles (Sauvé, et al., 2000). Les sels utilisés sont NaClO_4 (MacDonald et Hendershot, 2006), KNO_3 si des mesures voltamétriques sont effectuées (Sauvé et al., 2000; Luo et al., 2006) et surtout CaCl_2 (Sauvé et al. 1996 ; Degryse et al., 2003 ; Rieuwerts et al., 2006). En effet, des comparaisons entre les méthodes d'extraction ont montré que

l'extraction au CaCl_2 était un bon indicateur de phytodisponibilité (Menzies et al., 2007). Cette méthode est normalisée aux Pays-Bas, et utilisée dans le cadre d'expertises environnementales.

IV.2.2 Méthodologie

Le ratio solide/solution et le temps d'agitation sont ceux de la norme (1/10 m/v), pendant 2h. 3g de sol tamisé à 2mm sont placés dans 30ml de CaCl_2 à 0.01M et agité pendant deux heures. Les tubes sont ensuite centrifugés (15 min, 2000g) puis filtrés à 0.22 μm (acétate de cellulose).

Les extractions ont été réalisées en triplicats afin d'évaluer la reproductibilité de la méthode. Les coefficients de variation moyens varient de 2,7 % pour Co à 16,5 % pour Zn (Tableau 2. 6).

Tableau 2. 6. Coefficients de variations moyens (n=20) observés sur les triplicats des extractions au CaCl_2 .

Elément	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
CV (%)	10,59	6,40	9,94	2,76	10,48	14,62	16,56	10,16	8,65

IV.3 Extraction de la solution de sol

Dans le contexte de l'étude de la solution de sol en tant que vecteur d'éléments minéraux et de micropolluants vers la végétation, l'objectif est d'extraire l'eau accessible à la végétation, la solution de sol est extraite du sol frais par centrifugation (Ranger et al., 2001). La limite est définie par le point de flétrissement permanent de l'eau dans le sol, qui correspond à la valeur de potentiel maximal pour un prélèvement par les racines. Cette valeur varie selon les espèces végétales (Duchaufour, 2001). Toutefois, la référence de $\text{pF} = 4.2$ est admise. Une force centrifuge opposée à ce potentiel est appliquée à chaque échantillon afin d'extraire l'eau du sol correspondant à ce potentiel.

Le potentiel de l'eau d'un échantillon de sol placé dans un champ de gravitation s'exprime ainsi (Nimmo, 1990):

$$\psi(r) = \frac{\omega^2}{2g}(r^2 - r_o^2) \quad (\text{Eq. 2. 1}),$$

avec :

- $\psi(r)$ = potentiel de l'eau à la distance r de l'axe de rotation (m),
- ω = vitesse angulaire de rotation du rotor (s^{-1}),
- $g = 9.81(\text{m.s}^{-2})$,
- r_o = rayon de la base de la colonne de sol (m).

La force centrifuge à appliquer dépendra donc du rayon du rotor et de la hauteur de la colonne de sol.

Afin de rendre possible la séparation de la solution de sol, il est nécessaire d'isoler celle-ci lors de l'extraction, en utilisant des pots de centrifugation à double fond permettant de recueillir la solution (Giesler et al., 1996).

La centrifugeuse utilisée est une Beckman Aventi J26. Le premier rotor utilisé (JS-16.500) contient des pots de 250ml. Afin de séparer la solution de sol, des pots découpés ont été insérés dans les pots de centrifugation. Ensuite, afin d'optimiser la manipulation, un nouveau rotor à pots inclinables de plus grande contenance a été acheté (rotor JS-4.0 : 4*1l). Des pots de centrifugation à double étage en Téflon ont été réalisés. Les études de résistance des matériaux et les plans (Annexe III) ont été effectués par le laboratoire CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Toulouse) et la réalisation a été assurée par JC Harichourry, à l'atelier du LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géologie, Toulouse).

L'annexe III précise les plans des pots. Afin d'extraire l'eau à $\text{pF} 4.2$, le rotor est utilisé à 3600 tr/min soit 2600 g à la base de la colonne de sol (8 cm de hauteur),

Les conditions d'extractions, les propriétés de sols et leurs conditions d'humidité au moment du prélèvement n'ont pas permis l'extraction de la solution de sol sur tous les horizons prélevés.

IV.4 Traitement des échantillons de solution

IV.4.1 Filtration des solutions

Après la mesure du pH et de la conductivité, les échantillons de solution (solution de sol, précipitations hors couvert, pluviolessivats, ruissellements de troncs) sont filtrés à 0.2 μm avec des filtres en acétate de cellulose ($\varnothing = 47 \text{ mm}$), grâce à un appareil de filtration sous vide. Le filtre est préalablement rincé avec 250ml d'eau MQ et 50 ml d'échantillon qui sont éliminés. Dans le cas de volumes de solution trop faibles, seringues et filtres seringues en acétate de cellulose sans surfactants (0.2 μm) sont utilisés. Dans ce cas également, les filtres sont rincés avec de l'eau MQ et de l'échantillon.

IV.4.2 Séparation des colloïdes

IV.4.2.1 Définition de la fraction colloïdale et implication dans la mobilité des ETM au sein des sols

La fraction colloïdale est définie comme étant comprise entre 1 μm et 1 mm par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Du fait de leur petite taille, de leur grande surface spécifique ($>10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, Citeau, (2004)) et de leur propriétés de surface, les colloïdes, de nature variée (oxyhydroxydes de fer et/ou d'Al, macromolécules organiques, ou association de ces types de colloïdes, (Buffle et al., 1998)) peuvent présenter des propriétés de sorption plus importantes des métaux que la matrice solide des sols et favoriser leur migration (Karathanasis, 1999).

IV.4.2.2 Protocole de fractionnement physique

Trois fractions sont définies de manière opérationnelle dans le cadre de cette étude: fraction colloïdale grossière, fraction colloïdale fine et fraction dissoute

Figure 2. 11). Le fractionnement physique des solutions en trois fractions est réalisé par filtration et ultrafiltration successives.) :

- 1,2 μm et 0,22 μm afin d'isoler la fraction colloïdale grossière (1.2-0.22 μm). Filtration classique. Filtres en acétate de cellulose
- 3000 Da (#1 nm) afin d'isoler la fraction colloïdale fine (0,22 μm -3000 Da) et la fraction «réellement dissoute», <3000 Da. Cette étape est effectuée grâce à des modules d'ultrafiltration de 15 ml (cellules d'ultrafiltration Millipore Amicon Ultra 3000 Da) utilisés dans la centrifugeuse.

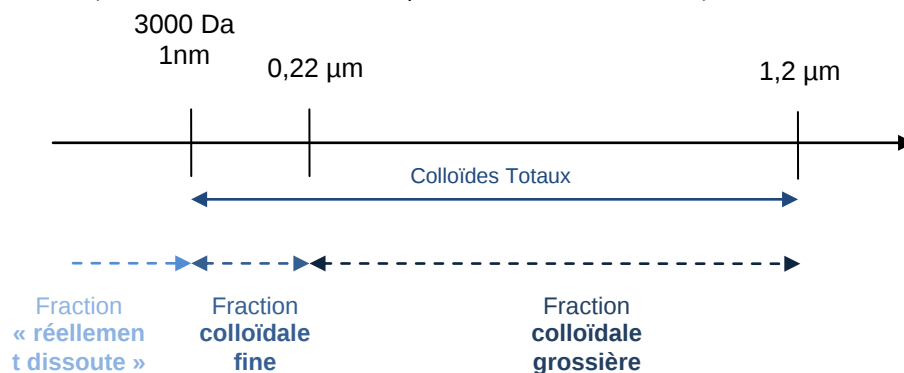


Figure 2. 11. Définition des fractions colloïdale grossière (1,2-0,22µm), colloïdale fine (0,22µm-3kDa) et dissoute (<3kDa)

IV.4.2.3 Validation du protocole de lavage des cellules

Afin d'éliminer d'éventuelles contaminations en Carbone Organique Dissous (COD) ou en métaux traces, les cellules d'ultrafiltrations sont nettoyées avant leur utilisation. Le protocole de lavage a été mis au point à partir de celui appliqué à l'université de Rennes (Pédrot et al., 2008).

Il consiste en des filtrations successives d'acide et d'eau MQ, le nombre d'étapes de rinçage restant à déterminer.

Le protocole de base (Protocole I) est le suivant : HCl 0,15 N / eau MQ / HCl 0,15 N / eau MQ / HCl 0,15 N / eau MQ / eau MQ / eau MQ (Protocole I).

Pour connaître la contamination induite par les cellules, des mesures de COD et des concentrations en métaux sont effectuées sur la dernière eau de lavage des cellules. Si celles-ci ne sont pas satisfaisantes, un cycle de lavage supplémentaire est effectué. Des protocoles avec un et deux cycles acide / eau supplémentaires (Protocole II et III) ont donc été menés en parallèle. Le protocole le plus long (III) a été retenu au regard des résultats obtenus pour le COD (Tableau 2. 7). La contamination en éléments traces est négligeable pour tous les protocoles (concentrations dans les eaux de lavage inférieures aux limites de détections).

En ce qui concerne la rétention par absorption d'éléments traces, elle a été testée et jugée négligeable (Pourret et al., 2007).

Tableau 2. 7. Moyenne et écart type des concentrations en COD (mg. l⁻¹) des blancs selon les différents protocoles

Protocole	Moyenne des concentrations en COD (mg. l ⁻¹)	Ecart-type
Protocole I	0,283	0,093
Protocole II	0,061	0,036
Protocole III	0,037	0,035

Les cellules sont conservées pleines d'eau MQ en chambre froide à 4°C jusqu'à leur utilisation.

IV.5 Traitement des échantillons de végétation

IV.5.1 Broyage

Le broyage des échantillons d'aiguilles (SP 57 et SP 11) a été réalisé à Ecolab avec des broyeurs (à main ou automatique à billes) en agate, permettant d'éviter toute contamination métallique des échantillons.

Les échantillons des autres compartiments des arbres de SP 57 ont été broyés à l'INRA de Nancy avec des broyeurs en inox.

Afin de contrôler une contamination potentielle, des échantillons de différentes duretés (ramifications, axes principaux) ont été broyés par les deux types de broyeurs puis minéralisés et analysés. Aucune contamination n'a été mise en évidence, les différences observées sur les concentrations moyennes ne sont pas systématiques et sont liées à l'hétérogénéité des échantillons (Tableau 2. 8).

Tableau 2. 8. Ecart relatif (%) mesurés entre les concentrations mesurées sur les échantillons broyés avec les différents types de broyeurs (Inox- Agate) (n=3).

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Ramification	-16,0	-5,9	-5,9	-15,0	-0,4	-25,9
Axe	-27,6	-11,6	-0,2	-6,3	-18,8	-2,8

IV.5.2 Extraction des cires des aiguilles

Afin de caractériser l'interaction entre les apports atmosphériques et le couvert forestier par la quantification des teneurs en ETM présentes dans les cires, les cires ont été extraites sur les aiguilles de SP 11 (trois années de pousse). Deux types d'échantillons ont ensuite été considérés : aiguilles totales et aiguilles dont la cire avait été extraite (fraction interne des aiguilles). Le protocole suivant a été appliqué (J.P Garrec, INRA Nancy, communication personnelle). 500 mg d'aiguilles sont mis en contact avec 20 ml de solvant toluène/tétrahydrofurane (1/1) (Suprapurs). Le temps de trempage est compris entre 30 et 120s. Il a été fixé à 100 secondes par des manipulations préliminaires sur des aiguilles fraîches. Le temps de contact doit permettre d'éliminer la couche cireuse sans pour autant attaquer les cellules d'aiguilles (apparition d'une coloration verte par l'extraction de la chlorophylle des tissus mésophylliens).

IV.5.3 Minéralisation

Deux séries de manipulations ont été nécessaires. La première (Avril 08) a concerné les échantillons d'aiguilles de SP 57. Elle a été effectuée en salle blanche (LMTG Toulouse), par attaque HF/HNO₃/H₂O₂ sur plaques chauffantes. La deuxième série a concerné tous les autres échantillons. Elle a été effectuée par attaque HNO₃/H₂O₂ en microonde (220°C, 20 bar), au centre de recherche public Gabriel Lippman (Luxembourg). Avant la deuxième série, la concordance des deux méthodes a été vérifiée par l'analyse d'échantillons d'aiguilles minéralisés selon les deux méthodes. Aucun biais systématique n'a été mis en évidence, des écarts de mesure de -15 à +15% pouvant cependant relevés.

Dans les deux cas, des blancs de procédures ont été analysés lors de chaque série. Aucune contamination n'a été détectée, les blancs présentant des concentrations inférieures aux limites de détection de l'ICP-MS pour les échantillons étudiés.

La répétabilité de la méthode a été testée par la réalisation de triplicats. Celle-ci est excellente puisque les coefficients de variation ne dépassent pas 6%

Tableau 2. 9. Coefficients de variation observés sur les triplicats (n=8).

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
CV (%)	6,0	3,6	2,7	5,0	3,7	4,8

La précision des procédures de minéralisation et d'analyse a été contrôlée par l'utilisation d'un échantillon certifié (NIST 1575a, aiguille de sapin). Une sous estimation systématique (de 2 à 24%) des valeurs certifiées (12 répétitions de la minéralisation et analyses de l'échantillon certifié a été notée (Tableau 2. 10).

Tableau 2. 10. Valeurs certifiées (NIST 1575a) et mesurées en µg.g⁻¹.

	Moyenne (n=12)	Ecartype	Min	Max	Valeur certifiée	Ecart à la valeur certifiée (%)
Co	0,047	11,4	0,034	0,065	0,06	-23,5
Ni	1,2	0,008	1,1	1,3	1,47	-18,2
Cu	2,6	0,1	2,4	3,8	2,80	-7,1
Zn	33,2	0,4	30,7	35,0	38,00	-12,7
Cd	0,18	1,2	0,15	0,21	0,23	-21,1
Pb	0,16	0,02	0,10	0,28	0,17	-2,0

Les valeurs inférieures aux valeurs certifiées peuvent indiquer une minéralisation incomplète. Toutefois, les valeurs maximales peuvent être supérieures aux valeurs certifiées pour certains éléments (Co, Cu, Pb). Ces écarts à la valeur certifiée peuvent être dus à l'hétérogénéité du matériel de référence. Pour la suite de l'analyse, ces écarts à la valeur certifiée n'ont pas de conséquences pour la comparaison des échantillons entre eux.

V. Analyse chimique des échantillons

Le Tableau 2. 11 résume les analyses effectuées. Dans le cas des précipitations (hors et sous couvert), les analyses d'éléments majeurs réalisées en routine au niveau du réseau CATAENAT ont été utilisées.

Tableau 2. 11. Synthèse des analyses effectuées sur les différents types d'échantillons (PHC = Précipitation Hors Couvert, PSC= Précipitations Sous Couvert, RT= Ruissellement de Tronc)

Type d'échantillons	pH, conductivité	COD ¹	Anions ²	Cations majeurs ³	Traces ⁴
Solution de sol (Bougies)	x	x	x	x	x
Solution de sol (centrifugation)	x	x	x	x	x
PHC	x	-	-	-	x
PSC	x	x	-	-	x
RT	x	x	-	-	x
Echantillons de végétation	-	-	-	x	x

1 : Analyseur de Carbone TOC 5000 Shimatzu

2 : HPLC :Dionex DX-120

3 : ICP-AES

4 : ICP-MS

V.1 Carbone Organique Dissous et SUVA

Le carbone organique dissous est mesuré avec un analyseur de Carbone TOC 5000 Shimatzu (détecteur IR). Les échantillons sont préalablement filtrés et acidifiés à pH 2 (HCl ultrapur). L'acidification permet la conservation de l'échantillon et le dégazage du carbone inorganique. Aucune précipitation n'a toutefois été observée. La limite de détection est de 0,5 mg.l⁻¹. Deux gammes ont été utilisées en ajustant les volumes d'échantillons injectés et la sensibilité du détecteur : 0-5mg.l⁻¹ et 15-40 mg.l⁻¹.

L'indice SUVA (Specific UV Absorbance) correspond à l'absorbance UV à une longueur d'onde donnée, normalisée à la valeur de COD. Il est défini comme suit (Amery et al., 2007):

$$SUVA = \frac{A^{254} \cdot 1000}{b \cdot [COD]} \text{ (l.mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{) (Eq. 2. 2),}$$

où

- A^{254} : Absorbance de l'échantillon à 254 nm, sans dimension,
- b : largeur de la cuve d'absorbance (ici 1cm), en m,
- COD : concentration en Carbone Organique Dissous (mg.l⁻¹).

L'absorbance à 254 nm est mesurée avec un spectrophotomètre UV (Secoman UVi-lightXT5).

Il a été corrélé à l'aromaticité du carbone organique dissous mesuré par ¹³C NMR (6,52*SUVA+3,63) (Weishaar et al., 2003). En effet, l'absorbance à 254 nm correspond à la transition π - π^* des cycles aromatiques (Chin *et al.*, 1994).

V.2 Anions

Les anions majeurs (Cl, NO₃, SO₄, PO₄) ont été analysés à Ecolab par chromatographie ionique HPLC. (Dionex DX-120). Les limites de détection sont de 0,01 mg.l⁻¹ pour Cl et 0,02 mg.l⁻¹ pour SO₄ et NO₃.

V.3 Cations majeurs

Les cations majeurs (Ca, Mg, Na, K) ont été analysés dans le cas des échantillons d'aiguille à l'ICP OES (Inductively Coupled Plasma associated to an Optic emission Spectrometer), thermo iris Intrepid II XDL à Ecolab. Les limites de quantifications varient selon les séries d'analyse mais sont de l'ordre du mg.l⁻¹.

V.4 Eléments traces

Les éléments traces ont été analysés à l'ICP-MS (Induced-Coupled-Plasma-Mass Spectrometer), 7500 ce, Agilent Technologies. Il est équipé d'une cellule de collision. Chaque analyse peut être effectuée en mode « gaz » ou « sans gaz » puisqu'un flux d'He peut être ajouté au plasma afin d'éliminer les composés interférents formés. Une quantité connue d'In et de Re est ajoutée à chaque échantillon pour une calibration interne. L'appareil est calibré après chaque série de 10 à 15 échantillons. Des solutions de référence (SLRS4) sont utilisées à chaque série d'analyse. Les différences de recouvrements des valeurs certifiées pour les éléments traces sont systématiquement inférieures à 5%.

Les limites de détermination sont en moyenne sur les séries d'analyse < 0.5 µg.l⁻¹ pour Fe et Al, <0.05 µg.l⁻¹ pour Mn, Ni, Cu et Zn et < 0.005 µg.l⁻¹ pour Cd, Sb and Pb.

VI. Modélisation de la spéciation des ETM en solution (WHAM-VI)

VI.1 Description du modèle

Le logiciel WHAM-VI (Windermere Humic Aqueous Model) a été utilisé afin de prédire la spéciation des métaux en solution. WHAM-VI modélise notamment l'interaction entre les cations et la matière organique naturelle (Tipping, 1998; Tipping, 2002). Les substances humiques sont modélisées comme des sphères rigides. Les sites réactifs portés par la matière organiques sont 8 sites de dissociation de protons. Deux groupes (A : acides forts et B : acides faibles) de constantes d'équilibres sont constituées. Les sites du groupe B sont moins abondants que les sites du groupe A. Des complexes bidentés et tridentés (amélioration du modèle VI par rapport au modèle V) peuvent être simulés en mettant en œuvre deux ou trois sites. La différenciation des acides fulviques et humiques par le modèle est effectuée en affectant des diamètres différents aux sphères représentant les classes d'acides et également des densités de sites différentes. Ainsi, les acides fulviques sont modélisées par des sphères de plus petite taille, présentant une surface de réaction plus importante mais une densité de sites plus faible.

VI.2 Données d'entrée

Les caractéristiques de la solution à préciser sont la température, la pression partielle de CO₂ et la teneur en matière en suspension (=0 dans le cas de spéciation en solution, = à la « concentration » de sol en g.l⁻¹ dans le cas de l'utilisation pour la modélisation de la partition solide/solution).

Les données d'entrée sont le pH de la solution, les concentrations en cations majeurs (Ca, Mg, Na, K, Mn), anions majeurs (Cl, NO₃, SO₄, PO₄), et concentrations totales en ETM (mol.l⁻¹). Les concentrations en Fe et Al en entrées dépendent de la solution considérée. Le COD est considéré comme étant constitué de 65% d'acides fulviques (Tipping, 2002). La conversion carbone/matière organique est obtenue avec un rapport 2 (Tipping et al., 2003).

Pour chaque élément, les concentrations totales, dissoutes ainsi que les activités ou concentration en ion libre peuvent être choisies comme données d'entrée.

VI.3 Sorties du modèle

Le modèle fourni en sortie les activités et concentrations des différentes espèces présentes (ion libre, complexation par les ligands inorganiques, complexation par les ligands organiques).

VI.4 Hypothèses sur les données d'entrée

Dans le cas du calcul de la spéciation en solution, les données d'entrée critiques sont les concentrations en Fe et Al à considérer. En effet selon le pH et la solution considérée, les concentrations mesurées peuvent être opérationnellement surestimées par la mesure d'hydroxydes de ces éléments. Il convient avant de commencer les calculs de spéciation de comparer les concentrations totales mesurées en solutions aux concentrations maximales pouvant être mesurées en solution si l'équilibre est contrôlé par les hydroxydes (relation fonction du pH). L'étude de la spéciation doit confirmer la présence d'hydroxydes.

VI.4.1 Solutions de sol

Les solutions de sol étudiées sont saturées vis-à-vis des hydroxydes de **fer**. En effet, l'activité de Fe^{3+} prédite par WHAM-VI prédite à partir des concentrations totales en Fe est supérieure à l'activité en équilibre avec les hydroxydes. Ainsi, WHAM prédit une légère sursaturation en hydroxydes de Fer. Les données d'entrée utilisées sont ainsi les activités et Fe^{3+} prédite par l'équilibre avec les hydroxydes ($a_{\text{Fe}^{3+}} = 2,7 - 3 \cdot \text{pH}$ (Tipping et al., 2003)). Les calculs de spéciation montrent que Fe est largement présent sous forme d'hydroxydes dans les solutions de sol.

Dans le cas de **l'aluminium**, la saturation dépend du pH. La constante d'équilibre considérée avec les hydroxydes est 8,5 (Tipping et al., 2003). Pour les solutions les plus acides, les solutions ne sont pas saturées vis-à-vis des hydroxydes puisque les concentrations totales en Al mesurées en solution sont inférieures à l'équilibre avec les hydroxydes ($K_{s,0}=8,5$). Les concentrations totales en aluminium mesurées peuvent être utilisées. Dans ce cas, d'autres équilibres (complexation avec la matière organique) contrôlent les concentrations totales en Al en solution. Dans le cas des solutions les plus basiques, ce sont les activités prédites par l'équilibre avec les hydroxydes qui sont utilisées, puisque les activités prédites en Al^{3+} sont supérieures à celles de l'équilibre avec les hydroxydes. Le calcul de la spéciation montre par ailleurs que Al est présent minoritairement sous forme d'hydroxydes, sauf dans le cas des horizons à pH élevés et pauvre en matière organique dissoute

VI.4.2 Pluviolessivats

- Concentrations en Fe et Al

Le même travail a été effectué dans le cas des pluviolessivats. La spéciation dans ces solutions diffère de celle des solutions de sol puisque Fe et Al sont présents quasi intégralement sous forme complexée avec la matière organique. En effet, la comparaison des concentrations totales en Fe et Al avec les concentrations à l'équilibre montre comme dans le cas des solutions de sol, que les concentrations mesurées sont supérieures. Toutefois, les calculs de spéciations montrent que Al et Fe sont complètement complexés par la MO. Ainsi, un contrôle des activités en solutions par les hydroxydes est peu probable. Les concentrations totales en Fe et Al sont donc utilisées dans ce cas comme données d'entrée.

- Concentration en Carbone dans les différentes fractions des pluviollessivats

Dans le cas de la manipulation de fractionnement physique des pluviollessivats par ultrafiltration à 3kDa, un ajustement du pourcentage de carbone dans la phase ultrafiltrée a été effectué. Il est basé sur la concordance des concentrations en ion libre prédites dans les fractions filtrées à 0,22 et ultrafiltrée (minimisation de la somme des carrés des écarts entre les concentrations en ion libre mesurées après la filtration à 0,22 µm et l'ultrafiltration).

VII. Modélisation du flux d'eau drainée dans les sols : utilisation du modèle biljou

Le calcul de bilan d'éléments à l'échelle de la placette nécessite l'estimation des lames d'eau drainées. Dans le cas de deux sites (SP 57 et EPC 08), des données acquises par M. Nicolas (notamment les densité d'enracinement et la densité apparente) au cours de son travail au BEF à Nancy ont permis d'utiliser un modèle de bilan hydrique pour l'estimation de la lame d'eau drainée.

Le modèle « biljou » est un modèle de bilan hydrique, à compartiments et adapté à la placette forestière (Granier et al., 1999). Les données d'entrées sont d'une part des données météorologiques journalières (Pluie incidente, température de l'air, vitesse du vent, rayonnement global, déficit de saturation de l'air, évapotranspiration potentielle (ETP) calculée par la Formule de Penmann (Badeau et Ulrich, 2008)) et d'autre part des données concernant les différents horizons de sol étudiés (Densité apparente et réelle, épaisseur, densité de racine, humidité au point de flétrissement et réserve utile). Les données météorologiques utilisées sont dans les celles collectées au niveau de la station CATAENAT.

Le modèle a été calibré en utilisant les mesures d'humidité du sol effectué sur les échantillons utilisés pour l'extraction de la solution de sol en collaboration avec l'équipe de l'INRA-BEF Nancy (vanderHeijden, 2009).

VIII. Etablissement de bilans biogéochimiques à l'échelle de l'écosystème

VIII.1 Bilan pour une placette forestière

Le bilan minéral stationnaire à l'échelle de la placette forestière s'écrit comme suit (loi de conservation de la masse, Bartoli, 1986 ; Probst et al., 1992 ; Dambrine et al., 1995) :

$$\text{Entrées} - \text{Sorties} \pm \Delta \text{Stocks} = 0 \quad (\text{Eq. 2. 3}),$$

Dans un écosystème forestier, les entrées sont les apports atmosphériques et l'altération. Les sorties de l'écosystème sont les exportations par la biomasse (puisque la forêt est exploitée) et le drainage en bas de la colonne de sol. Le bilan s'écrit donc ainsi :

$$(\text{Dépôts Atmosphériques} + \text{Altération}) - (\text{Exportation par la biomasse} + \text{drainage}) \pm \Delta \text{Stocks} = 0$$

Calcul de chaque terme du bilan

VIII.1.1 Dépôts Atmosphériques

Les apports atmosphériques totaux (DT = Dépôt Total) sur les écosystèmes terrestres se font sous forme de Dépôt Sec (DS) et Dépôt Humide (DH) :

$$DT(i) = DS(i) + DH(i) \quad (\text{Eq. 2. 4}).$$

Avec:

DT(i) = Dépôt Total de l'élément (i),

DS(i) = Dépôt Sec de l'élément (i),

DH(i) = dépôt Humide de l'élément (i).

VIII.1.1.1 Estimation du dépôt humide

Le dépôt humide (« wet-only ») est habituellement recueilli par des collecteurs découverts uniquement durant les épisodes pluvieux. Toutefois, la mesure de dépôt total tel qu'il a été mesuré lors de cette étude est utilisée pour l'estimation du dépôt humide. L'utilisation du dépôt total (« bulk ») hors couvert pour l'estimation du dépôt humide conduit à une sur estimation de celui-ci, puisque la mesure prend en compte une partie du dépôt accumulé sur les parois du collecteur pendant les périodes sèches (Staelens et al., 2008). Toutefois, l'utilisation des collecteurs wet-only n'est pas complètement fiable puisqu'un retard à l'ouverture du collecteur peut engendrer un sous estimation du dépôt.

VIII.1.1.2 Estimation du dépôt sec

Le dépôt sec ne peut être mesuré directement puisque la canopée offre une surface de contact complexe avec l'atmosphère. Ainsi, des arbres artificiels ont été utilisés pour simuler cette surface de contact et estimer le dépôt sec (Dambrine et al., 1998). L'étude de la composition des mousses permet d'intégrer un dépôt total, humide mais également particulaire (Gombert et al., 2005).

Une méthode d'estimation du dépôt sec pour les métaux a été proposée (Mayer, 1983). Elle est basée sur l'estimation de la quantité de l'élément capté par l'arbre via les racines et ne prend pas en compte par exemple les effets de blocage du plomb au niveau des racines, pourtant observée expérimentalement (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Elle ne conduit donc pas à des estimations correctes du dépôt sec.

Dans le cas d'un terme d'échange avec la canopée, une fraction du flux net peut être attribuée à l'exudation par la canopée, le reste étant attribué au dépôt sec (Probst et al., 1990). Toutefois, des données permettant d'attribuer une certaine fraction du flux à la l'exudation ne sont pas disponibles dans le cas des ETM.

La méthode la plus répandue consiste à utiliser la composition des pluviollessivats et la concentration d'un ion n'interagissant pas avec la canopée et utilisé comme traceur (Ulrich, 1983). La méthode de calcul (the « filtering approach ») est rappelée ici.

Au niveau d'un écosystème forestier, les précipitations interagissent (Echange = assimilation+ exudation) avec le couvert forestier et le flux sous couvert s'écrit ainsi (Lovett et Lindberg, 1984) :

$$F_{SC}(i) = DT(i) + Echange(i) \quad (Eq. 2. 5),$$

$$F_{SC}(i) = DS(i) + DH(i) + Echange(i)$$

Où : $F_{SC}(i)$ est le flux sous couvert de l'élément (i), et $Echange(i)$ est le terme d'échange entre les apports atmosphériques et le couvert.

Ainsi, le flux net sous couvert d'un élément ($F_{net_{SC}}(i)$) s'écrit :

$$F_{net_{SC}}(i) = F_{SC}(i) - DH(i) = DS(i) + Echange(i) \quad (Eq. 2. 6).$$

Le dépôt sec de l'élément (DS(i)) est obtenu par la formule suivante :

$$DS(i) = F_{HC}(i) * \frac{DS(I)}{F_{HC}(I)} \quad (\text{Eq. 2. 7}),$$

où :

$$DS(I) = F_{net_{SC}}(I) = F_{SC}(I) - F_{HC}(I) \quad (\text{Eq. 2. 8}).$$

Le dépôt sec de l'élément de référence, (I), supposé ne pas interagir avec la canopée est calculé par différence du flux sous couvert et du flux hors couvert (Eq. 2.8).

L'utilisation d'un élément comme traceur suppose qu'il n'interagisse pas avec la canopée. De plus, les éléments pour lesquels le calcul du dépôt sec sera effectué devront être déposés de la même manière (particules de mêmes tailles et propriétés hydrodynamiques) au niveau de la canopée.

La méthode utilisée pour les éléments traces est la même que celle utilisée pour les éléments majeurs (Ukonmaanaho et al., 2001).

VIII.1.2 Altération

Les flux d'altérations en ETM ont été calculés à partir des taux d'altération en cations basiques, estimée sur les sites avec le modèle PROFILE, (Sverdrup et Warfinge, 1993) par Party, (1999). En effet, les taux d'altération en ETM sont considérés proportionnels aux taux d'altérations en cations basiques (Vrubel et Paces, 1996 ; deVries et al., 2005).

$$M_w = f_w * BC_w * \frac{[M]_{pa}}{[BC]_{pa}} \quad (\text{Eq. 2. 9})$$

Où:

M_w = Flux d'altération des métaux dans l'horizon considéré ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$),

f_w = épaisseur de l'horizon considéré,

BC_w = Flux d'altération en cation basiques ($\text{mol}_c \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$),

$[M]_{pa}$ = concentration en l'élément considéré dans le matériau parental ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),

$[BC]_{pa}$ = concentration en cations considéré dans le matériau parental ($\text{mol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$).

VIII.1.3 Exportation par la biomasse

Le flux d'exportation par la biomasse correspond au flux d'immobilisation dans la partie exploitée de l'arbre, soit le tronc. De plus, dans le cas des peuplements matures étudiés ici, la biomasse du houppier est supposée constante. Ce flux a été calculé par le produit des concentrations dans le tronc (mesurées dans le cas de SP 57 et en utilisant des données de la littérature pour les autres placettes) aux accroissements courant (actuels) sur les sites d'étude. Dans le cas de SP 57, l'accroissement courant a été estimé à partir des données d'inventaires effectués sur la placette (Vanderheijden, 2009). Pour les autres placettes, les tables de production et la simulation ont été utilisées (Tableau 2. 1).

Tableau 2. 12. Modes de détermination des accroissements courants

Placette	Source / mode de calcul de l'accroissement
EPC 08	Table de production - Epicéa commun nord est/ Cluzeau et al., 1998
EPC 63	Table de production - Epicéa commun ouest du massif central
EPC 87	Table de production - Epicéa commun ouest du massif central
HET 64	Simulation capsis - Cathetine Deleuze
SP 11	Table de production- sapin pectiné des Vosges/ Cluzeau et al., 1998
SP 57	Gregory Vanderheijden (Inventaires SP 57)

VIII.1.4 Drainage

Le flux de drainage est estimé par la multiplication de la lame d'eau drainée par la concentration moyenne mesurée dans les solutions de sol prélevées par bougies poreuses. Le drainage peut ainsi être estimé à 20 et 70 cm.

La lame drainée est estimée dans le cas de EPC 08 et SP 57 (pour lesquels les données nécessaires étaient disponibles) par le modèle biljou. Dans ce cas, la lame d'eau est connue avec un pas de temps journalier. Les mesures de concentrations sont hebdomadaires. Le flux hebdomadaire est obtenu par le produit de la lame d'eau par la concentration correspondante. Pour le cas des périodes où la collecte d'échantillon n'a pas été possible (SP57), la concentration moyenne annuelle a été appliquée à la lame correspondante. Les flux hebdomadaire sont ensuite été sommés pour obtenir un flux annuel.

Pour les autres placettes, la lame d'eau annuelle est estimée à partir de la pluviométrie annuelle (Badeau et Ulrich, 2008). Dans ce cas, une concentration moyenne annuelle est considérée. Le flux annuel est alors le produit de la lame annuelle par la concentration moyenne annuelle.

IX. Etablissement de charges critiques pour les sites d'études

IX.1 Hypothèses de calcul des charges critiques

Les Charges Critiques en métaux (Cd, Pb) sont estimées sur la base des hypothèses suivantes. Tout d'abord, les CC (CC) sont estimées en l'état actuel des connaissances ; cet outil est donc évolutif. Elles sont estimées à une échelle de temps longue, qui doit avoir permis l'établissement de l'équilibre. Elles supposent ainsi la stabilité des valeurs actuelles des paramètres utilisés pour leur établissement (Schutze et al., 2004).

La charge critique est établie pour une cible à protéger. Dans le cas des écosystèmes terrestres, la cible à protéger est l'horizon de surface du sol. La référence toxicologique est une concentration critique à ne pas dépasser dans la solution de sol, pour protéger 95% des espèces présentes.

IX.2 Etablissement de la charge critique

La charge critique est établie sur la base d'un bilan (Eq.2.3) pour l'horizon de surface du sol. Les entrées sont les apports atmosphériques et les sorties l'exportation par la biomasse et le drainage. L'altération n'est pas considérée dans les données d'entrée puisque l'on cherche à établir un flux maximal d'entrée anthropique sur l'écosystème.

Afin d'établir la charge critique, on se place à un état critique théorique (la concentration de la solution de sol est égale à la concentration critique), pour lequel le flux critique anthropique est égal aux flux de sortie. Cet état est stationnaire ($\Delta\text{Stocks}=0$) et suppose que le métal est en équilibre avec le milieu. En cet état, un dépassement de la charge critique induirait un dépassement de la concentration critique en solution et donc un effet néfaste pour l'écosystème.

Ainsi, Le flux critique est égal à la somme des flux d'exportation par la biomasse et de drainage à la base de l'horizon considéré

La charge critique d'un élément M, $(CC(M))$ s'écrit donc :

$$CC(M) = Mu_{crit}(M) + Mle_{crit}(M) \quad (\text{Eq. 2. 10})$$

Où :

- Mu_{crit} est le flux d'exportation par la biomasse à l'état critique. Il est estimé avec les taux de croissance et les concentrations actuelles dans la végétation. Cette hypothèse conduit probablement à une sous estimation de ce flux et donc de la charge critique, ce qui va dans le sens du principe de précaution.

- $M_{le,crit}$ est le flux de drainage à l'état critique, obtenu par le produit de la concentration critique par le flux de drainage sur le site.

Les charges critiques visent à évaluer la sensibilité d'un écosystème vis-à-vis d'un polluant atmosphérique donné. Tout dépassement de la charge critique conduit à un effet néfaste sur cet écosystème. L'échelle de temps à laquelle ces effets seront visibles dépend de la dynamique du polluant dans l'écosystème (Figure 2. 12).

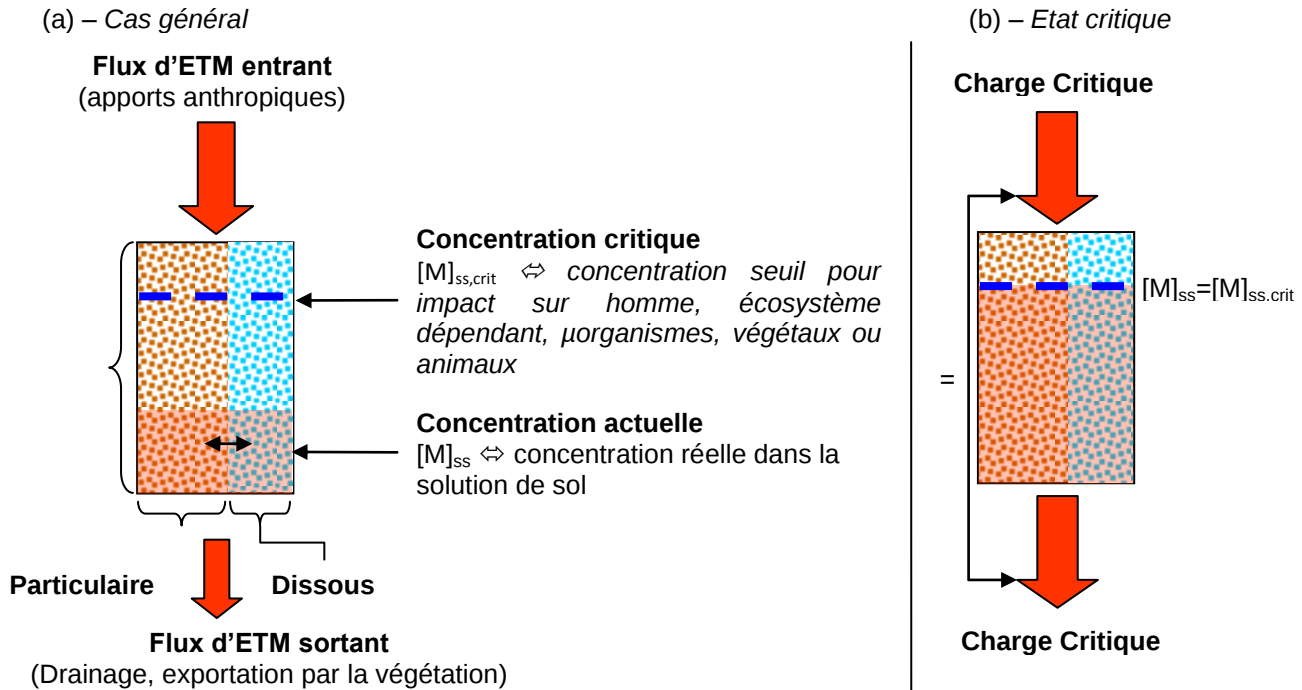


Figure 2. 12. Bilan pour l'horizon de sol considéré pour l'établissement des charges critiques. (M_{ss} = Concentration du métal M dans la solution de sol $M_{ss,crit}$ = concentration critique dans la solution de sol). D'après Bur, 2009.

IX.3 Etablissement des limites critiques

La limite critique pour les organismes est une concentration maximale en ion libre en solution ($[M]_{free,crit}$) au-delà des effets sur les organismes sont observés (Lofts et al., 2004).

Sur la base de données publiées de tests ecotoxicologiques, elle est exprimée comme une fonction dépendante du pH (Lofts et al., 2004), (Eq 2.10) :

$$\log[M]_{free,crit} = \alpha * pH + \gamma \quad (\text{Eq. 2. 11}).$$

En effet, cette équation prend en compte l'effet protecteur des cations (H^+ , Ca^{2+} ...) présents dans la solution de sol. Ces cations sont en compétition avec les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption potentiels sur les organismes cibles.

Les coefficients pour l'établissement des limites critiques en fonction du pH de la solution de sol sont indiqués dans le Mapping Manual (Eq 2.11 et Eq 2.12) (Schutze et al., 2004).

$$\log[Cd]_{free(critic)} = -0.32pH_{ss} - 6.34 \quad (\text{Eq. 2. 12})$$

$$\log[Pb]_{free(critic)} = -0.91pH_{ss} - 3.80 \quad (\text{Eq. 2. 13}).$$

La charge critique est ensuite basée sur un bilan pour le métal total. Les concentrations totales en solution correspondant aux concentrations critiques en ion libre sont déterminées avec le logiciel WHAM-VI. (deVries et al., 2005).

Chapitre 3

Dynamique des ETM dans les sols forestiers



I. Introduction

La partage des ETM au sein des sols et notamment le fractionnement solide/solution a une place centrale dans l'étude de la dynamique et de l'impact potentiel des métaux dans les écosystèmes. Son étude dans le cadre d'écosystèmes forestiers faiblement contaminés nécessite l'acquisition de données fiables concernant la solution de sol.

Ainsi, ce chapitre présente les résultats obtenus avec trois moyens de collecte de la solution de sol (bougies poreuses et centrifugation de sol frais), afin d'étudier in situ les effets du mode de collecte sur la composition de la solution de sol.

Les données ainsi acquises de concentration dans la solution de sol mais également de concentrations totales et extractibles des ETM dans les sols permettent de caractériser les sites d'étude et la dynamique des métaux à l'échelle des profils de sols.

Enfin, dans l'objectif de la prédiction des concentrations en solution à partir des paramètres du sol, des fonctions de transfert sont établies par la mise en relation des propriétés du sol et de la solution de sol (Article EJSS). Il convient d'établir des modèles adaptés aux sols forestiers faiblement contaminés, et ce pour tous les éléments étudiés.

II. Les solutions de sol: moyens de collecte et caractéristiques

La solution de sol est un compartiment clé de l'écosystème puisqu'elle constitue le vecteur des éléments vers la biosphère et les eaux de surface et souterraines. L'étude de sa composition renseigne à la fois sur les processus immédiats et de long terme trouvant place dans le sol (Védy et Bruckert, 1979). Sa collecte est une étape cruciale, le mode de collecte ayant une influence sur la composition de la solution (Zabowski et Ugolini, 1990).

Plusieurs dispositifs peuvent être mis en œuvre (Zabowski et Ugolini 1990; Giesler et al., 1996 ; Marques et al. 1996 ; Ranger et al., 2001; Geibe et al., 2006):

- Au laboratoire, la solution de sol peut être extraite du sol frais par **centrifugation**. Des pots à double fond doivent être utilisés afin de séparer les phases durant la centrifugation. C'est une méthode destructive mais qui permet l'extraction de la solution de sol d'un horizon précis.
- Sur le terrain, des **lysimètres avec tension** (bougies poreuses) ou **sans tension** (plaques lysimétriques) sont utilisés. Ce sont des méthodes non destructives qui permettent des suivis temporels.

Ces différents moyens de collecte permettent d'accéder à des solutions de sol liées au sol par des potentiels matriciels différents (Marques et al. 1996; Ranger et al., 1997).

- La centrifugation permet d'extraire la solution de sol retenue par le sol à des potentiels matriciels élevés. Lors de cette étude, une extraction à un pF de 4, correspondant au point de flétrissement du sol (Duchaufour, 2001) a été choisie. L'eau contenue dans des pores fins du sol est extraite. Elle est caractérisée par un temps de séjour important dans le sol et sa composition reflète l'équilibre avec les phases solides du sol (Marques et al. 1996; Gérard et al. 2003)
- L'eau extraite par bougie poreuse correspond à une eau retenue à un plus faible potentiel matriciel au sol. Dans le cas de cette étude, la solution captée par les bougies poreuses est retenue au sol par un pF maximum de 2,7 (valeur moyenne attribuée à la capacité au champ, Duchaufour, 2001). Cette solution circule dans des pores plus larges et a un temps de résidence plus court dans le sol. Sa composition est plus adaptée à l'étude des déplacements des éléments dans le profil de sol. Elle correspond à l'eau drainée dans le sol et sa composition peut être utilisée pour l'étude des flux d'éléments dans le sol (Zabowski et Ugolini, 1990).
- Enfin, l'eau recueillie par les lysimètres sans tension est une eau gravitaire, circulant dans les pores les plus importants du sol (Giesler et al., 1996). Cette solution est théoriquement la plus adaptée à l'étude des bilans d'éléments, puisque c'est cette eau gravitaire qui quitte l'écosystème à la base du profil de sol. Lors de cette étude, l'utilisation de lysimètres sans tension n'a pas été

possible. En effet, l'implantation de plaques lysimétriques en milieu forestier est difficile du fait de l'enracinement.

Si les études comparatives de la composition des solutions de sol en fonction du mode de collecte sont nombreuses dans le cas des éléments majeurs (Zabowski et Ugolini 1990 ; Grossmann et Udluft, 1991 ; Hendershot et Courchesne, 1991; Giesler et al., 1996; Marques et al., 1996; Zabowski et Ugolini 1990 ; Ranger et al., 2001), les études *in situ* concernant les éléments traces sont rares (Geibe et al., 2006). Ainsi, l'objectif est d'acquérir des données de terrain afin de pouvoir comparer d'une part deux types de bougies poreuses et d'autre part les compositions en ETM de la solution de sol extraite par centrifugation de celle extraite par des lysimètres sous tension.

Lors de cette étude, la solution de sol a été extraite par centrifugation de sol frais par horizons jusqu'à 60 cm et à deux profondeurs (20 et 70 cm) par bougies poreuses. Ainsi, pour chaque site, trois séries de données sont disponibles pour la composition de la solution de sol à 20 cm. Les solutions extraites par les deux types de bougies poreuses (Nylon et Téflon) et celles par centrifugation de sol frais.

Dans un premier temps, l'influence du **type de bougies** sur la composition de la solution de sol (pH, COD, concentrations en ETM) est testée. Lorsque des prélèvements simultanés ont été possibles avec les deux types de bougies, les mesures de concentration sont comparées deux à deux. Des corrélations sont établies et ainsi le biais éventuellement introduit par les matériaux est quantifié.

Ensuite, l'influence du moyen de collecte (**centrifugation ou bougies poreuses**) est testée pour les solutions à 20 cm de profondeur. Les différentes mesures sont considérées comme des répétitions et les différences systématiques entre les groupes (Nylon, Téflon, Centrifugation), évaluées par des tests d'égalité de moyenne (Kruskal-Wallis, applicable en cas de non normalité des données).

III. Comparaison des deux types de bougies poreuses

Le matériau constituant la bougie poreuse est susceptible d'affecter la composition de la solution de sol (Cf. Chapitre 2). En effet, bien que des matériaux plastiques aient été choisis pour leur moindre réactivité, leur capacité d'échange n'est pas nulle (Grossmann et Udluft 1991b). Ainsi, des phénomènes d'adsorption des solutés ainsi que de rejet d'éléments par la bougie poreuse dans la solution de sol sont possibles. Des études ont été menées en laboratoire sur la modification de la composition en ETM de la solution de sol par les bougies poreuses (Andersen et al., 2002; Rais et al., 2006). Ces études montrent une possible adsorption de certains ETM (notamment Cu et Pb), plus importante pour les bougies Téflon. Toutefois, il n'existe pas à notre connaissance d'étude de terrain. Ainsi, les deux types de bougies (Nylon ou Téflon) ont été implantés sur toutes les placettes à 20 cm et sur trois placettes (EPC 08, EPC 63 et SP 11) à 70 cm de profondeur dans le sol afin d'évaluer *in situ* l'impact du matériau de la bougie sur la composition de la solution de sol. Lorsque le prélèvement par les deux types de bougies a été possible la même semaine, les concentrations mesurées ont pu être comparées.

Sur EPC 63, la collecte de solution avec les bougies en Nylon n'a pas été possible (problèmes récurrents de mise en dépression des bougies). Ainsi, ces données ne sont pas incluses dans l'analyse.

III.1 pH

Les pH mesurés par les deux types de bougies poreuses sont présentés à la Figure 3. 1. Le pH de la solution de sol n'est pas modifié par le type de bougie (Nylon ou Téflon). En effet, une relation linéaire significative proche de la droite 1:1 peut être établie entre les deux séries de données, lorsque tous les sites sont inclus. Ce résultat couvre une large gamme de pH de 3 à 8,5.

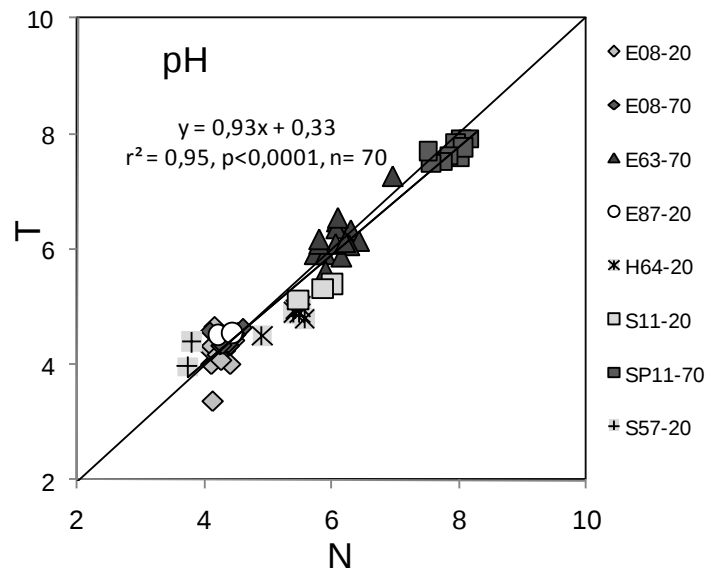


Figure 3. 1. Comparaison des valeurs de pH mesurées dans les solutions de sol en Nylon (N) et Téflon (T) pour les deux profondeurs (20 et 70 cm) des différentes placettes.

III.2 Concentrations en COD

La relation entre les valeurs de COD mesurées par les deux types de bougies poreuses est présentée à la Figure 3. 1.

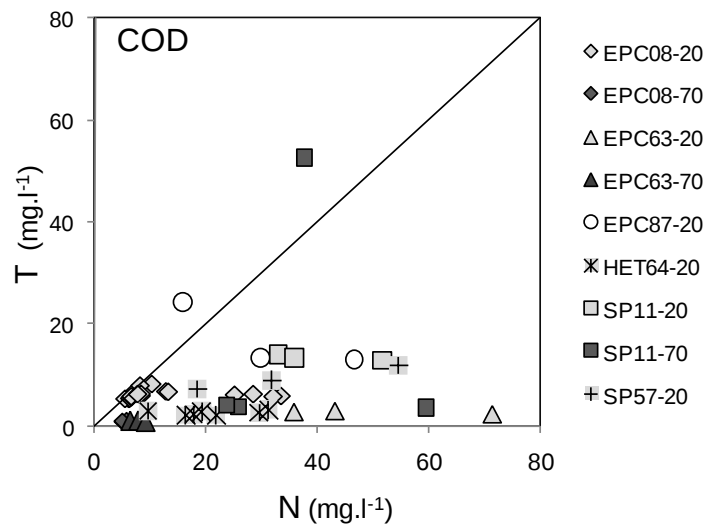


Figure 3. 2. Concentration en COD mesurées dans les solutions de sol collectées par bougies Nylon (N) et Téflon (T).

Les concentrations en COD mesurées dans la solution de sol par les deux types de bougie sont très différentes. Aucune relation significative ne peut être établie entre les deux séries de données (Figure 3. 2). Toutefois, les concentrations en COD sont systématiquement (sauf pour deux prélèvements) plus importantes dans les solutions de sol collectées par bougies en Nylon.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces différences: l'adsorption de COD par les bougies Téflon ou le rejet de COD par les bougies Nylon. Le rejet de COD par les bougies Nylon a été mis

en évidence lors d'études menées en laboratoire (Rais et al., 2006). Cette dernière hypothèse est plus probable. En effet, la comparaison des concentrations en COD des solutions extraites par bougies poreuses et les concentrations en COD mesurées par centrifugation montrent que les concentrations en COD mesurées dans les solutions de sol extraites avec les bougies Nylon sont supérieures à celles des solutions extraites par centrifugation, qui sont théoriquement supérieures à celles des solutions collectées par lysimètres.

Les valeurs de COD mesurées dans les solutions collectées par les bougies Nylon ne seront donc pas considérées pour le reste de l'étude.

III.3 Concentrations en métaux traces

L'objectif méthodologique de l'installation d'un double dispositif de bougies poreuses était l'évaluation *in situ* de ces collecteurs pour la collecte des éléments traces.

La correspondance des concentrations mesurées dans les différentes solutions de sol (collectées par les deux types de bougies poreuses) dépend des éléments considérés. Le Tableau 3. 1 synthétise les corrélations existantes entre les deux séries de données.

Tableau 3. 1. Relations entre les concentrations en ETM mesurés dans les bougies Téflon (T) et Nylon (N). Les concentrations sont en $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Eléments	Equation $T=f(N)$	R	p	n
Al	$y = 0,79x + 1,58$	0,86	0,0001	92
Fe (sans SP 57)	$y = 0,94x + 0,02$	0,91	0,0001	92
Mn	$y = 0,82x - 0,01$	0,78	0,0001	92
Cd	$y = 0,98x + 6E-05$	0,89	0,0001	92
Co (sans SP 57)	$y = 0,70x + 6E-04$	0,72	0,0001	92
Cr	$y = 0,86x + 0,001$	0,63	0,0001	91
Cu	$y = 3,04x - 0,001$	0,42	0,0001	92
Ni (sans SP 57)	$y = 0,61x + 0,007$	0,59	0,0001	87
Pb (sans SP 57)	$y = 0,77x + 0,0001$	0,91	0,0001	88
Sb (sans SP 57)	$y = 1,03x + 1E-05$	0,81	0,0001	88
Zn	$y = 0,64x + 0,08$	0,87	0,0001	92

Pour certains éléments (Fe, Ni, Pb et Sb), les mesures effectuées sur la placette SP 57 s'écartent distinctement du nuage de points des autres mesures et ont été écartées pour l'étude de la correspondance entre les deux groupes de données (Figure 3. 3). Pour ces éléments (Fe, Ni, Pb et Sb), les concentrations mesurées avec les bougies en Nylon sur SP 57 sont significativement plus élevées qu'avec celles en Téflon. Cette placette présente un sol très sableux et les prélèvements ont été difficiles et les volumes collectés faibles. Notamment, les concentrations en COD mesurées dans les solutions de sol extraites par les bougies Nylon sont plus élevées (facteur 3 à 4). Une solubilisation accrue des éléments par le carbone organique dissous potentiellement émis par les bougies Nylon est une explication potentielle.

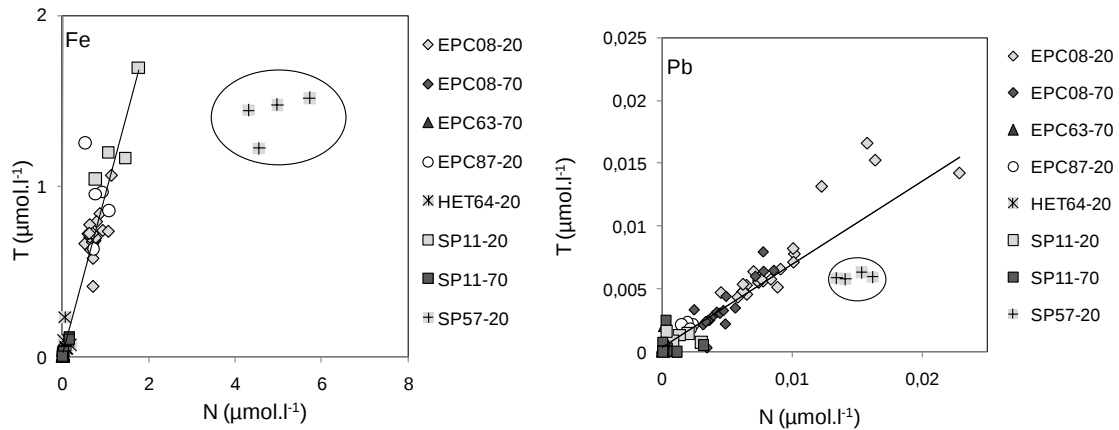


Figure 3. 3. Relation entre les concentrations en Fe (a) et Pb (b) mesurées par des bougies en Nylon (N) et Téflon (T). Les mesures sur la placette SP 57 sont entourées.

A l'exception de Cu, les pentes des corrélations entre les concentrations mesurées par les bougies Nylon et Téflon sont inférieures à 1 (concentrations légèrement supérieures dans les solutions de sol extraites par bougies Nylon).

Un accord satisfaisant (pente $\geq 0,7$) entre les concentrations mesurées par les deux types de bougies est observé pour Al, Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Sb et Pb. En revanche, les pentes sont légèrement plus faibles pour Ni et Zn (0,61 et 0,64, respectivement). Une sous estimation des concentrations par les bougies Téflon est donc possible. Ceci peut être dû à une mobilisation accrue par le COD relargué par les bougies Nylon ou à une faible adsorption de ces éléments sur les parois de la bougie Téflon. Toutefois, ce résultat ne correspond pas aux résultats obtenus en laboratoire qui montrent une adsorption significative sur les bougies Téflon, pour Pb notamment mais plus faible que Ni et Zn (Rais et al. 2006 ; Andersen et al., 2002). Pour ces éléments, les concentrations mesurées par les deux types de bougies seront conservées. En effet, les différences de concentrations observées intègrent la variabilité spatiale, puisque les deux types de bougies ne sont pas strictement installés au même endroit.

Le cas de Cu est particulier puisque les concentrations les plus élevées sont mesurées dans les solutions de sol prélevées par les bougies Téflon. Un possible relargage de Cu provenant des bougies est possible, puisqu'il a été observé lors du nettoyage des bougies (Andersen et al., 2002). Ainsi, puisque les concentrations mesurées par les bougies Nylon ne sont pas significativement différentes de celles des solutions extraites par centrifugation, ce sont ces données qui seront utilisées.

III.4 Conclusion sur l'utilisation des bougies poreuses pour la collecte de solutions de sol pour l'analyse d'ETM

L'analyse des solutions de sol extraites par les deux types (Nylon et Téflon) de bougies poreuses permet de mettre en valeur les résultats suivants :

- Le **pH** de la solution de sol n'est pas affecté par le matériau de collecte de la solution de sol
- Les bougies en Nylon sont susceptibles de libérer du **COD** dans la solution de sol collectée.
- Les concentrations en **ETM** mesurées dans les solutions extraites par les deux types de bougies poreuses sont fortement corrélées. Une légère déviation est notée dans le cas de Zn et Ni (valeurs inférieures dans les solutions extraites par bougies Téflon). Une libération de Cu par les bougies Téflon est possible. Ce résultat diffère des observations de laboratoire (Rais et al. 2006 ; Andersen et al., 2002).

Ainsi, l'étude *in situ* des deux modes de collecte a permis de déterminer de manière fiable les biais induits par les deux matériaux.

IV. Comparaison des solutions de sol extraites par bougies poreuses et centrifugation de sols frais

Les extractions de solution de sol par centrifugation de sol frais ou bougies poreuses correspondent théoriquement à des solutions de sol différentes. Dans l'objectif de déterminer si les concentrations en ETM de ces deux types de solutions sont différentes, les données de concentrations dans les trois types de solutions de sol ont été comparées.

Les extractions de solution de sol par centrifugation ont été effectuées par horizon et jusqu'à 60 cm de profondeur. Les concentrations mesurées par bougies poreuses à 20 cm peuvent être comparées aux concentrations de centrifugation pour les horizons correspondants. Les mesures successives sont considérées comme des répétitions de la même mesure, puisqu'aucune évolution temporelle n'est constatée. Les concentrations fluctuent peu autour d'une valeur moyenne. Elles sont généralement plus fortes en surface (-20 cm) qu'en profondeur (-70 cm) (Figure 3. 4a). La seule placette pour laquelle une évolution temporelle est observée est la placette EPC 08 (Figure 3. 4b). Tous les éléments présentent le même schéma, soit une diminution des concentrations en hiver. Cette évolution étant moins marquée en profondeur. Cette évolution temporelle est liée à l'évolution de la pluviométrie et donc des lames d'eau drainée, plus importantes en hiver. Sur les autres placettes, les prélèvements n'ont pas été assez continus (de fait du dessèchement estival des sols) pour observer cette évolution.

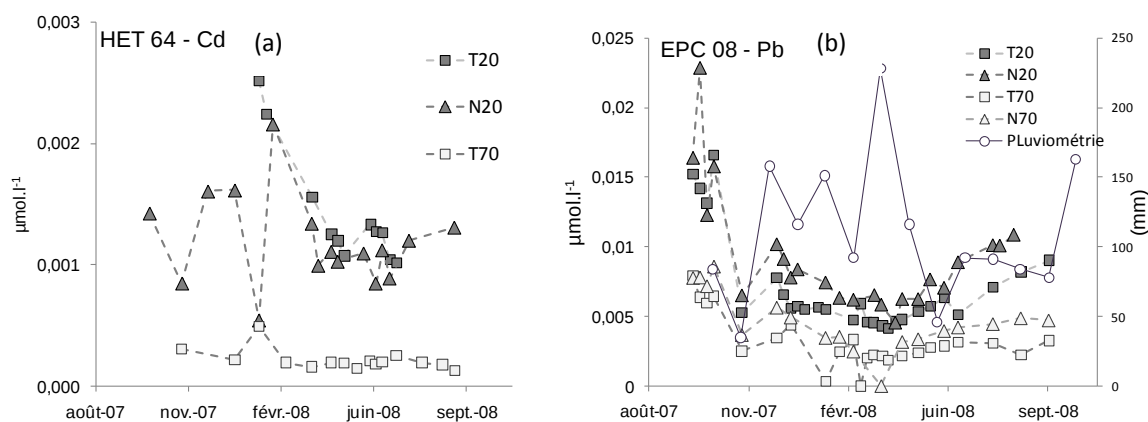


Figure 3. 4. Evolutions temporelles des concentrations en Cd sur HET 64 (a) et Pb sur EPC 08 (b).

Les différences significatives entre les modes de mesure ont été testées (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,05$) par placette et par horizon.

IV.1 pH

Les différences observées pour les valeurs de pH des solutions de sol extraites par les différentes méthodes ne sont pas systématiques Figure 3. 1. Pour les placettes EPC 08, EPC 87 et SP 57 et HET 64, aucune différence n'est observée entre les pH des solutions extraites par centrifugation et les pH des solutions extraites par bougies poreuses. Sur EPC 63, les solutions centrifugées sont significativement plus acides (pH moyen = 4,3) que celles collectées par les bougies poreuses (pH moyen = 5,5). Sur la placette SP 11, le pH de la solution extraite par centrifugation (pH moyen = 6,6) est significativement plus élevé que celui mesuré dans les solutions extraites par bougies poreuses (pH moyen = 5,3).

Tableau 3. 2. Différentes mesures de pH (pH eau et pH KCl) du sol pour les deux fosses (F1/F2). Les pH moyens (et écarts types) mesurés au niveau des horizons correspondants sont indiqués.

F1/F2	pH eau	pH KCl	Centrifugation	Bougie poreuses
EPC 08	4,4/4,3	4,3/4,1	3,9 (0,3)	4,0 (0,3)
EPC 63	5,2/5,7	5,2/5,3	4,3 (0,2)	5,5 (0,3)
EPC 87	4,5/4,6	4,1/4,4	4,0 (0,3)	4,4 (0,9)
HET 64	4,9/4,3	4,0/5,3	4,5 (0,6)	5,0 (1,6)
SP 11	6,6/6,7	6,1/6,2	6,6 (0,9)	5,3 (0,3)
SP 57	4,7/4,8	4,5/4,0	3,4 (0,6)	4,1 (1,1)

Dans le cas des placettes EPC 08, EPC 87, HET 64 et SP 57, les pH mesurés dans les solutions de sol correspondent à ceux mesurés au niveau des échantillons de sol. Dans le cas de EPC 63, le pH de la solution extraite par centrifugation est plus acide que les pH mesurés sur les échantillons de sol. Dans le cas de SP 11, le pH mesuré dans les solutions extraites par bougies est plus bas que celui mesuré au niveau du sol. En revanche, le pH mesuré dans les solutions extraites par centrifugation est en accord avec le pH du sol. Dans la littérature, les résultats de comparaison de pH de solution de sol collectée par différents moyens sont variables : des pH plus bas sont relevés dans le cas de la centrifugation dans certains cas (Geibe et al., 2006), alors que des pH similaires ont également été relevés au niveau des horizons de surface (Ranger et al., 2001).

Ces résultats montrent que dans le cas d'un sol basique (SP 11), le pH de la solution de sol liée (extraite par centrifugation) est plus basique que celui d'une eau circulant dans des pores plus importants (extraite par bougie poreuse). Ainsi, le temps de séjour plus court de cette solution ne lui permet pas de s'équilibrer avec le complexe d'échange du sol, qui tamponne le pH.

IV.2 COD

Les concentrations en COD mesurées dans les solutions de sol extraites par centrifugation et bougies Nylon présentent une forte variabilité (Figure 3. 5) et ainsi peu de différences significatives apparaissent. Sur EPC 63, les concentrations des solutions extraites par centrifugation présentent des concentrations significativement plus élevées en COD. Sur les placettes HET 64 et SP 57, ce sont les solutions extraites par bougies Nylon qui sont significativement plus concentrées.

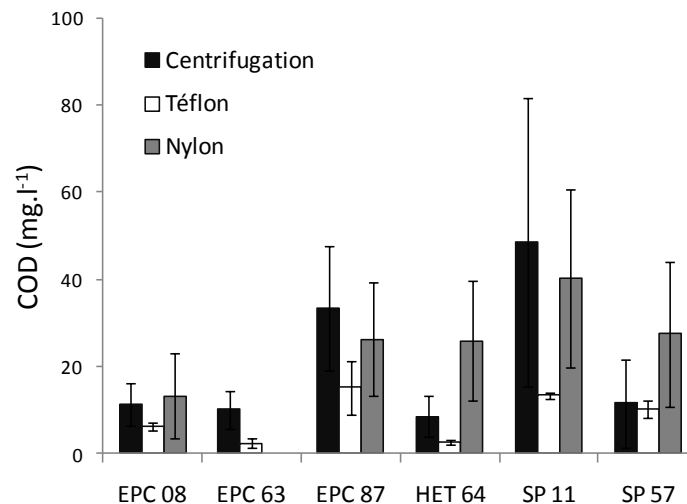


Figure 3. 5. Concentrations moyennes en COD et écarts-types dans les solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais et par les bougies poreuses en Nylon et Téflon.

Des concentrations plus élevées en carbone dans les solutions de sol extraites par centrifugation comparées aux solutions extraites par bougies poreuses ont été observées (Geibe et al. 2006a). L'augmentation des concentrations en carbone dans les solutions extraites par centrifugation peut être due à la rupture des tissus cellulaire (Nambu et al., 2005). L'origine différente des solutions de sol (taille des pores et effet de dilution) peut également expliquer ces différences de concentration (Zabowski et Ugolini, 1990; Giesler et al., 1996).

Ainsi, les concentrations en COD dans les eaux liées sont théoriquement supérieures à celles des solutions extraites par bougies poreuses. Les concentrations en COD des solutions extraites par les bougies Nylon étant équivalentes (EPC 08, EPC 86, SP 11) ou même supérieures (HET 64 et SP 57) aux concentrations dans les solutions extraites par centrifugation confirment l'hypothèse d'un relargage par le matériau des bougies Nylon (Rais et al. 2006).

IV.3 Ions majeurs

Les graphes représentant les concentrations moyennes et les écarts-types en cations et anions majeurs ainsi que les ETM sont présentés en Annexe IV.

Les cations (Ca, K, Mg, Na, Mn) et anions (Cl, NO₃) majeurs sont significativement plus concentrés dans les solutions de sol extraites par centrifugation pour toutes les placettes. SO₄ n'est pas significativement plus concentré dans les solutions extraites par centrifugation, excepté sur SP 11. Les différences entre les deux types de bougies ne sont en revanche pas significatives. Dans la littérature, il est habituellement observé que les solutions extraites par centrifugation de sol sont plus concentrées en éléments majeurs (Zabowski et Ugolini 1990 ; Marques et al. 1996 ; Giesler et al., 1996). Toutefois, ceci n'est pas vérifié pour tous les éléments, Ca par exemple est dans certains cas plus concentré dans des solutions lysimétriques que dans des extractions par centrifugation (Giesler et al., 1996).

IV.4 Eléments Traces

Les différences de concentrations entre les différents moyens de collecte ne sont pas systématiques. Toutefois, pour un même élément, des comportements similaires sont observés sur les différentes placettes. Il n'existe pas de différences significatives entre les concentrations en ETM mesurées par les deux types de bougies poreuses, sauf dans le cas de Cu et de Fe, Sb, Pb et Cr sur SP 57, comme discuté précédemment. La comparaison est ici faite entre les deux types de solution (centrifugation de sol frais et bougies poreuses) :

- Ni, Cr (sauf sur SP 11), Sb (sauf sur SP 57) et Zn (sauf EPC 63) ne présentent pas de différences significatives entre les différents moyens de collecte, pour toutes les placettes. Dans les cas contraires, des concentrations plus élevées sont relevées dans les solutions extraites par centrifugation,
- Co et Cd (sauf dans le cas de EPC 08) sont significativement plus concentrés dans les solutions extraites par centrifugation. Les rapports entre les moyennes sont d'environ 2 ou 3,
- Dans le cas de Pb, Al et Fe, la comparaison dépend des placettes. Des concentrations significativement plus élevées en Pb, Fe et Al dans les solutions extraites par centrifugation sont relevées sur SP 11 et HET 64. Al est également plus concentré sur les placettes EPC 63, SP 57 et EPC 87,
- Cu est significativement plus concentré dans les solutions collectées par les bougies en Téflon. En revanche, il n'existe pas de différence significative entre les concentrations mesurées dans les solutions extraites par centrifugation et les bougies Nylon.

Les différences entre les modes de collecte sont moins marquées pour les éléments traces que pour les éléments majeurs. Ainsi, de nombreux éléments (Cr, Ni, Sb, Zn, Cu) ne présentent pas généralement de

différences significatives entre les modes de collecte. Les seules différences significatives sont observées dans les cas de Co, Cd et Pb pour les sites basiques.

Ainsi, l'enrichissement des solutions des pores les plus fins et liées au sol par des pF plus élevés vis-à-vis d'une solution de sol circulant dans des pores plus gros et moins liée au sol est plus important pour les éléments majeurs que pour les éléments traces.

L'absence de différence de concentration entre les différents types de solution dans les cas de Al et Fe a été rapportée (Zabowski et Ugolini 1990; Giesler et al., 1996).

La seule comparaison in situ de concentrations en ETM obtenues par différents moyens de collecte de la solution de sol est l'étude de Geibe et al., 2006 (pour Pb et Cd). Dans ce cas, des concentrations plus élevées dans les solutions centrifugées sont également mesurées.

IV.5 Synthèse

Les solutions de sol extraites par centrifugation et bougies poreuses correspondent à des solutions de sol différentes. Ainsi, le choix de l'acquisition des données obtenues par différents moyens est déterminé par l'objectif de l'étude (Tableau 3. 3).

Dans le cas de sols acides, le mode de collecte n'a pas d'incidence sur le pH de la solution de sol. Dans le cas de sols basiques, le pH de la solution extraite par centrifugation (eau liée) est celle du pH du sol. La solution drainant le sol (prélevée par bougies poreuses) ayant un pH plus faible.

Les solutions extraites par **centrifugation** correspondent à la solution de sol occupant les pores les plus fins du sol. Celle-ci a un temps de résidence plus long dans le sol et est plus réactive vis-à-vis de la phase solide du sol. Ainsi, ces solutions sont plus concentrées en éléments majeurs et en certains ETM (Co, Cd et Pb dans le cas des sols basiques) et adaptées à l'étude de la **réactivité des phases solides** (Marques et al., 1996; Gérard et al., 2003).

Les solutions extraites par **bougies poreuses** correspondent à une eau moins liée et drainant des pores de taille plus importante. Celles-ci, collectées à un pF plus faible, sont plus proches des eaux de drainage du sol, adaptées à l'étude des **bilans hydrochimiques d'éléments** (Zabowski et Ugolini 1990), même si la solution de sol la mieux adaptée serait une solution gravitaire collectée par plaques lysimétriques

Tableau 3. 3. Synthèse des résultats des comparaisons des concentrations mesurées dans les solutions extraites par les différents moyens de collecte.

	Caractéristiques chimiques/ solutions extraites par	Type de solution
Centrifugation de sol frais	- pH représentatif du pH du sol même en milieu basique. Plus acide si fortes teneurs en MO. - Concentration plus élevée en COD, Al cations et anions majeurs, Cd, Co - Dans les sols basiques :Cr, Pb et Fe - Pas de différence de concentration pour Ni, Sb, Zn, Cu	Eau liée. Etude des équilibres solides/solution
Bougies Téflon Bougies Nylon	- Contamination potentielle en Cu - Contamination potentielle en COD - Peu de différences de concentration pour les ETM.	Eau moins liée. Etude des solutions drainant la placette

V. Teneurs et spéciation des métaux dans les sols et solutions de sol de sols forestiers français

V.1 Teneurs totales en métaux

Les analyses des échantillons de sol prélevés au niveau des fosses pédologiques des placettes ont été réalisées par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'ARRAS. Ces résultats sont consignés dans l'Annexe II.

Seules les teneurs totales en éléments traces dans les horizons de sol seront brièvement commentés ici. En complément des résultats inclus dans l'article EJSS (partie VI de ce chapitre), les profils de concentration par sites sont exposés. Concernant les teneurs totales en métaux, les résultats inclus dans l'article comprennent les gammes de concentrations ainsi que l'étude des corrélations des ETM et des paramètres du sol dans la phase solide. Les concentrations mesurées sur les deux fosses ont été moyennées et sont présentées à la Figure 3. 6.

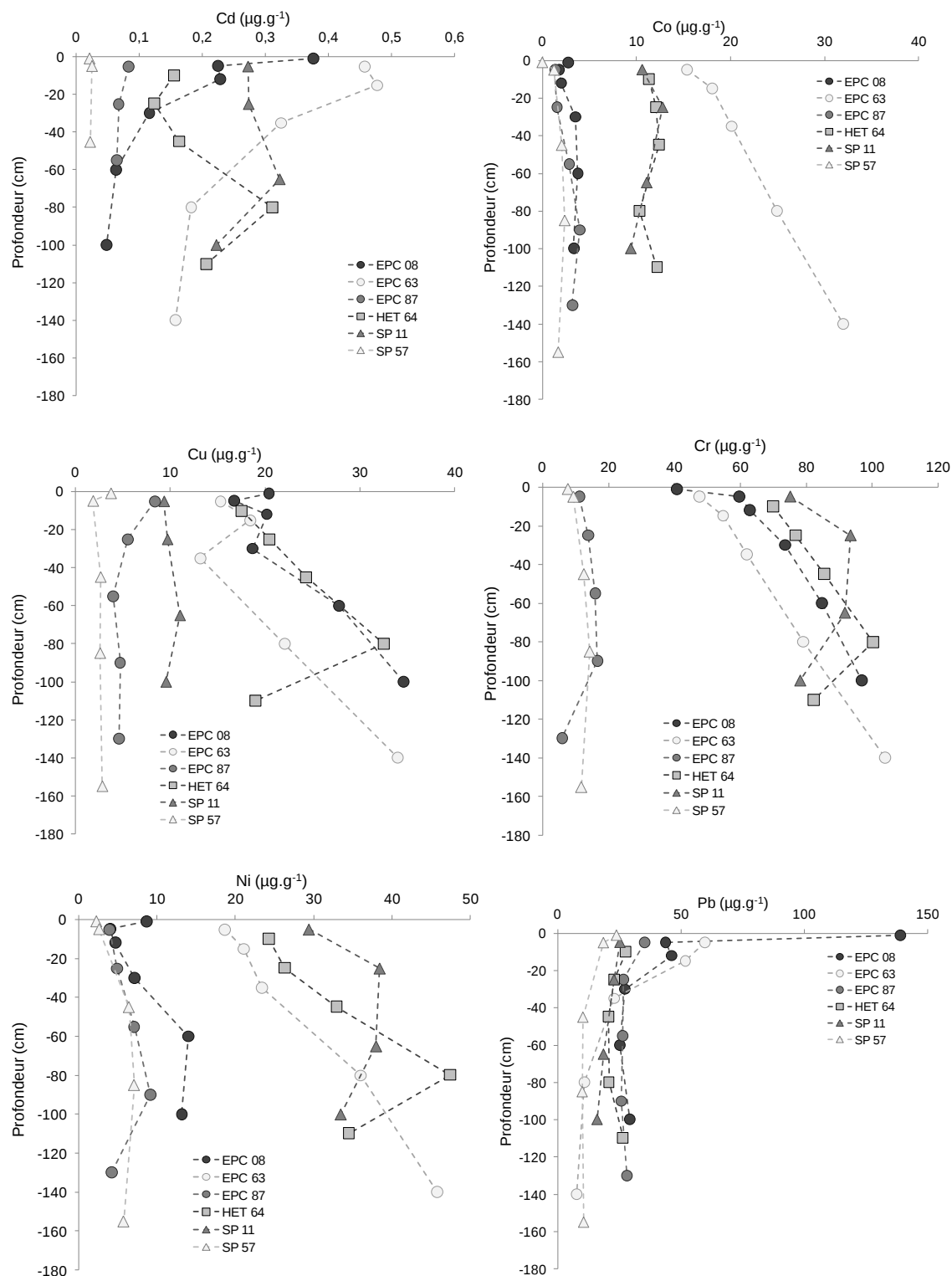


Figure 3.6. Concentrations en métal total dans la phase solide (<2mm) des profils de sol étudiés. La moyenne des deux fosses pédologiques pour chaque site est présentée.

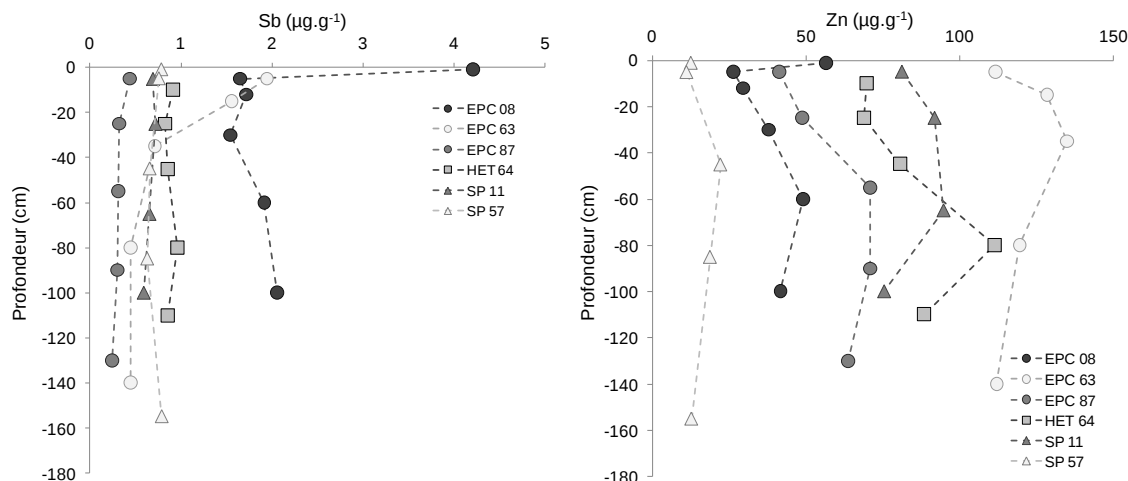


Figure 3. 6 (Suite et fin). Concentrations en métal total dans la phase solide (<2mm) des profils de sol étudiés. La moyenne des deux fosses pédologiques pour chaque site est présentée.

V.1.1 Teneurs totales en ETM en fonction des types de sol

Les concentrations les plus faibles sont observées sur les placettes SP 57 et EPC 87, ainsi que sur EPC 08 dans les cas de Ni, Co et Cd en profondeur. En revanche, les teneurs les plus élevées en Cd, Co, Sb et Zn sont relevées sur EPC 63. La placette SP 11 présente les concentrations les plus élevées en Ni et Cr. Les concentrations les plus élevées en Cu sont relevées sur EPC 08 et HET 64. En effet, des concentrations plus faibles en ETM sont observées dans le cas des sols acides (Hernandez et al., 2003) et sableux (EPC 87 et SP 57), (Kabata-Pendias et Pendias, 2001), en comparaison des plus fortes concentrations des sols basiques et des andosols (Hernandez et al., 2003; Semlali, 2000).

Les concentrations observées au niveau des horizons les plus profonds reflètent les occurrences naturelles des ETM dans les sols (Baize, 1997). Les variations inter-sites des teneurs en ETM dans les sols reflètent la variabilité naturelle des concentrations en métaux dans les sols en fonction des matériaux parentaux (Tableau 2.1) desquels ils sont issus (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Ainsi, si les concentrations supposées naturelles en Pb dans les horizons profonds sont relativement homogènes pour les sites étudiés (de 10 à 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$), les concentrations des horizons profonds en Cr varient de 10 pour EPC 87 et SP 57 à une plage de 70 à 100 pour les autres sites.

V.1.2 Influence anthropique sur la composition en ETM des sols

V.1.2.1 Profils de concentration

Les profils de concentrations dépendent des éléments :

- Un premier groupe d'éléments présente des concentrations **décroissantes** des horizons profonds vers les horizons de surface ou restent globalement **stables** : **Co, Cr, Ni, Sb et Zn** (à l'exception d'une augmentation dans les horizons de surface sur EPC 08 pour Ni, Sb et Zn).
- **Cd et Cu** ont des profils variables et dépendants, stables pour les deux éléments sur EPC 87, SP 11 et SP 57, décroissant vers la surface sur HET 64. Sur EPC 08 et EPC 63, les profils montrent une dynamique complexe au niveau des horizons de surface.
- Une **augmentation des concentrations au niveau des horizons de surface** est observée pour tous les éléments sur EPC 08 et pour les autres placettes pour **Pb et Sb (EPC 63)**, **Cd** (sauf pour HET 64 et SP 11) et **Cu** pour EPC 87.

Ainsi, les éléments étudiés présentent des abondances et des dynamiques couplées. En particulier, des corrélations significatives peuvent être établies (Tableau 2 article EJSS) entre Cr, Cu, Ni, Zn et Co, positivement corrélés à Al et Fe d'une part et Pb, Cd et Sb positivement corrélés à la teneur en carbone

organique. Elles sont le reflet d'une affinité des ces éléments pour les oxydes de Fe et Al (Hernandez et al., 2003) ou le carbone organique du sol (Basta et al., 1993).

Les profils de concentrations des ETM dans les sols étudiés reflètent l'origine et la dynamique des ETM. Ainsi, les profils décroissants vers les horizons de surface indiquent une source majoritairement naturelle provenant de l'altération du matériau parental. En revanche, les plus fortes concentrations dans les horizons de surface reflètent l'affinité des ETM pour le carbone présent dans les horizons de surface (Pb, Cd et Sb) et les apports atmosphériques (Hernandez et al., 2003) sur ces sols, confirmés par l'utilisation des isotopes de Pb.

V.1.2.2 Facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissements (Chester et Stoner, 1973) permettent de quantifier l'augmentation d'un ETM dans un horizon de sol par rapport à un matériau de référence et en utilisant un élément normalisant. Ils sont déterminés selon la formule suivante (Eq 3.1) :

$$FE = \frac{(X / X_{REF})_{horizon}}{(X / X_{REF})_{horizon.reference}} \quad (\text{Eq 3.1})$$

Où X est l'élément étudié et X_{REF} l'élément de référence.

La matériau de référence peut être un matériau de référence international (UCC, PASS) ou le matériau parental du site étudié (Hernandez et al., 2003; Sterckeman et al., 2006). Ce dernier est plus adapté à l'étude de pollutions locales. L'élément normalisant peut être un élément majeur (Al, Fe) ou un élément trace ne subissant pas d'apports anthropiques (Cs, Sc, U, Zr), et ayant la même dynamique que l'ETM étudié (Bur, 2008).

Dans le cadre de cette étude, les Facteurs d'Enrichissement (FE) ont été calculés par rapport à l'horizon de sol le plus profond et avec Cs comme élément de référence (Roussiez et al., 2005 ; N'guessan et al., 2009), (Tableau 3. 4).

Tableau 3. 4. Facteurs d'enrichissement des horizons de surface calculés par rapport au Cs et en utilisant l'horizon le plus profond (profondeur indiquée en cm) comme horizon de référence. En gras les facteurs supérieurs à 2.

Cs		Prof (cm)	FECr	FECu	FENi	FEZn	FECu	FEPb	FECd	FESb
EPC 08	F1	120	1,14	1,88	2,76	4,61	4,39	12,66	29,5	8,27
	F2	100	0,76	0,88	0,73	1,85	0,72	9,30	8,21	2,32
EPC 63	F1	60	1,14	1,17	0,95	1,08	1,12	4,34	3,3	5,09
	F2	120	0,36	0,35	0,32	0,84	0,38	8,03	2,53	3,96
EPC 87	F1	140	2,41	1,64	1,25	0,73	0,48	1,88	1,03	3,01
	F2	100	0,57	1,83	0,34	0,58	0,33	1,07	1,91	0,9
HET 64	F1	120	0,96	0,82	0,71	0,87	1,00	1,19	1,05	1,12
	F2	110	1,02	0,73	0,77	0,86	1,56	2,20	0,66	1,38
SP 11	F1	100	1,13	1,23	1,07	1,28	1,27	1,97	2,06	1,58
	F2	130	2,28	2,28	1,96	2,45	3,21	3,53	1,83	2,21
SP 57	F1	150	0,93	2,94	0,57	1,23	-	2,67	1,41	1,43
	F2	150	0,76	1,55	0,46	0,96	-	2,83	1,09	1,33

Les différences observées entre les deux fosses traduisent l'hétérogénéité du sol au niveau de la placette. Des enrichissements significatifs sont relevés pour les horizons de surface de EPC 08 (pour Ni, Zn, Co, Pb, Cd et Pb), EPC 63 (Pb, Cd, Sb), SP 11 (Pb) et SP 57 (Pb). Ils confirment l'influence atmosphérique sur les placettes du nord-est et du centre observée précédemment (Hernandez 2003a).

L'observation des profils de concentration et le calcul des facteurs d'enrichissement donnent des indications sur l'origine de ces éléments dans les sols. Toutefois, la teneur totale seule en ETM ne renseigne pas sur leur mobilité au sein des sols. Ainsi, la teneur totale en métaux a été complétée par la mesure de la teneur extractible au CaCl_2 .

V.2 Teneurs extractibles au CaCl_2

Les résultats relatifs aux teneurs extractibles en ETM dans les sols des sites étudiés sont synthétisés dans l'article EJSS. Ils comprennent les gammes de concentration et de pourcentage de métaux extraits par éléments. L'extractibilité des ETM est fortement liée aux paramètres du sol, notamment le pH dans la gamme des pH acides et la teneur en Fe dans le cas du Cr.

V.3 Composition des solutions de sol

Les solutions de sol extraites par centrifugation sont présentées ici et sont utilisées pour étudier les équilibres des ETM avec la phase solide du sol. Les prélèvements ponctuels ne permettent pas d'établir d'évolution temporelle précise. Les compositions des solutions de sol sont donc étudiées par horizon. Les différentes mesures sont considérées comme des répétitions et ce sont les moyennes qui sont considérées.

V.3.1 Carbone Organique Dissous

V.3.1.1 Teneurs en COD et relation avec le carbone organique du sol

Les teneurs en carbone organique dissous mesurées pour les différents horizons des deux fosses de chaque site sont présentées à la Figure 3. 7. Les données obtenues pour les deux fosses de chaque site sont comparables. Les concentrations sont décroissantes des horizons de surface aux horizons profonds, les concentrations en CO du sol étant plus importantes dans les horizons de surface.

Les concentrations les plus faibles sont mesurées sur HET 64 et EPC 63 et les plus élevées sur EPC 87 et SP 11.

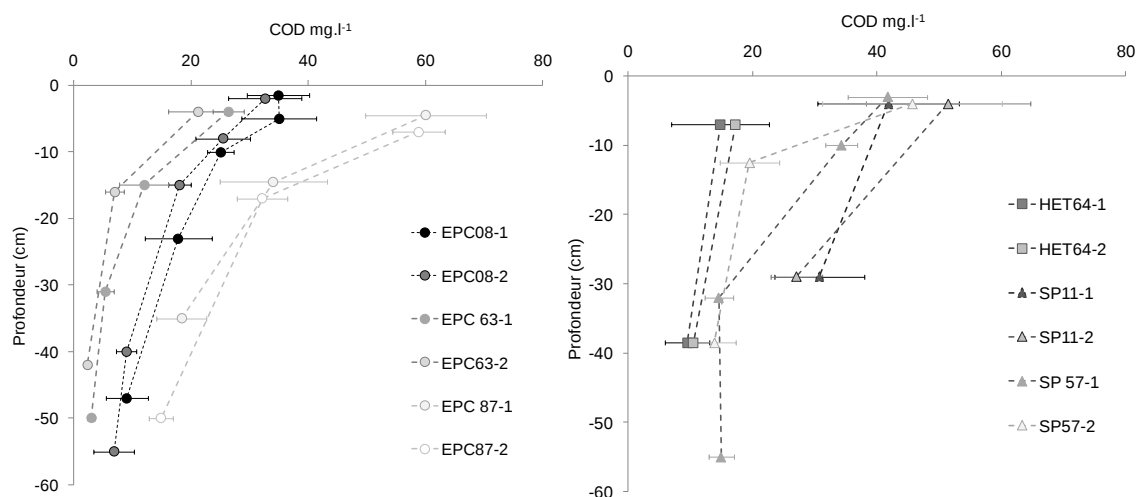


Figure 3. 7. Concentrations moyennes (n=4 à 12) et écarts-types en COD mesurées dans les solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais.

Les concentrations mesurées sont dans la gamme des mesures effectuées sur des horizons de surface de sols frais forestiers centrifugés (Tableau 3. 5).

Tableau 3. 5. Valeurs de COD mesurées dans des solutions de sols forestiers extraites par centrifugation

Etude	Contexte	Profondeur de collecte (cm)	COD (mg.l ⁻¹)
Giesler et al., 1996	Pinus Sylvestris, pH= 5,2	15	33±4
Ranger et al., 2001	Pseudotsuga menzies, CO=67%, pH=4.5	0-15	38.9±5.6
		15-30	25.7±3.3
		30-60	25.8±3.6
Van Hees et al., 2001	Pinus sylvestris, Picea abies.	0-5	76
	Podzol	5-10	51.6

Toutefois, la solubilité du CO dépend du type de sol. Le coefficient de partage solide/solution du carbone ($K_{oc}=OC/DOC$) des horizons de surface est beaucoup plus importants sur les placettes EPC 08 et EPC 63 que sur les autres placettes (Figure 3. 8a).

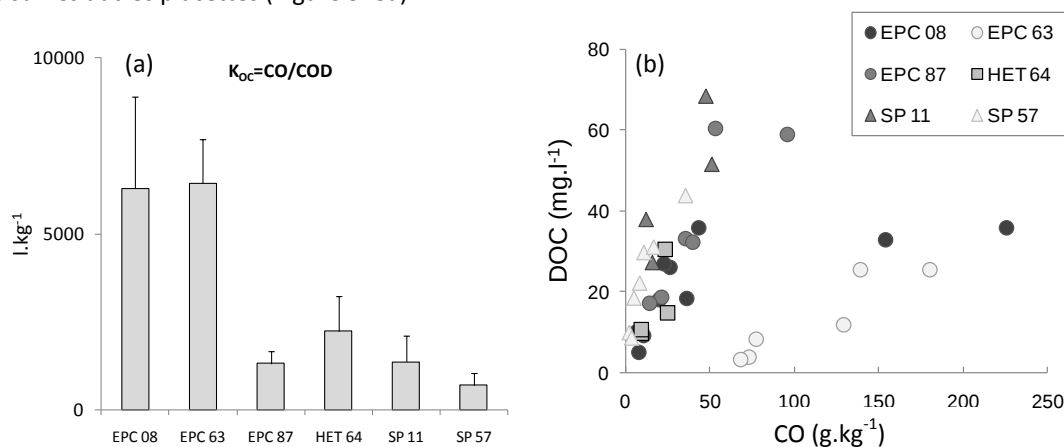


Figure 3. 8. (a) Coefficients de partage solide/solution du carbone dans les horizons de surface des sites étudiés et (b) Evolution des concentrations en COD dans la solution de sol en fonction de des teneurs en carbone organique du sol.

Le carbone organique de l'andosol de la placette EPC 63 ainsi que de l'horizon de surface de EPC 08 (acide et contaminé en métaux) est moins soluble que sur les autres placettes (Figure 3. 8a et b). Dans les andosols, l'interaction de la matière organique avec les allophanes réduit leur disponibilité et leur minéralisation (Aran et al., 2001).

V.3.1.2 Aromaticité du COD

L'indice SUVA (Spécific UV Absorbance) est calculé à partir de la concentration en COD et de l'absorbance à 254 nm (Chapitre 2). Il a été corrélé à l'aromaticité du carbone organique dissous mesuré par ¹³C NMR (Weishaar et al., 2003). En effet, l'absorbance à 254 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles aromatiques (Chin et al., 1994). L'indice SUVA a récemment été utilisé pour caractériser l'aromaticité du COD de solution de sol en fonction de sa mobilité et de son fractionnement physique (Pedrot et al., 2008). L'aromaticité des molécules de COD augmente avec leur taille, les molécules les moins aromatiques, acides fulviques correspondant à de petites molécules (<5 kDa), les molécules les plus aromatiques aux substances humiques (>5kDa). Trois groupes ont été définis (Pedrot et al., 2008). Un premier groupe de molécules dont l'aromaticité est inférieure à 14 % et qui correspond à des molécules organiques labiles; un deuxième groupe (14-20% d'aromaticité) correspondant toujours à des molécules de poids moléculaire inférieur à 5 kDa, soit de petits acides organiques et des acides fulviques. Enfin, des molécules dont l'aromaticité dépasse 20 % et dont la taille est comprise entre 5 et 30 kDa : majoritairement des acides humiques.

Les valeurs de SUVA ont été transformées en pourcentage d'aromaticité par la formule établies par Weishaar et al., (2003) : % aromaticité = 6,52*SUVA+3,63.

Elles sont présentées en fonction de la profondeur de collecte à la Figure 3. 9. Dans le cas des sols forestiers étudiés, le pourcentage d'aromaticité du COD augmente pour les horizons de surface. Seuls les horizons de surface de EPC 08 et EPC 87 contiennent des molécules de types acides humiques avec un fort pourcentage d'aromaticité. La majorité des solutions présentent des taux d'aromaticité compris entre 10 et 20, correspondant à du COD constitué de molécules labile et de petits acides organiques (Pédrot et al., 2008).

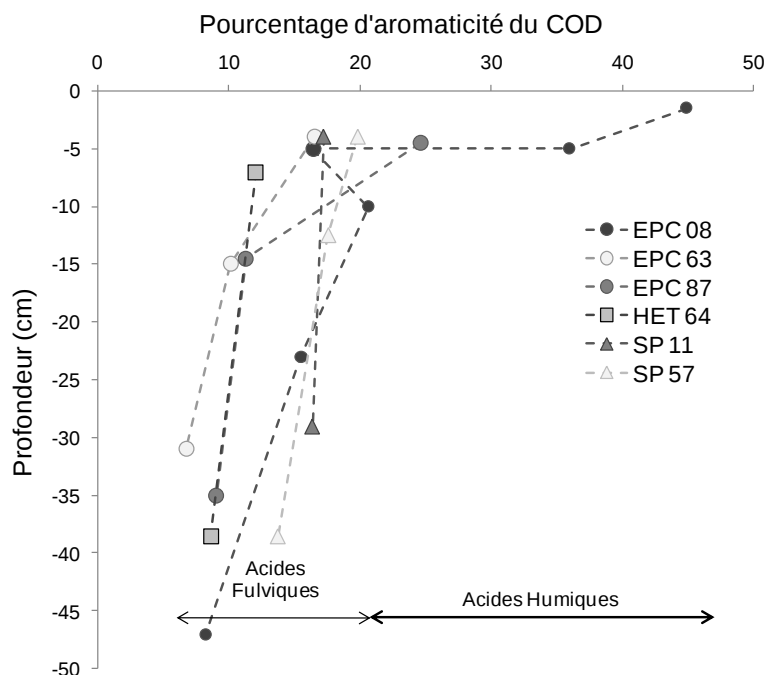


Figure 3. 9. Pourcentage d'aromaticité du COD (Weishaar et al., 2003) en fonction de la profondeur de prélèvement pour les sols des différentes placettes. La séparation acide humiques/fulviques (Pédrot et al., 2008) est indiquée.

V.3.2 ETM

V.3.2.1 Teneurs totales

Les profils de concentrations mesurées en métaux totaux dans les solutions extraites par centrifugation par horizons sont présentés à la Figure 3. 10. Les moyennes ainsi que les écarts-types des mesures effectuées lors des prélèvements de sol mensuels sont présentés. Les écarts-types sont importants, puisque les mesures effectuées au niveau des deux fosses sont considérées simultanément. Ainsi, les concentrations mesurées pour un même horizon pouvant varier d'un facteur 2 en fonction du moment de collecte.

Les concentrations les plus élevées en solutions sont mesurées sur les sites EPC 08 et SP 57 pour Cd, Co, Cu, Zn, Sb et Pb, sur SP 57 pour Ni et sur EPC 08 pour Cr. Les concentrations les plus faibles sont mesurées sur EPC 63 pour Ni, Cu, Cr, Cd et Co, sur HET 64 pour Sb et sur SP 11 pour Zn.

Bien que la variabilité des concentrations soit importante, des comportements clairs peuvent être identifiés selon les éléments. De nombreux éléments présentent un profil de concentrations croissantes vers les horizons de surface. Les augmentations les plus fortes sont relevées dans les cas de Cu, Cr, Sb et Pb. Les exceptions à ce comportement (concentrations croissantes vers les horizons profonds) sont Co pour toutes les placettes (sauf pour EPC 63), Ni sur HET64, EPC 08, EPC 87 et EPC 63 et Zn sur HET 64 et SP 57.

Ces profils de concentration en solution ne sont pas comparables aux profils des teneurs totales dans les sols (Figure 3. 6). En particulier, Cu et Cr sont plus concentrés dans la phase solide pour les horizons les plus profonds. De plus, l'abondance relative entre les placettes des éléments dans la phase solide n'est

pas similaire à celle de la solution: ainsi, les concentrations les plus faibles en solution sont mesurées sur EPC 63, alors que la phase solide de ce sol est relativement concentrée. Enfin, si l'on observe les profils de concentrations en solution de Pb et Sb sur EPC 08, un fort enrichissement dans les horizons de surface est observé, ainsi que dans la phase solide, où ces deux éléments présentent un profil similaire. En revanche, la différence entre les horizons de surface et les horizons intermédiaires est plus marquée dans le cas de Pb, Sb présentant une décroissance de concentration plus progressive.

Les concentrations totales en solution dans les sols forestiers ne sont ainsi par directement liées aux concentrations totales en métaux dans les sols. L'étude des paramètres du sol contrôlant la solubilité des métaux dans les sols forestiers (Article EJSS) a montré que les paramètres du sol (pH, teneur en carbone et fer) étaient des paramètres plus significatifs que la teneur totale en ETM du sol pour prédire les concentrations en solution. Ainsi, les données solides/solutions ont été analysées globalement sans tenir compte des sites d'études. Il a ainsi pu être établi des relations robustes entre teneurs en solution et paramètres du sol car basées sur des types de sol très différents (Article EJSS).

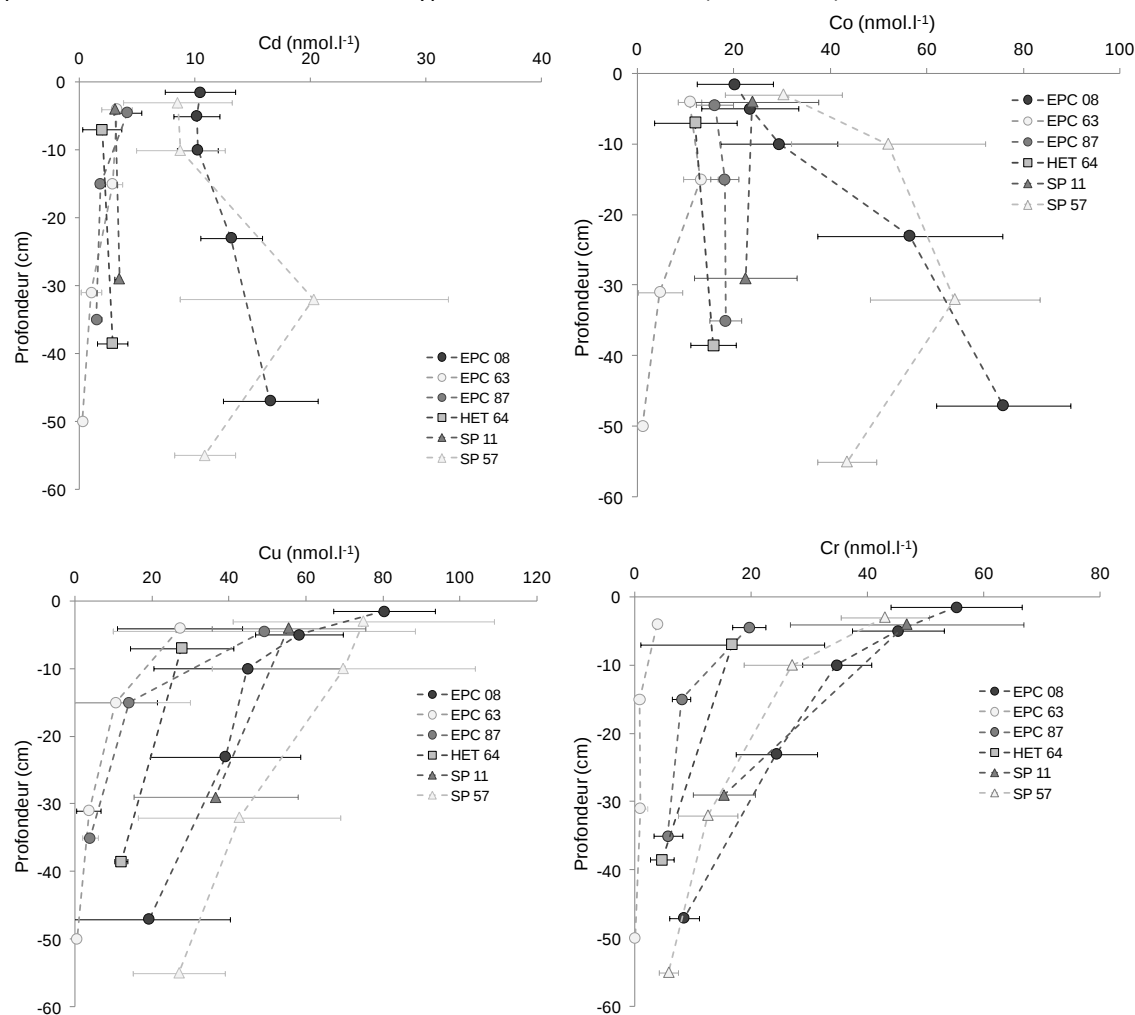


Figure 3.10. Concentrations moyennes et écarts-types des concentrations en ETM mesurées dans les solutions de sol des sites d'étude par horizon.

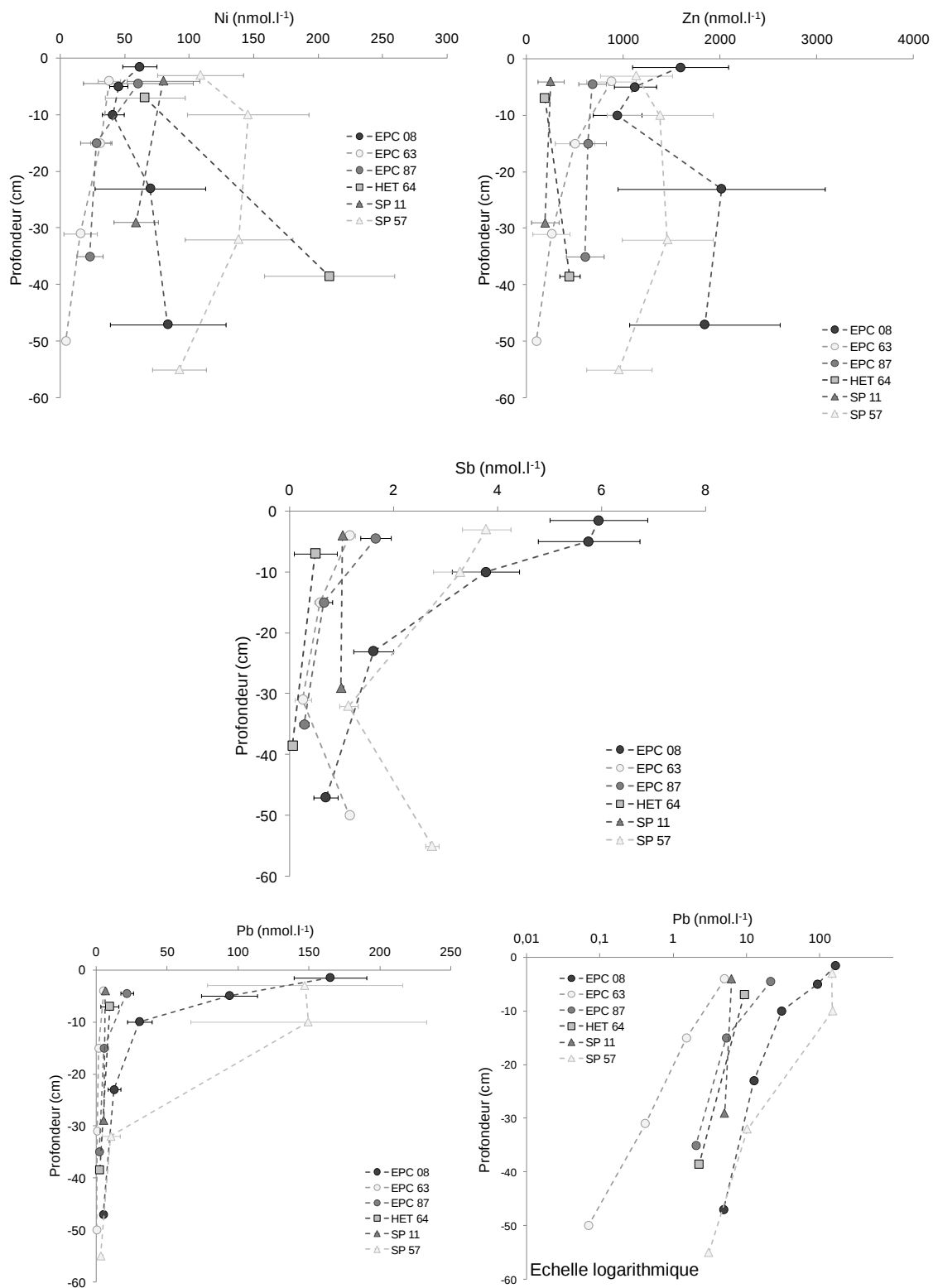


Figure 3. 10 (suite). Concentrations moyennes et écarts-types des concentrations en ETM mesurées dans les solutions de sol des sites d'étude par horizon.

Les concentrations mesurées lors de cette étude ont été comparées à des études de la littérature. Les mesures des concentrations en ETM dans des solutions de sols forestiers sont rares. Elles sont reportées au Tableau 3. 6.

Les deux premières références (Citeau et al., 2003 ; Denaix et al., 2001) concernent des sols forestiers ayant subi une influence anthropique directe (proximité de sites industriels). Les concentrations mesurées sont supérieures à celles de cette étude, sauf pour le cas de Pb dans les horizons de surface de EPC 08, où des concentrations du même ordre de grandeur que celles de Denaix et al., (2001) sont mesurées. Les concentrations mesurées ici sont du même ordre de grandeur que celle de l'étude de Watmough et al. (2006), pour des sols non contaminés. Bien que le site étudié par Sauvé (2003) soit considéré comme non contaminé, les concentrations en solution qui y sont mesurées sont supérieures à celle des solutions de sol français. Les concentrations mesurées en solution sont dans la gamme des sols forestiers faiblement contaminés, en accord avec ce qui a été observé au niveau des teneurs totales dans les sols.

Tableau 3. 6. Gammes de concentrations en éléments traces mesurées dans des solutions de sol forestiers. Concentrations en nmol.l⁻¹. Lorsqu'elles sont connues, les déviations standards sont indiquées entre parenthèse.

Ref	Mode de collecte	Caract��ristiques du site	Co	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu
Citeau et al., 2003	Lysim��tre	Podzol. pH=4,5			6100��3000	29��13	650��167	
Denaix et al., 2001	Lysim��tre	Sol alluvial. pH=5,6			52000-160000	140-570	19-125	
Sauv�� et al., 2003	Extraction �� l'eau	Podzol		85(32)	4500(3600)	15(9)	82(43)	346(425)
Watmough et al., 2005	Extraction �� l'eau	Sols sableux pH=4 �� 8	2-33	13-170	30-1500	0,9-9	1-100	

V.3.2.2 Spéciation

La spéciation des ETM (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn) en solution a été établie avec le logiciel WHAM-VI. Seules les concentrations in ion libre sont présentées dans l'article EJSS. La spéciation complète sous forme des fractions de concentrations sous formes complexée par le carbone organique dissous, et complexée par les anions HO⁻, Cl⁻, SO₄⁻ et ion libre pour les horizons de sols (1 en surface puis horizons décroissants) est présentée à la Figure 3. 11.

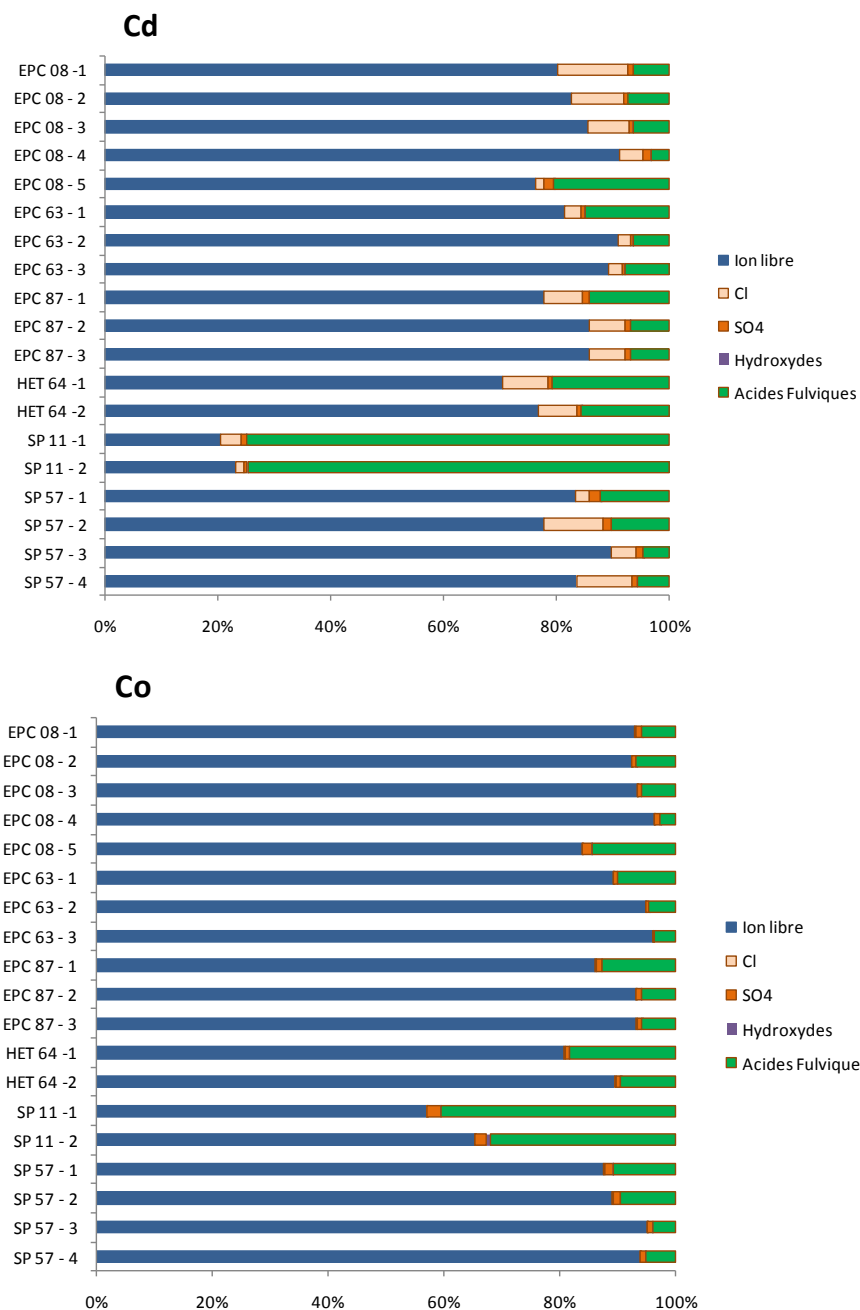


Figure 3.11. Proportions des différentes spéciations prédites pour les solutions de sol des horizons étudiés. Pour chaque placette, une moyenne des deux fosses a été effectuée. L'horizon 1 est l'horizon de surface, les horizons suivants étant numéroté de manière croissante jusqu'à 60 cm (solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais).

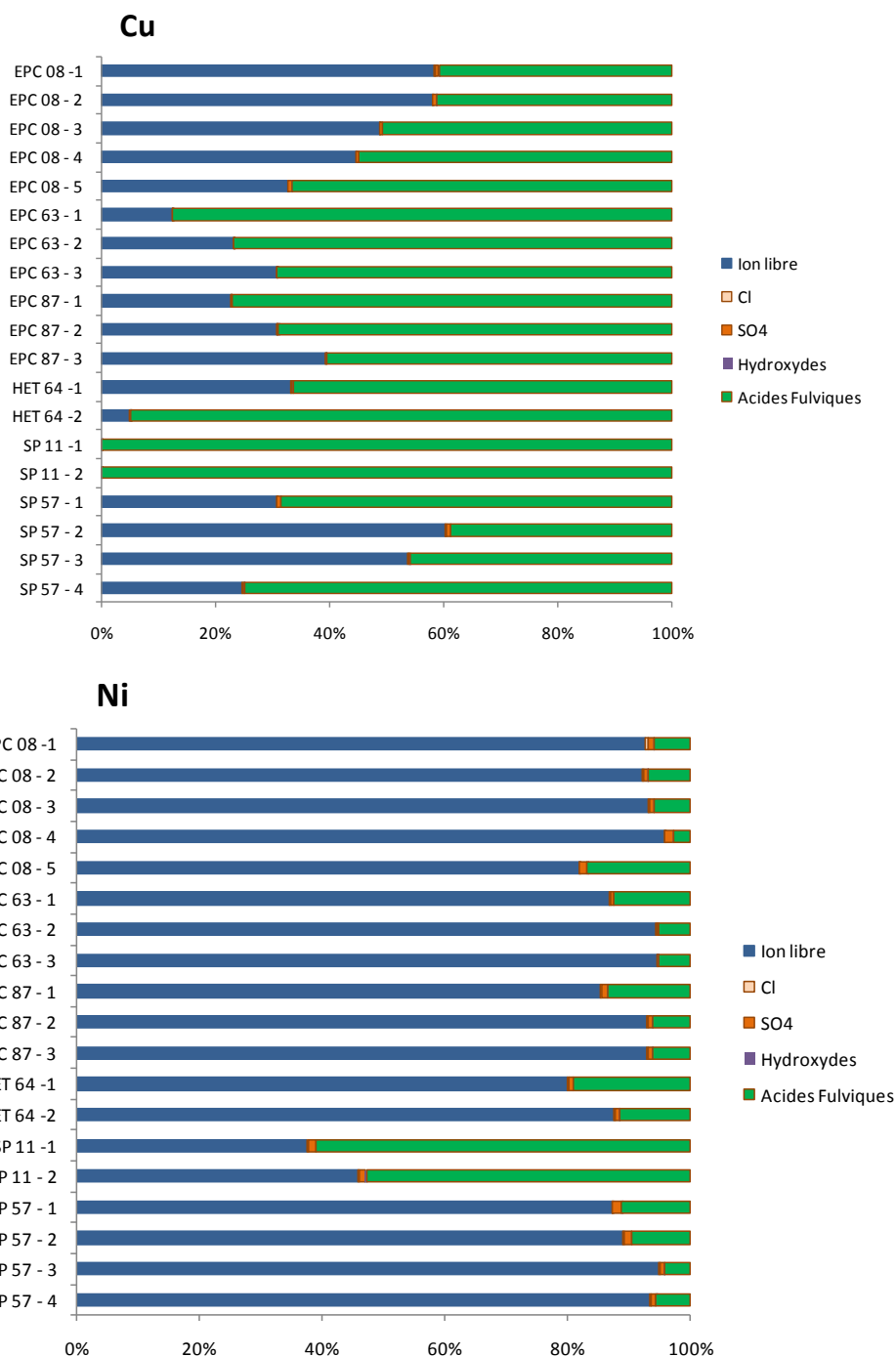


Figure 3.11 (suite). Proportions des différentes spéciations prédites pour les solutions de sol des horizons étudiés. Pour chaque placette, une moyenne des deux fosses a été effectuée. L'horizon 1 est l'horizon de surface, les horizons suivants étant numéroté de manière croissante jusqu'à 60 cm (solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais).

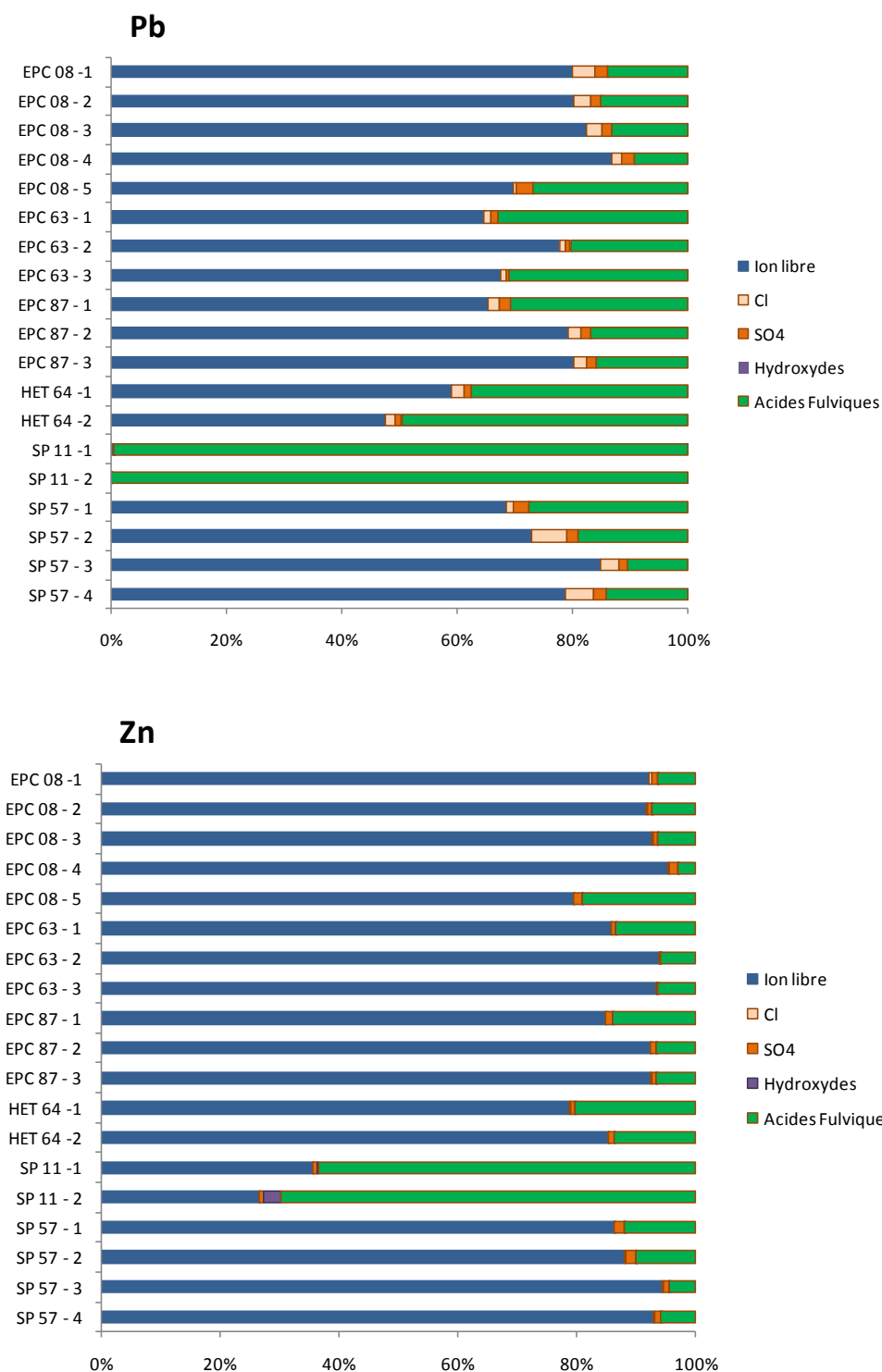


Figure 3.11 (suite) Proportions des différentes spéciations prédites pour les solutions de sol des horizons étudiés. Pour chaque placette, une moyenne des deux fosses a été effectuée. L'horizon 1 est l'horizon de surface, les horizons suivants étant numéroté de manière croissante jusqu'à 60 cm (solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais).

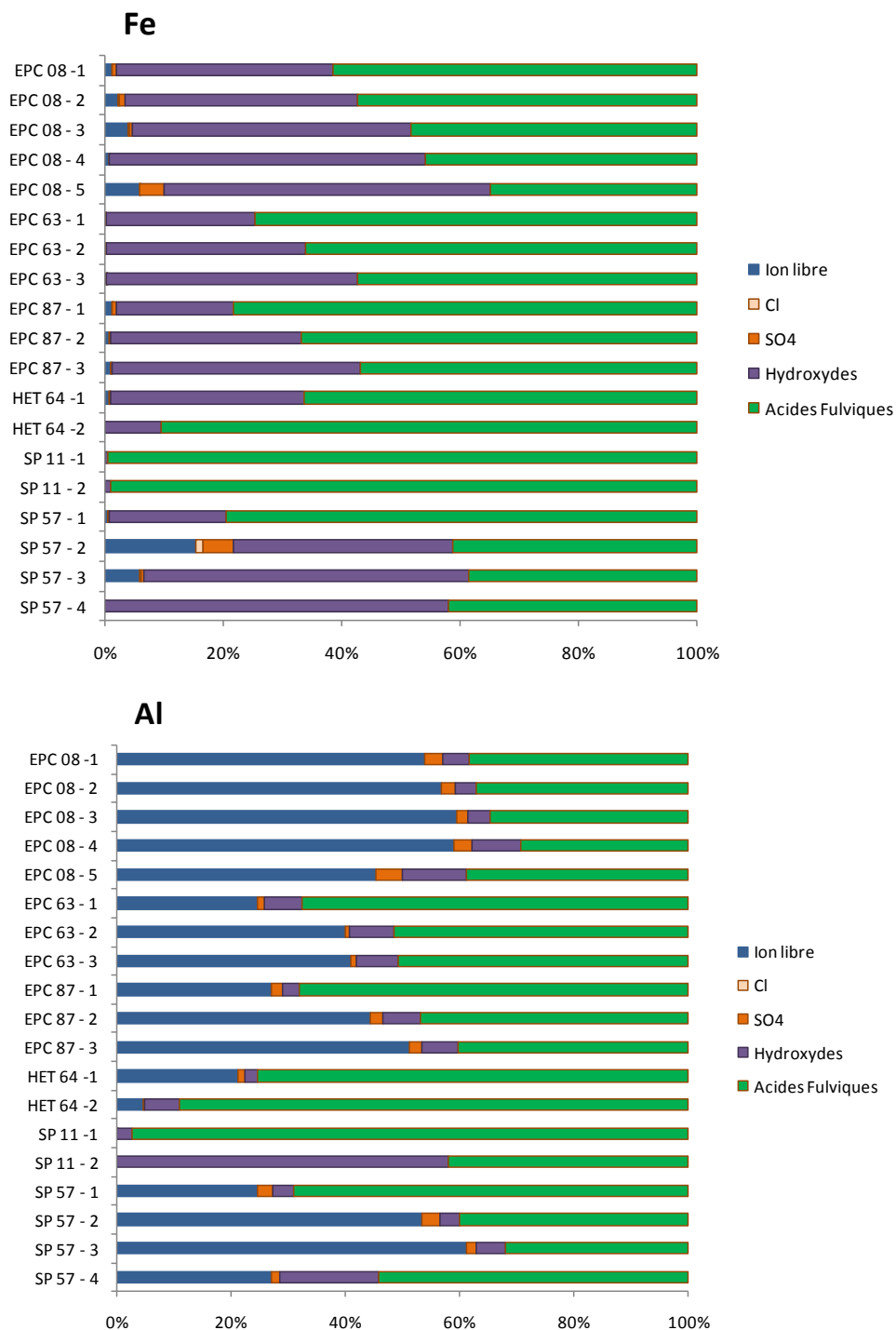


Figure 3. 11 (suite et fin). Proportions des différentes spéciations prédites pour les solutions de sol des horizons étudiés. Pour chaque placette, une moyenne des deux fosses a été effectuée. L'horizon 1 est l'horizon de surface, les horizons suivants étant numéroté de manière croissante jusqu'à 60 cm (solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais)

Les résultats des calculs de spéciation montrent que les éléments étudiés sont présent en solution majoritairement sous les formes d'ion libre et complexés par le carbone organique dissous (considéré présent sous la forme d'acide fulvique lors de la modélisation de la spéciation avec WHAM). Les formes

complexées par des ions inorganiques sont minoritaires. Cd est tout de même présent à 10% sous forme complexé par Cl. A l'exception de la placette SP 11, Cd, Co, Ni, Pb et Zn sont présents majoritairement (de 70 à 80%) sous forme d'ion libre. Sur la placette SP 11, où les pH en solution et les concentrations en COD sont plus élevés, la complexation par le carbone organique dissous est plus importante, représentant de 30 % (pour Co) à 100 (pour Pb) de la concentration en solution. En effet, les pH élevés favorisent la solubilisation de la matière organique (You et al., 1999) et la complexation des métaux par les colloïdes organiques (Citeau et al., 2003). Cu est l'élément le plus complexé au COD: la proportion de Cu sous forme complexée par le carbone organique dissous est de 40 % sur EPC 08 à 100% sur SP 11, du fait de sa forte affinité pour le COD (Eyrolle et al., 1996). Les spéciations de Cr et Sb n'ont pas pu être établies avec WHAM-VI. Leur spéciation dépend de leur degré d'oxydation en solution. Sb s'hydrolyse facilement en solution (Filella et al., 2002; Tella et Pokrovski, 2009).

En solution, Fe n'est pas présent sous forme d'ion libre. Les formes majoritaires sont les hydroxydes et les complexes avec la matière organique dissoute. Ces derniers sont majoritaires dans le cas des pH les plus élevés. Al est sous forme d'ion libre. Des hydroxydes ne se forment que dans le cas des pH élevés et des plus faibles teneurs en COD.

Les concentrations en ion libre ont été prédites par les paramètres du sol (article EJSS).

Dans le cas de ces sols forestiers non contaminés, le pH du sol, ainsi sur le carbone organique pour Cd, Co et Ni et la teneur en Fe pour Pb permettent de prédire efficacement les concentrations en ion libre en solution (de 58% pour Co à 85% pour Pb de la variance prédite).

VI. Prédiction des concentrations en ETM dans les solutions de sol en fonction des paramètres des sols : Article EJSS

Les données de teneurs totales, extractibles, concentrations totales en ion libre dans les solutions de sol présentées par site d'étude dans la première partie de ce chapitre ont été analysées de façon globale dans l'article qui suit, publié dans *European Journal of Soil Science*. L'objectif est ici de déterminer les processus globaux régissant la dynamique des ETM au sein des sols forestiers faiblement contaminés. Les paramètres contrôlant d'une part l'extractibilité, et d'autre part la solubilité des ETM ont été identifiés. Il apparaît que le pH est un paramètre prépondérant dans le contrôle de la partition et de la solubilité des ETM dans les sols. Enfin, des fonctions de transfert reliant les concentrations totale et en ion libre en solution aux paramètres du sol ont été établies. Dans le cas des concentrations totales en solution, une distinction est faite entre les pH inférieurs et supérieurs à 6. La prise en compte des concentrations en COD de la solution permet d'améliorer la prédiction pour Cr, Sb, Cu et Pb. En effet, dans le cas des pH les plus élevés, la complexation en solution des ETM par des colloïdes organo-métalliques augmente les concentrations en solution. La prédiction des concentrations en ion libre est possible pour toute la gamme de pH, en utilisant des paramètres du sol (pH, teneur en Carbone Organique du sol).

European Journal of soil science; 61: 271-286

Modeling trace metal extractability and solubility using soil properties in French forest soils

L. Gandois, A. Probst*, C. Dumat

Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France

CNRS ; EcoLab ; F-31326 Castanet-Tolosan, France

***corresponding author**

Summary

Soil/solution partitioning of Trace Metals (TM: Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb and Zn) has been investigated in six French forest sites impacted by TM atmospheric inputs. Soil profiles have been sampled and analysed for major soil parameters, CaCl₂ extractable and total metal content. Metal concentrations (expressed on a molar basis) in soil, CaCl₂ extracted fraction and soil solution collected monthly from fresh soil centrifugation, are in the order: Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Sb>Cd, Zn>Cu>Pb=Ni>Co>Cd>Cr and Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Cr>Cd>Sb, respectively. Metal extractability and solubility were predicted using soil properties. Soil pH is the most significant parameter to predict metal partitioning, but TM behaviour differs between acid and non acid soils. TM extractability was predicted significantly by soil pH for acid conditions (pH<6), and by soil pH and Fe content for all soil conditions. Total metal concentration in soil solution is well predicted by soil pH and OC content (Cd, Co, Cr, Ni, Zn), Fe content (Cu, Cr, Ni, Pb, Sb), and total metal content (Cu, Cr, Ni, Pb, Sb), with a better prediction for acidic conditions (pH < 6). At high pH conditions, solute concentrations of Cu, Cr, Sb and Pb are larger than predicted by the pH relationship, as a consequence of association with Fe colloids and DOC complexation. Metal speciation in soil solutions determined by WHAM-VI indicated that Free Metal Ion (FMI) concentration is significantly related to soil pH for all pH conditions. The FMI concentrations of Cu and Zn were well predicted by pH alone, Pb by pH and Fe content and Cd, Co and Ni by soil pH and OC content. Differences between soluble total metal and FMI concentrations are particularly high for non acid conditions. This should be taken into account for risk and critical load assessment in the case of terrestrial ecosystems.

Résumé

La partition entre phases solide et solution des Eléments Traces Métalliques (ETM : Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb and Zn) a été étudiée dans six sols forestiers français impactés par des apports atmosphériques. Les profils de sol ont été échantillonnés et les principaux paramètres des sols, ainsi que les concentrations totales et extractibles au CaCl₂ ont été déterminés. Les concentrations des éléments (en moles) totales, extractibles et dissoutes dans les solutions de sol extraites par centrifugation se classent respectivement ainsi : Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Sb>Cd, Zn>Cu>Pb=Ni>Co>Cd>Cr et Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Cr>Cd>Sb. L'extractibilité et la solubilité des ETM dans les sols ont été prédites à partir des paramètres du sol. Le pH du sol est le paramètre le plus significatif pour la prédiction de la partition des ETM. Cependant, il a été mis en évidence une dynamique différente pour des pH inférieurs et supérieurs à 6. L'extractibilité des ETM peut être correctement prédite par le pH du sol en conditions acides et par le pH du sol et la teneur en Fer pour toute la gamme de pH considérée. Les concentrations totales dans la solution de sol sont prédites de manière significative par le pH du sol, couplé à la teneur du carbone organique (pour Cd, Co, Cr, Ni et Zn), du fer (pour Cu, Cr, Ni, Pb et Sb), et de la teneur totale en métal (Cu, Cr, Ni, Pb, Sb). La prédiction est meilleure pour les valeurs de pH les plus basses (pH<6). En effet, pour les valeurs de pH les plus élevées, la complexation des ETM par le carbone organique dissous et l'association avec des colloïdes inorganiques (hydroxydes de fer) entraîne une augmentation des

concentrations totales en solution. La spéciation des ETM en solution a été déterminée grâce au logiciel WHAM-VI. Les concentrations en ion libre en solution sont significativement corrélées au pH du sol. Ainsi, les concentrations en ion libres de la plupart des métaux peuvent être efficacement prédites à partir du pH du sol, et du pH et de la teneur en CO dans le cas de Cd, Co et Ni. Les différences de concentrations observées entre le métal total et l'ion libre sont plus importantes pour les pH élevés. Ceci devrait être pris en compte dans le cadre de l'évaluation des risques et des charges critiques pour les écosystèmes terrestres.

Introduction

Natural processes as well as anthropogenic activities lead to Trace Metal (TM: Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb and Zn) dispersion in the atmosphere (Nriagu, 1989; Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna *et al.*, 2007). TM can reach remote areas (Steinnes and Friedland, 2006). Surface soils from northern hemisphere undergo, in a large extent, atmospheric contamination by TM (Steinnes & Friedland, 2006). Also French forest soils were shown to be contaminated by atmospheric inputs of some TM (Hernandez *et al.*, 2003). Forest ecosystems are particularly sensitive to atmospheric contamination since canopy interacts with atmospheric metallic pollutants and may concentrate them (Lovett and Lindberg, 1984). Therefore, metal behaviour and potential impact of TM in forest soils has to be evaluated.

TM availability and potential toxicity to a sensitive sensor are governed by their concentration in soil solution, since soil solution is a vector of available metal to plant, microorganism and soil invertebrates. Dilute salt soil extraction allows evaluating the exchangeable and easily mobilized fraction of TM (Aten & Gupta, 1996) for any soil sample. Total metal concentration in soil solution is used to assess metal leaching from soils to surface water. TM speciation plays a significant role for metal availability and toxicity, since Free Metal Ion (FMI) is often recognised as the most toxic species (Florence, 1982). Critical loads assessment is based on the determination of a critical limit, which is the maximum tolerable FMI concentration in soil solution for soil organisms (Lofts *et al.*, 2004; de Vries *et al.*, 2007). Protection of terrestrial ecosystems towards atmospheric pollution at the European scale is based on the calculation of Critical Loads (a critical load is defined as “a quantitative estimate of an exposure to one or more pollutants below which significant harmful effects on specified sensitive elements of the environment do not occur according to present knowledge” (Nilsson & Grennfelt, 1988)). In order to protect forest ecosystems, knowledge on TM availability and concentration in soil solution is thus needed for a large variety of ecosystems.

Total metal content and some other soil parameters are frequently measured and available in database for numerous terrestrial ecosystems at national scale. But data on TM concentration in soil solution are scarce on a large scale. Soil solutions compositions are thus predicted with transfer functions (de Vries *et al.*, 2007), linking soil solution and soil properties to TM concentration in soil solutions. Numerous studies deal with TM (mostly Pb, Cd, Cu, Zn and more rarely Ni) partitioning in soils between solid and dissolved phases (Joppony & Young, 1994; McBride *et al.*, 1997; Römkens & Salomons, 1998; Sauvé *et al.*, 2000; Krisnamurti *et al.*, 2002; Tipping *et al.*, 2003), but mostly for contaminated soils, whereas only few of them (Sauvé *et al.*, 2003; Watmough *et al.*, 2005) concern weakly contaminated forest soils. Consequently, forest soils are underrepresented in data sets (Pampura *et al.*, 2007). These studies show that soil (or soil solution) pH is always an important parameter to predict TM partitioning. Other soil parameters, like organic carbon content or soil metal content were also found to be significant. The difficulty of taking into account soil solution composition, mostly Dissolved Organic Carbon (DOC) influence on TM partitioning is highlighted (Tipping *et al.*, 2003, Sauvé *et al.*, 2003).

Most of the studies are based on estimations of soil solution (water or dilute salt extraction). An accurate assessment of the parameters which significantly predict TM extractability and solubility in forest ecosystems is needed. For that purpose, we investigated several French forest soils, which are very diverse in terms of vegetation cover and soil types.

This study aims at: (i) determining concentrations for eight TM (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Sb, Pb and Zn) in different soil pools (total, extractable and soil solution) for French soils, covering a wide range of soil properties; (ii) evaluating TM extractability and availability by investigating partition between soil phases

and solution speciation; (iii) defining transfer functions between solid phase and soil solution based on appropriate soil parameters, to predict soil solution composition for critical load modelling; (iv) and finally, evaluating processes that control TM solubility and speciation.

Material and methods

Studied sites

Six studied sites have been selected for the study purpose. They belong to the French network RENECOFOR (Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers, i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystem, Ulrich, 1995), managed by the ONF (Office National de Forêts, i.e. National Forest Board). These sites are integrated in the ICP (International Co-operative Programme) forest European network (Level II sites) and are located all over the French territory (Figure 1).

The selected sites are representative of various chemical and physical properties of French forest soils. Three main tree species are considered (spruce, *Picea abies* L.; beech, *Fagus sylvatica* L. Karst; and silver fir, *Abies Alba* Mill.) and four main types of soils (podzol, andosol, cambisol and luvisol), covering a wide range of pH values (3.9 - 8.5), organic carbon (9 - 126 g.kg⁻¹) and iron (0.4 - 8 %) contents. The main characteristics of the studied sites are summarized in Table 1.

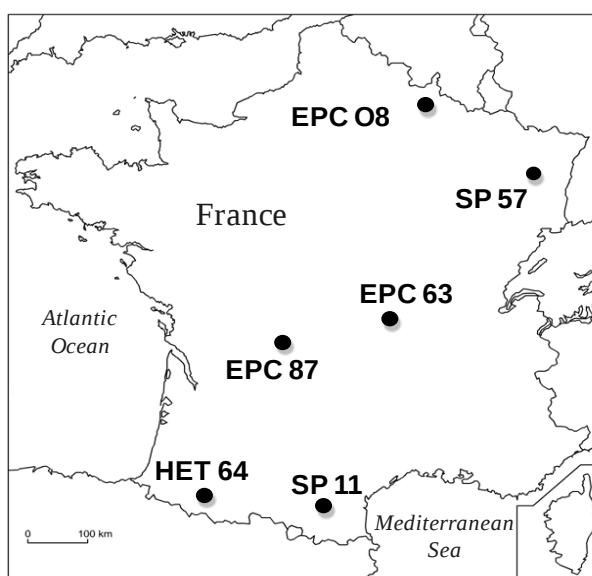


Figure 1. Location of the studied sites.

Sampling procedure and pre-treatment

All soil layers were sampled in two pits from each forest site. Twelve profiles, with a total of 58 samples, were thus collected down to the deepest soil layer. Soil pits (described by Brêthes & Ulrich, (1997)) have been refreshed with clean plastic tools before sampling. In the laboratory, soil samples were dried at room temperature, sieved with a 2 mm Nylon mesh and kept in polypropylene bags before analysis of total metal content, extractable pool and main soil parameters. These samples (n = 58) were used to measure soil parameters as well as extractable and total metal content. In addition, fresh soils were sampled monthly during one year (August 2007 - July 2008) in order to take into account spatial and temporal variability of soil solution chemical composition. For that purpose, soil samples (n = 310) were collected after removal of the humus layer, using an auger in four locations around the pits previously

sampled. Potential contamination of soil solution by using an auger was checked and was found to be negative. Soil samples were collected according to soil layers down to 60 cm. Finally, a composite sample was made by pooling the four sub-samples corresponding to each soil layer. The samples were kept in plastic bags, brought back to the laboratory and treated within 48 hours.

Table 1. Main soil characteristics of the studied sites. Range (min-max) and mean values are indicated.

Site	Vegetation cover	Soil type ¹	Texture	OC g.kg ⁻¹ 0-30 cm	pH ²	Iron Content (%)	Total metal content (μmol.kg ⁻¹)							
							Cd	Co	Cu	Cr	Ni	Pb	Sb	Zn
EPC 08	Picea abies (L.) Karst	Cambic podzol	Silty clay loam	53	4.18	2.66	1.57	48.4	363.8	1341	145	245	18	613
					3.8/4.8	1.4/3.6	0.35/4.86	25.8/80.1	181.1/577.9	783/2115	66/262	98/753	11.1/42	399/1038
EPC 63	Picea abies (L.) Karst	Mollic andosol	Silt loam	126	4.9	5.93	3.19	362.27	303.4	1286	464	171	9.5	1854
					4.6/6.5	3.9/8.3	1.40/4.99	229.2/543.3	192.1/535.4	798/2000	279/780	37/389	3.6/20.3	1590/2064
EPC 87	Picea abies (L.) Karst	Cambic podzol	Sandy loam	48	4.6	1.22	0.65	42.4	87.3	260	101	137	2.7	895
					4.4/4.9	0.9/1.9	0.18/0.93	18.7/73.0	50.7/171.7	115/365	63/181	120/198	1.9/4.7	556.6/1177
HET 64	Fagus sylvatica L.	Eutric cambisol	Silty clay	24	5.2	3.35	1.62	199.5	370.7	1597	558	116	7.5	1276
					4.9/5.3	2.4/5.0	0.50/4.57	169.8/237.2	250.4/533.9	1208/2019	397/874	98/140	6.1/8.8	898/1789
SP 11	Albies Alba M.	Stagnic luvisol	Silty clay	49	7.2	3.21	2.43	186.0	156.2	1628	593	99	5.5	1311
					6.6/8.5	2.3/3.8	1.87/3.09	84.9/234.3	91.6/209.5	1010/2000	404/736	52/123	4.1/6.1	818/1528
SP 57	Albies Alba M.	Dystric cambisol	Sand	9	4.5	0.57	0.17	30.8	42.8	214	82	71	5.9	237
					3.9/5	0.4/0.7	<0.18/0.22	<0.18/40.4	23.6/72.9	144/285	36/128	47/127	4.7/7.7	143/361

¹

WRB : World Base Reference

²pH water

Sample treatment

Dilute salt extraction

TM availability in soils was investigated using 0.01M CaCl_2 extraction (Houba *et al.*, 1996; Menzies *et al.*, 2007) according to the protocol described by Houba *et al.* (2000). Three grams of dried soil (<2 mm fraction) were shaken for two hours with 30 ml of 0.01 M CaCl_2 in polypropylene tubes (previously rinsed with 0.1N HCl and extra pure water). Each tube was centrifuged for 20 minutes at 3000 g. The supernatant was removed. An aliquot was used for pH measurement. The supernatant was then filtered (SFAC filters, 0.2 μm) and acidified (2 % ultrapure HNO_3) for analytical work. This procedure was applied on all samples (n=58).

Soil solution extraction

Fresh soil centrifugation allowed extracting soil solution from a precise soil layer, whose specific characteristics are known. Fresh soil samples were centrifuged using Téflon double bottomed centrifugation devices (adapted from Giesler & Lundström, 1993) on a Beckman Aventi J26 XPI centrifuge, equipped with a 4x1L pots swinging buckets. Centrifuge speed was 3400g, in order to extract soil solution at pF around 4 (Ranger *et al.*, 2001). Each month, 38 fresh samples were centrifuged. Depending on the sample moisture content, soil solution extraction was not always possible (around 20 % of the samples). Finally, a total of 310 soil solution samples were extracted.

Analytical procedure

Soil analysis

The main soil parameters: texture, pH (measured in water and 0.1 N KCl), organic carbon content, nitrogen content, cation exchange capacity (CEC), exchangeable cations, carbonate (when appropriate), total iron and aluminum, total soil metal content of trace (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) and major (Ca, Na, K, Mg, Al, Fe) elements after HF/HClO_4 dissolution, and Si content after soil alkaline fusion, have been analyzed at the INRA Laboratory of Soil Science (Arras, France) following normalized methods (<http://www.arras.inra.fr/>).

Soil solution analysis

After extraction, an aliquot of soil solution was reserved for pH measurement. DOC was analyzed on filtered solution after HCl acidification using Shimadzu TOC 500 apparatus; and major anions were analyzed by HPLC (Dionex apparatus).

For both soil and soil solution samples, major elements (Ca, Mg, Na, K) were analyzed by ICP-OES (Thermo IRIS INTREPID II XDL) and trace elements by ICP-MS (7500 ce, Agilent Technologies). Analyses were performed after HNO_3 acidification to 2 %. For ICP-MS analysis, Indium/ Rhenium was added as an intern standard. Detection limits were below 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for ICP-OES analysis, below 10 ng.l^{-1} for Al, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Sb, Pb and Zn, and below 100 ng.l^{-1} for Fe for ICP-MS analysis. The analytical error was less than 5%.

Soil solution speciation

Soil solution speciation was estimated with WHAM-VI software (Tipping, 1998). According to previous studies (Tipping *et al.*, 2003, Pampura *et al.*, 2007, Buekers *et al.*, 2008), dissolved organic matter was assumed to contain 50% of carbon and to consist of 65 % of active fulvic acids (FA). Equilibrium with atmospheric CO_2 was assumed. Input data included soil solution pH, FA content, major cation and anion (Ca, K, Na, Mg, Cl, NO_3 , SO_4) and trace element (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) concentrations. Total concentrations of Fe were measured but Fe^{3+} activity was assessed considering equilibrium with Fe hydroxides. A value of $\text{K}_{\text{so}}=2.7$ was considered (Tipping *et al.* 2003). Fe^{3+} values predicted by WHAM-VI with total Fe inputs were always higher than theoretical Fe^{3+} in equilibrium with hydroxydes, indicating

that soil solution was oversaturated towards Fe hydroxides. Thus predicted Fe^{3+} activities, based on hydroxides equilibrium were used as input data. For Al, the expected values of Al^{3+} in equilibrium with Al hydroxydes were calculated with a value $a_{\text{Kso}} = 8.5$ (Tipping et al. 2003). The measured dissolved Al concentration were usually below the calculated values in equilibrium with Al hydroxydes, indicating that Al solubility in soil solution was not controlled by Al hydroxides. Consequently, total Al measured concentrations were used as input data. Sometimes, predicted Al^{3+} values with WHAM-VI exceeded Al^{3+} calculated values (for high pH solutions), in this case, calculated Al^{3+} activities based on hydroxides equilibrium were used as input data. Due to low amount of extracted water, data set was not complete and only 224 samples could be used for speciation analysis.

Statistical analyses

All statistical analyses were performed with STATISTICA software.

Because of the punctual sampling procedure, no temporal trends for TM concentrations could be reasonably investigated.

Sampling was considered as independent repetitions. For each considered layer, a mean value (calculated from $n = 4$ to $n = 12$, depending on soil solution extraction possibilities) was calculated from samples taken at different periods. The typical relative standard deviation for a single layer was 15 to 70 %.

Results

Total metal content in soils

Trace metal concentrations are very variable (Table 1) in the studied soils. They can be considered as not or slightly contaminated since concentrations values fall within background values (Kabata-Pendias & Pendias, 1992), except for Pb and Co. The order of metal abundance ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) in mineral layers is $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Sb} > \text{Cd}$. Pb, Zn and Cr concentrations are greatly variable, depending on soil types (Table1). Lead, Sb and Cd have higher concentrations in organic layers, which might indicate the influence of atmospheric inputs in some soils (Hernandez *et al.*, 2003). Indeed, the enrichment factor (EF), calculated using cesium (Roussiez *et al.*, 2005) and deeper soil layer as references, exceeds 2.0 in upper soil layers of EPC 08 (Cd, Co, Pb, Sb and Zn), EPC 63 (Cd, Pb and Sb), EPC 87 (Sb) and SP 57 (Pb). EPC 08, located in the Northern part of France, is the most impacted site by anthropogenic inputs (higher total metal content and EF), as already reported by Hernandez *et al.* (2003).

Table 2. Correlation matrix (Pearson correlation coefficients) between total metal concentrations in soils and soil properties ($n=58$; bold $p<0.001$; underlined $p<0.01$, italic: $p>0.01$).

	Clay	Silt	Sand	OC	pH _{water}	Cr	Cu	Ni	Zn	Co	Pb	Cd	Sb	Al	Fe	Mn
Clay	1	0.08	-0.80	-0.04	<u>0.40</u>	0.58	0.32	0.54	0.21	0.04	0.10	0.28	0.11	0.00	-0.01	-0.18
Silt		1	<u>-0.40</u>	0.20	-0.01	0.27	0.13	0.03	0.23	0.13	0.18	0.34	0.26	0.27	0.22	0.20
Sand			1	-0.11	-0.21	-0.58	-0.35	-0.27	-0.11	0.04	-0.29	<u>-0.39</u>	<u>-0.39</u>	-0.12	-0.02	0.16
OC				1	-0.36	-0.31	-0.03	-0.27	0.20	0.01	0.85	0.59	0.68	-0.09	-0.01	0.16
pH _{water}					1	0.52	-0.03	0.76	<u>0.46</u>	<u>0.43</u>	-0.42	0.27	<u>-0.44</u>	0.15	0.34	0.13
Cr						1	0.71	0.81	0.50	0.58	-0.20	0.27	0.01	0.59	0.67	0.26
Cu							1	0.49	0.35	<u>0.41</u>	0.14	0.24	0.36	0.56	0.58	0.27
Ni								1	0.73	0.75	-0.30	0.34	-0.26	<u>0.44</u>	0.69	<u>0.43</u>
Zn									1	0.84	-0.05	0.60	-0.12	0.65	0.81	0.77
Co										1	-0.21	0.37	-0.21	0.59	0.92	0.85
Pb											1	<u>0.48</u>	0.89	-0.20	-0.18	-0.12
Cd												1	<u>0.42</u>	0.19	0.41	<u>0.39</u>
Sb													1	-0.12	-0.10	-0.14
Al														1	0.77	<u>0.48</u>
Fe															1	0.79
Mn																1

Correlations between soil properties and total metal contents in soils were performed to determine the main TM holding phases (Table 2). Some TM are more likely associated to soil fine fractions (clays and silts). Cr and Ni are significantly positively correlated with clay and silt content and negatively with sand. Indeed, TM affinity for fine fractions is related to higher sorption surfaces (Hernandez *et al.*, 2003). Cobalt, Cr, Zn and especially Ni total concentrations are positively correlated with soil pH, whereas it is opposite for Sb. It can be supposed that these patterns are linked to processes involving soil minerals (weathering, leaching etc...) (Aubert *et al.*, 2004; Watmough *et al.*, 2005). Pb, Sb and Cd are positively correlated with OC content. Pb and Cd can be absorbed by soil OC (Basta *et al.*, 1993; McBride *et al.*, 1997) and they are the enriched in surface layers, which have the highest OC content. Moreover, Pb and Sb have a specific behavior since they are strongly correlated to each other but not to Fe, contrary to Cr, Cu, Ni, Zn and Co, which are strongly correlated to each other and to Fe (and to a lesser extent to Al and Mn). This is consistent to the well known association of this group of TM to secondary minerals or hydroxides, according to soil type (Hernandez *et al.*, 2003).

Extractable Trace Metal in soils

Extractable TM concentrations

The concentrations of extractable TM in studied soils are given in table 3. Based on extracted amounts (nmol.kg^{-1}), extractable TM can be classified as follows: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} = \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Cr}$. Extractable Sb concentrations were below detection limits and thus not considered in this part of the study. Extractable amounts vary over several orders of magnitude, as indicated by the range (min-max values). The mean percentage of extractable metal depends also on the element (Table 3a). It ranges from 0.015 to 25.5 % for Cr and Cd, respectively. Considering the percentage of extractable TM in soils, TM can be classified as follows: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}$.

Table 3. (a) Extractable concentrations (nmol.kg⁻¹) and percentage of metal extracted by CaCl₂ (% total metal content). Mean and range (min-max) values are indicated. (b) Pearson coefficient between trace metal extractability and soil parameters (Bold p<0.001; underlined p<0.01, italic: p > 0.01).

(a)	n	Extractable amount (nmol.kg ⁻¹)	Extractable proportion (%)
Cd	36	2.17 (2.3 10 ⁻⁴ - 14.73)	25.5 (0.92 - 84.5)
Co	38	3.20 (2.5 10 ⁻⁴ - 22.44)	1.32 (0.04 - 8,79)
Cu	46	59.47 (4.1.10 ⁻⁴ - 192.66)	8.3 (0.03 - 58.7)
Cr	58	0.53 (6.97.10 ⁻⁵ - 2.27)	0.015 (0 - 0.13)
Ni	48	10.38 (3.010 ⁻³ - 61.68)	1.2 (0.01 - 6.18)
Pb	53	10.12 (4.2.10 ⁻⁴ - 124.57)	0.5 (0.006 - 4.56)
Zn	54	288.29 (2.7.10 ⁻³ - 1489.2)	6.3 (0.02 - 40.7)

(b)	OC	pH	Fe
Cd	-0.028	-0.876	-0.526
Co	0.042	-0.770	<u>-0.647</u>
Cu	0.234	0.241	-0.078
Cr	0.113	<u>-0.683</u>	-0.824
Ni	0.049	-0.740	-0.539
Pb	0.149	<u>-0.718</u>	-0.480
Zn	0.120	-0.927	-0.414

Modeling metal extractability using soil parameters

The partition coefficient between extractable (M_{CaCl2}) and total trace metal (M_{tot}) pool in soils is a useful tool to evaluate TM behavior, particularly for low metal content case studies, where adsorption sites will unlikely be saturated. Extractability of trace metal can be defined as follows (Rieuwerts *et al.*, 2006):

$$\text{Extractability} = \log (M_{\text{CaCl}_2}/M_{\text{tot}}) \quad (\text{eq.1})$$

with M_{CaCl2} and M_{tot} in μmol.g_{soil}⁻¹.

The influence of soil properties on TM extractability was investigated through correlation analysis, using log (TM extractability) as a variable since extractability values range by several orders of magnitude for a given element. Moreover, log-transformed data has a normal distribution (Shapiro-Wilk Test) and thus Pearson correlation coefficient can be used. OC content is never significantly correlated to TM extractability (Table 3b). Soil Fe content is significantly negatively correlated to Cr (p < 0.001) and Co (p < 0.01) extractabilities. All TM extractabilities, except Cu, are significantly negatively correlated to soil pH. Nevertheless, the influence of pH on TM extractability is stronger in acid conditions (pH < 6, see Figure 2), especially for Pb. Above pH 6 (open symbols in figure 2), extractability does not depend on pH and a flat concentration pattern is observed

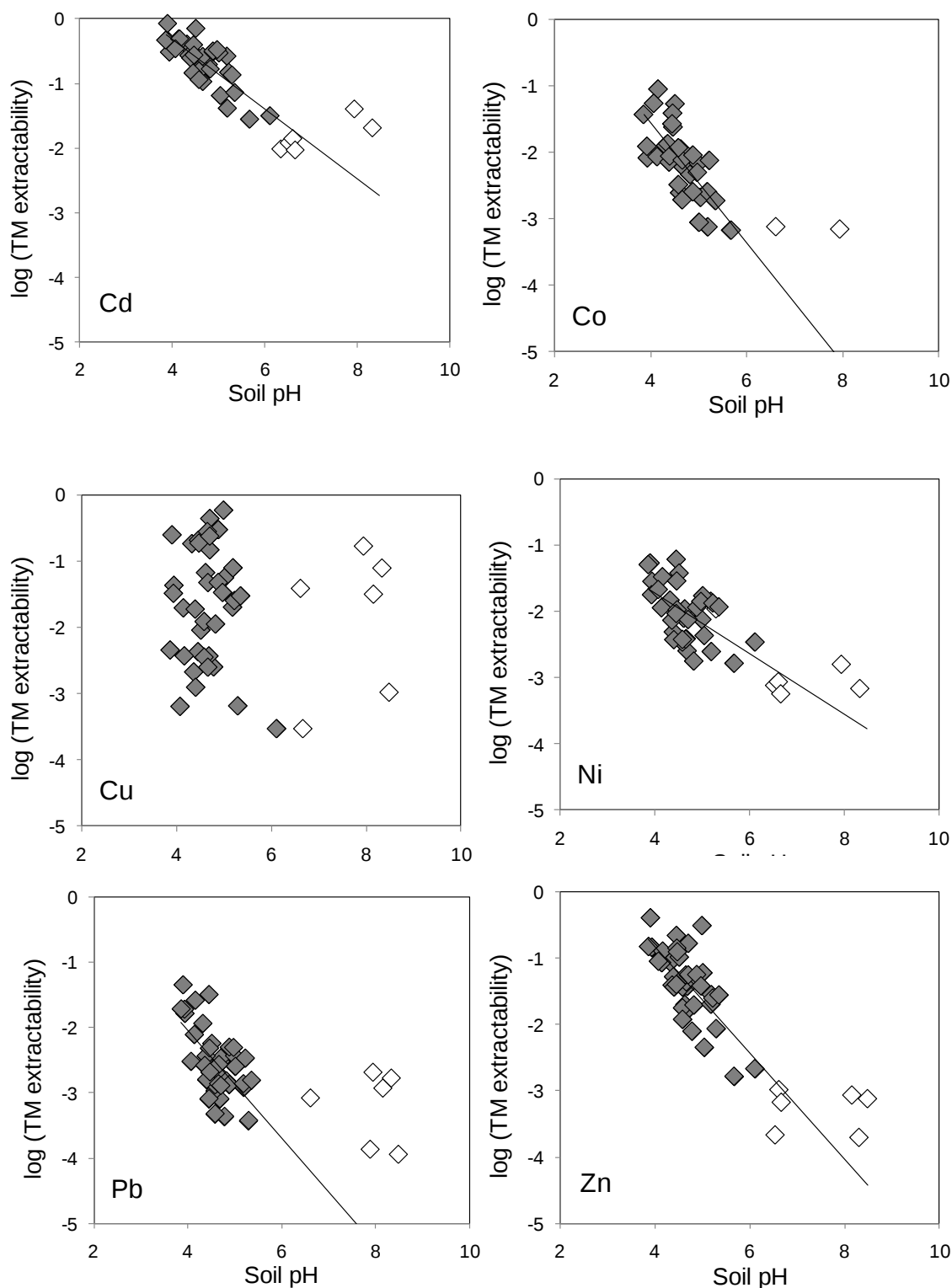


Figure 2. Relationships between metal extractability ($\log (M_{CaCl_2}/M_{tot})$) and soil pH for all studied soils. (a): Cd; (b): Co; (c): Cu; (d): Ni; (e): Pb; (f): Zn. The drawn line represent relationship between TM extractability and soil pH for pH < 6. Open symbol: pH > 6.

As seen in table 4, significant linear regressions between TM extractability and soil pH can be established for acid conditions (pH <6) for Cd, Co, Ni, Pb and Zn. In order to predict TM extractability for the whole pH range, other soil parameters are included in a multi regression. Only soil Fe concentration is found to be a significant parameter, for Cd, Co, Cr and Zn. Soil Fe content alone predicts 80% of Cr extractability variance.

Table 4. Coefficients of multiple regressions between log (TM extractability) and soil parameters. The first group corresponds to correlation with pH only, for pH <6. The second group corresponds to multi regression for the whole pH range.

pH			constant	pH	Log Fe	r ²	n	p
<6	Cd	Log (Cd _{Extract.})	1.83±0.36	- 0.54±0.08	--	0,60	36	****
	Co	Log (Co _{Extract.})	2.04±0.71	- 0.91±0.15	--	0.53	34	****
	Ni	Log (Ni _{Extract.})	0.11±0.57	- 0.46±0.12	--	0.30	37	***
	Pb	Log (Pb _{Extract.})	1,67±0.36	- 0,91±0.14	--	0.38	40	****
	Zn	Log (Zn _{Extract.})	2.38±0.57	- 0.80±0.12	--	0.52	43	****
All	Cd	Log (Cd _{Extract.})	1.20±0.22	- 0.38±0.05	- 0.39±0.15	0.73	42	****
	Co	Log (Co _{Extract.})	0.09±0.37	- 0.42±0.08	- 0.79±0.19	0.66	36	****
	Cr	Log (Cr _{Extract.})	-3.76±0.06	--	- 1.31±0.13	0.78	56	****
	Ni	Log (Ni _{Extract.})	-0.32±0.28	- 0.34±0.06	- 0.30±0.17	0,56	43	****
	Zn	Log (Zn _{Extract.})	1.50±0.27	- 0.59±0.06	- 0.52±0.17	0.79	49	****

r²: Pearson correlation coefficient; n=number of samples; p: significant level; **** p<0.0001, *** p<0.001

Trace metal in soil solution: prediction and speciation

TM concentrations in soil solution

Trace metal concentrations in soil solutions vary within several orders of magnitude (Table 5). Important variations are observed within soil profiles and between studied sites. Zinc has the highest concentration in soil solution, with the lowest deviation. As a whole, TM can be classified as follows: Zn > Ni > Cu = Pb > Co > Cr > Cd > Sb.

Table 5. Concentrations of DOC (mg.l⁻¹) and studied TM (nmol.l⁻¹) in soil solutions. Mean, minimum, maximum and standard deviation. n=37.

	Mean	Std.Dev.	Minimum	Maximum
DOC	25	18	3	78
Cd	7.91	7.62	0.67	33.6
Co	28.2	22.6	2.57	87.1
Cu	37.1	25.8	2.46	90.6
Cr	21.2	18.2	0.20	67.1
Ni	76.9	63.2	9.13	330
Pb	37.3	56	0.18	168
Sb	1.84	1.83	0.01	6.12
Zn	943	624	137	2340

Correlations were performed between TM concentrations in soil solutions and soil solution parameters (Table 6). Zn, Cd and Mn concentrations are significantly correlated to each other and to Al concentration. These elements are negatively correlated to pH and positively to Ca concentration. Another group of

elements is composed of Pb, Sb, Cu and Cr, which are significantly and positively correlated to Fe and DOC concentrations in soil solution.

Table 6. Correlation matrix between total soluble TM and major component in soil solutions (n= 37; bold $p < 0.001$; underlined $p < 0.01$; italic $p > 0.01$).

	pH	DOC	Fe	Al	Ca	Mn	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Sb	Pb	Zn
pH	1	0.05	-0.02	-0.69	0.79	-0.56	-0.46	-0.12	-0.27	-0.19	-0.12	-0.38	-0.37	-0.68
DOC		1	0.78	0.30	0.14	-0.07	0.12	0.70	0.07	0.62	0.17	<u>0.53</u>	0.66	-0.01
Fe			1	0.14	0.06	-0.01	0.32	0.88	0.10	0.79	0.37	0.63	0.84	0.00
Al				1	-0.75	0.57	0.58	0.40	0.55	0.42	0.17	0.62	<u>0.53</u>	0.75
Ca					1	-0.39	<u>-0.47</u>	-0.19	-0.37	-0.11	0.01	-0.41	-0.31	-0.70
Mn						1	0.68	0.22	0.74	0.38	0.56	0.29	0.37	0.57
Cd							1	0.54	0.72	0.68	0.68	<u>0.53</u>	0.62	0.76
Cr								1	0.42	0.83	<u>0.51</u>	0.67	0.88	0.20
Co									1	0.44	<u>0.62</u>	0.31	0.37	0.58
Cu										1	0.60	0.71	0.87	0.39
Ni											1	0.09	0.47	0.33
Sb												1	0.80	<u>0.48</u>
Pb													1	0.43
Zn														1

Relationships between TM in soil solution and soil parameters

- pH influence

The relationship between TM concentration in soil solution and soil pH exhibits a similar negative pattern for all elements (Figure 3). Indeed, for low pH values ($\text{pH} < 6$), a significant negative linear relationship is observed. For higher pH values (above 6, see white points, Figure 3), there is no relationship and higher concentrations than expected by the relationship established for low pH values (< 6), are observed. The difference between measured and expected concentrations depends on the considered element. This difference is in the order: $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Ni dependence on pH for acid conditions is very weak.

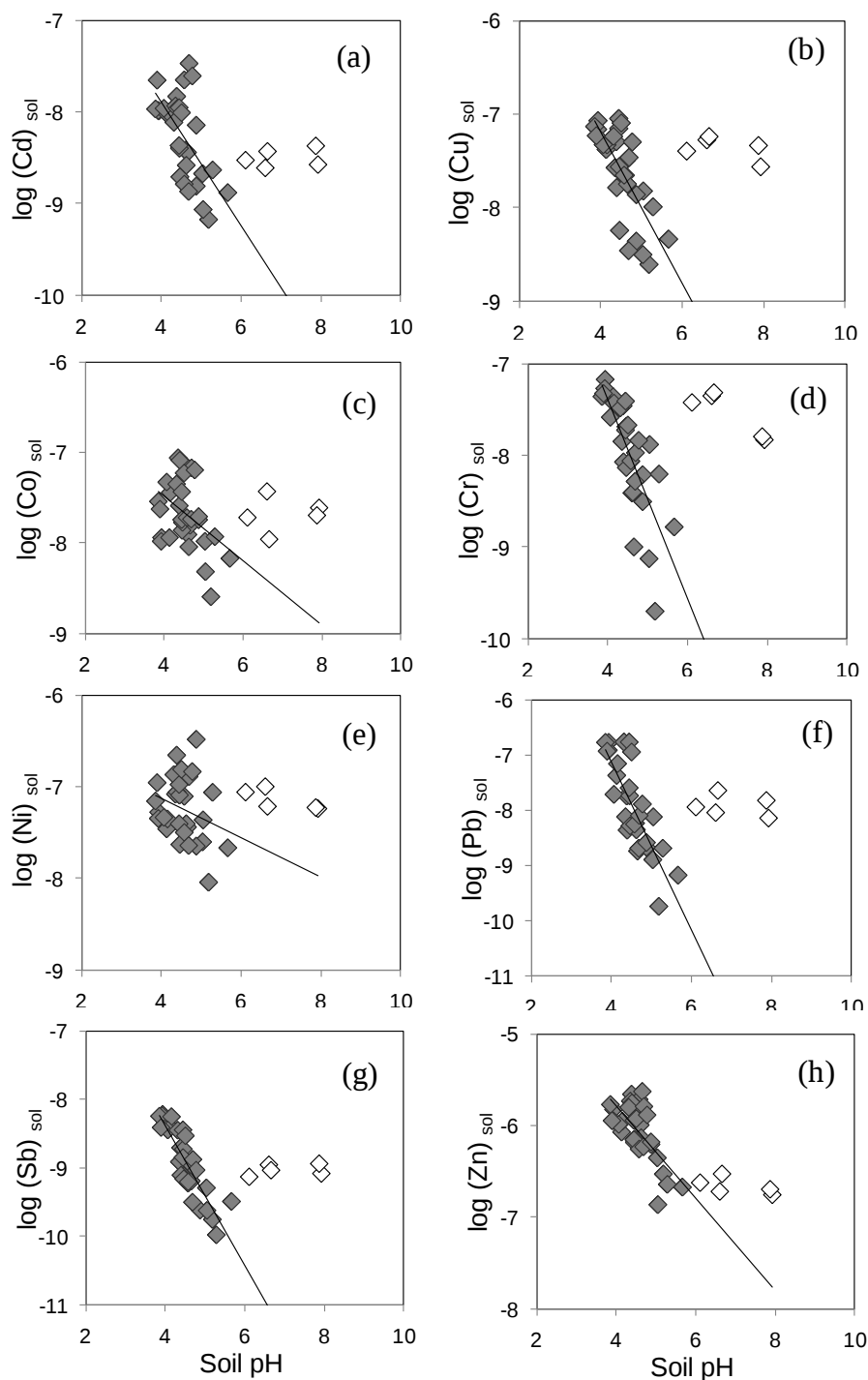


Figure 3. Relationships between total metal concentrations in soil solution ($\log(TM)_{sol}$) and soil pH: Cd (a); Co: (b); Cr: (c); Cu: (d); Ni: (e); Pb: (f); Sb: (g); Zn: (h). Each point is a mean value of four to twelve measurements. The drawn line represents the relationship between $\log(TM)_{sol}$ and soil pH for soil pH < 6. Open symbol: pH > 6.

- Multiple regression between TM concentration in soil solution and soil parameters

The influence of soil parameters on TM concentrations in soil solution was assessed by correlation and multi-regression analysis. As previously done for extractable TM, logarithms of the concentrations were considered. Correlation analysis indicates that soil pH, organic carbon content, soil Fe content and for some elements, total metal content are significant parameters for TM soil solution concentration prediction. Multiple regressions were performed (Table 7) between log (TM concentration in soil solution) and four selected soil parameters (pH, organic carbon content, iron content and total metal content). Regression were performed considering all samples and a subset of samples for pH < 6.

The equation type (eq 2) derives from the competitive adsorption model (Mc Bride *et al.*, 1997; Sauvé *et al.*, 2000) assumptions. It states that metallic cations compete with protons for adsorption on soil exchange sites (here organic carbon and iron).

The relationships are as a whole as follows:

$$\log (TM)_{sol.} = a + b \text{ pH} + c \log OC + d \log Fe + e \log (M)_{tot} \quad (\text{eq.2})$$

with (TM)_{sol.}: concentration of the element in soil solution (in mol.l⁻¹), OC: soil Organic Carbon content (in g.kg⁻¹), Fe: soil iron content (in %) and (M)_{tot.}: soil total metal content (in mol.kg⁻¹).

For Cu, Cr, Sb and Pb, DOC was a significant variable and was then included in the regression, the equation becomes:

$$\log (TM)_{sol.} = a + b \log OC + c \text{ pH} + d \log Fe + e \log (M)_{tot} + \log (DOC)$$

Non significant variables (p > 0.05) were excluded from the regressions. Prediction of TM concentration in soil solution is improved when considering acid (soil pH <6) conditions only (Table 7). Organic Carbon content is negatively correlated to Cd, Zn and Co concentrations in soil solutions and positively correlated to Cr and Ni concentrations. Soil Fe content is negatively correlated to Cu, Cr, Pb Ni and Sb. Total metal content is a significant parameter to predict Cu, Cr, Ni, Pb and Sb concentrations in soil solution. As a whole multiple regressions using only soil parameters are able to predict total metal concentrations in soil solutions. However, a more accurate prediction is obtained for acid conditions (pH <6). Moreover, including DOC concentrations (positive correlation) slightly improves Cu, Cr, Sb and Pb total concentration prediction over the whole pH range compared to using soil parameters only.

Table 7. Multiple regressions between log (TM) concentration in soil solution and soil parameters. For each element, the first line corresponds to the regression for all samples. The second line corresponds to the regression analysis for samples with pH <6. All variables are significant ($p < 0.05$). For Cu, Cr, Sb and Pb, a second group of regression includes DOC for the whole pH range. (TM)_{sol}: concentration of the element in soil solution (mol.l⁻¹), OC: soil Organic Carbon content (g.kg⁻¹), Fe: soil iron content (%) and M_{tot}: soil total metal content (mol.kg⁻¹), DOC: dissolved Organic Carbon in soil solution (mg.l⁻¹)

	Constant	pH	log OC	log Fe	Log (M) _{tot}	log (DOC)	pH	n	r ²	P
Cd	-6.72±0.38	-0.21±0.06	-0.40±0.13	--	--		All	36	0.36	***
	-4.2±0.62	-0.74±0.13	-0.45±0.11	--	--		<6	31	0.64	****
Co	-7±0.16	--	-0.47±0.10	--	--		All	36	0.38	****
	-4.88±0.49	-0.44±0.10	-0.54±0.09	--	--		<6	31	0.65	****
Cu	-3.22±1.1	+0.18±0.07	--	-1.78±0.34	+1.24±0.32		All	36	0.47	***
	-2.96±1.01	-0.45±0.20	--	-0.99±0.37	+0.62±0.32		<6	31	0.65	****
Cr	-0.02±1.13	--	+0.47±0.14	-3.42±0.41	+2.40±0.35		All	36	0.70	****
	-1.04±1.07	-0.69±0.15	--	-1.65±0.38	+1.05±0.33		<6	31	0.77	****
Ni	-6.73±0.32	--	+0.29±0.11	-0.26±0.16	--		All	36	0.33	***
	-1.77±1.72	-0.46±0.16	+0.37±0.11	-0.58±0.25	+0.69±0.29		<6	31	0.53	****
Pb	-2.43±1.39	--	--	-1.60±0.26	+1.32±0.35		All	36	0.57	****
	-2.11±0.80	-1.24±0.18	--	-0.86±0.21			<6	31	0.78	****
Sb	-3.54±0.97	--	--	-0.86±0.16	+1.00±0.18		All	35	0.57	****
	-3.31±0.75	-0.76±0.15	--	-0.38±0.17	+0.41±0.19		<6	30	0.80	****
Zn	-4.83±0.20	-0.27±0.04	--	--	--		All	36	0.56	****
	-3.44±0.46	-0.53±0.09	-0.16±0.08	--	--		<6	31	0.54	****
Cu	-5.41±1.06	--	--	-0.91±0.27	+0.72±0.25	+0.63±0.18	All	36	0.55	****
Cr	-3.02±0.86	--	--	-2.18±0.27	+1.74±0.24	+0.94±0.14	All	36	0.83	****
Pb	-1.94±2.13	--	-0.57±0.26	-1.02±0.28	+1.58±0.46	+0.91±0.28	All	36	0.69	****
Sb	-4.45±0.83	--	--	-0.62±0.15	+0.98±0.15	+0.58±0.15	All	35	0.69	****

TM speciation in soil solution:

In terms of toxicity to living organism, the concentration of Free Metal Ion (FMI) in soil solution is supposed to be the most toxic species (Florence, 1982; Lofts et al., 2004). WHAM-VI software was used to predict FMI concentration in soil solution for 6 of the studied elements: Cd, Cu, Co, Ni, Pb, Zn. As previously done for total metal concentration, correlations were performed on log-transformed data of all set of samples in order to determine which soil parameters predict efficiently FMI concentration in soil solution. Multiple regressions indicate (Table 8) that pH is a significant parameter (negative correlation) for each TM. OC content was also a significant parameter to predict Cd, Co and Ni FMI concentrations.

Table 8. Multiple regressions between log (Free Metal Ion) and soil parameters. $(M^{2+})_{sol}$: FMI concentration in soil solution ($mol.l^{-1}$), OC: soil Organic Carbon content ($g.kg^{-1}$), Fe: soil iron content (%).

		constant	Log OC	pH	Log Fe	n	r^2	p
Cd	$\log (Cd^{2+})_{sol}$	-5.07 ± 0.36	-0.36 ± 0.12	-0.58 ± 0.06	--	37	0.74	****
Co	$\log (Co^{2+})_{sol}$	-5.85 ± 0.27	-0.40 ± 0.09	-0.27 ± 0.05	--	37	0.58	****
Cu	$\log (Cu^{2+})_{sol}$	-1.70 ± 0.47	--	-1.40 ± 0.09	--	37	0.87	****
Ni	$\log (Ni^{2+})_{sol}$	-5.72 ± 0.28	-0.34 ± 0.09	-0.23 ± 0.05	--	37	0.49	****
Pb	$\log (Pb^{2+})_{sol}$	-1.68 ± 0.48	--	-1.36 ± 0.10	-0.76 ± 0.30	37	0.85	****
Zn	$\log (Zn^{2+})_{sol}$	-3.47 ± 0.21	--	-0.57 ± 0.04	--	37	0.84	****

n :number of samples ; r^2 :Pearson correlation coefficient; p significant level

**** $p < 0.0001$, *** $p < 0.001$, -- $p < 0.05$.

Contrary to what was observed for total concentration in soil solution, the relationships between free TM concentration and pH are significant for the whole range of soil pH, except for Co and Ni (Figure 4). For high pH values, these two elements have higher FMI concentrations than expected by the linear relationship with pH. This might indicate that their complexation with DOC for high pH values is underestimated by WHAM-VI, as already noticed for Ni by Van laer et al., 2006.

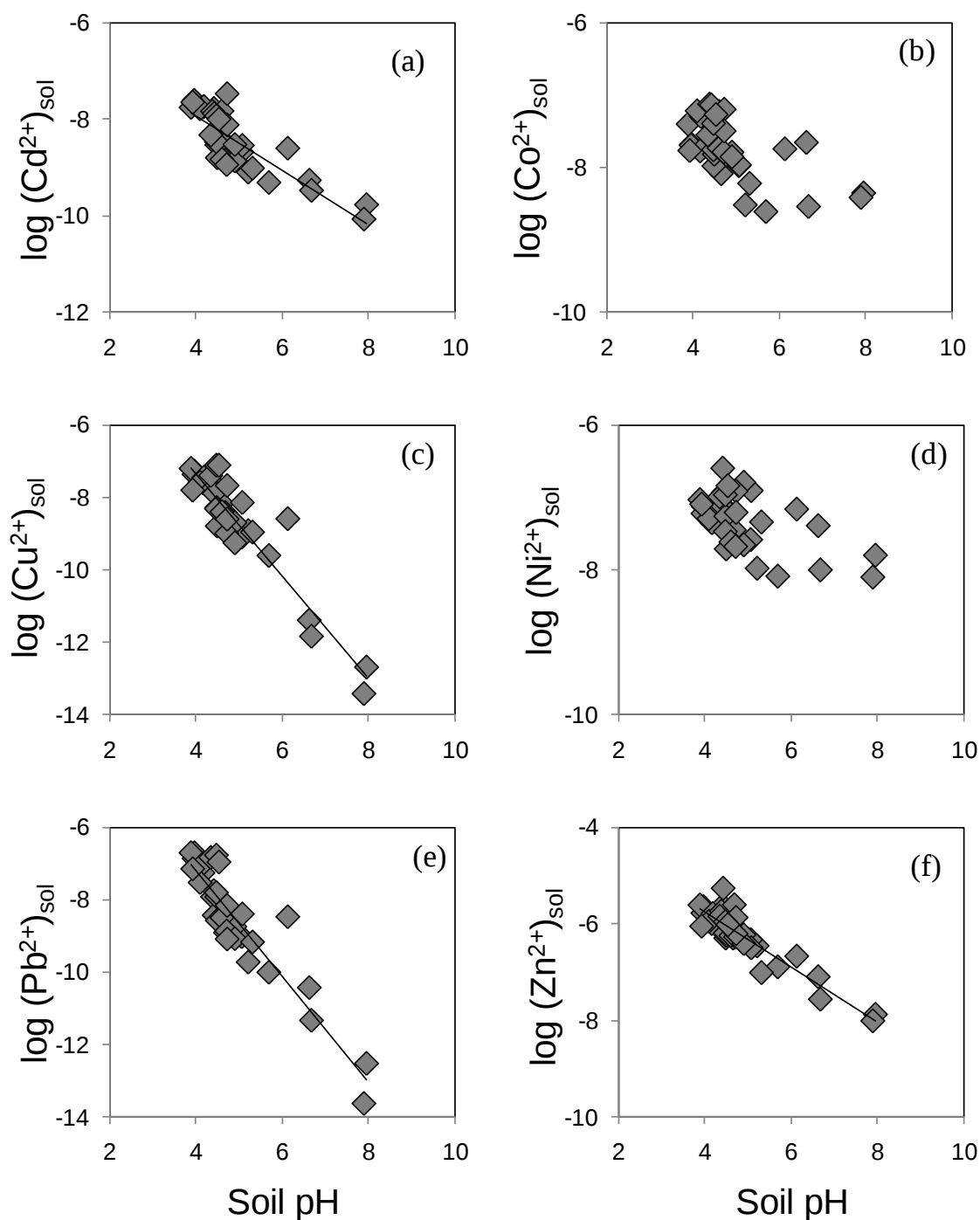


Figure 4. Relationship between Free Metal Ion concentration $\log(M^{2+})_{sol}$ in soil solution and soil pH for Cd (a), Co (b), Cu (c), Ni (d), Pb (e) and Zn (f). The drawn line represents the relationship between $\log(M^{2+})_{sol}$ and soil pH for the all pH range.

Prediction of FMI concentration in soil solution can thus be efficiently achieved using simple soil parameters, such as pH and organic carbon content, depending on the metal. The percentage of explained variance ranges from 57% (Co) to 87% (Cu). As previously observed for total metal

concentration in soil solutions, pH, OC (Cd, Co, Ni) and soil Fe content (Pb) alone can efficiently predict FMI concentration in soil solutions. For these weakly contaminated forest soils, total soil metal content is thus not a significant parameter.

Discussion

Extractable vs soluble pool of metal in soils

Both extractable and soluble TM pools have been investigated in weakly contaminated French forest soils. The order of concentration of TM in CaCl_2 extracted solution and soil solution is almost similar. Zn is the most concentrated element in all pools. Cd is the most extractable element, due to its well known labile characteristic (Maiz et al., 1997; Hernandez et al., 2003) and probably enhanced extraction due to chloride complexation (Lebourg et al., 1998; Degryse Degryse et al., 2003). Metals in both extractable fraction and soil solution are significantly negatively correlated to soil pH (except extractable Cr and Cu), for low pH values (below 6). Extracted TM corresponds to extractable and potentially available pool (Houba et al., 1996; Menzies et al., 2007). However, CaCl_2 extracts and soil solution concentrations were very different. Cr concentrations are higher (factor 2 to 3) in the soil solution than in the extract. For all the other elements, concentrations in CaCl_2 extracts were higher than in soil solution (2 fold for Ni, 5 for Zn, Cd and Pb, 20 for Co and Cu). Exchange with Ca, as well as complexation with Cl (especially for Cd) may have induced a higher release of TM in the CaCl_2 extracts. No significant relationship was observed between the two sets of concentrations. The exception is for Cr ($r=0.67$, $p<0.001$) and Pb ($r=0.61$, $p<0.001$), but with a very high data dispersion. Moreover, for high soil pH, the results show that metal extractability does not increase, contrary to what happens for the concentrations of some elements (especially Cu, Cr, Pb and Sb) in soil solutions.

It has been previously suggested that differences in soil solution and CaCl_2 extracts were partly due to differences in DOC concentrations (Degryse et al., 2009). In our study, DOC concentrations in CaCl_2 extracts are on average, 5 times lower than in soil solutions. A lot of processes might explain high differences between DOC concentration in extracts and in soil solutions: increase of concentration due to dry soil rewetting, DOC coagulation due to high Ca concentrations, and dilution as the soil/solution ratio is larger than in soil solution (Borken et al., 1999; Amery et al., 2007; Fest et al., 2008). Therefore, DOC measured in CaCl_2 extracts does not mimic soil solution DOC under field conditions. DOC partly controls metal speciation in solutions (Pedrot et al., 2008). Thus, CaCl_2 extraction should not be considered as a proxy for soil solution composition in the case of low contaminated forest soils.

On the other hand, CaCl_2 extracts provide useful information about TM pool that can be easily leached (Bioaccessibility), rather than TM bioavailability, although good correlations with biological response have been observed (Owojori et al., 2009). However, since extractability increases while pH decreases, the link between TM extractability and soil pH must be taken into account when considering soil acidification process.

Influence of pH, organic matter and Fe oxides on TM solubility in forested soils

This study shows that in weakly contaminated soils, TM partitioning between soil and soil solution is strongly related to soil pH. A negative significant correlation is observed between soil pH, TM extractability, total metal concentration in soil solution for low pH (below 6) and free metal ion concentrations for all studied elements. This suggests a competition between protons and TM for adsorption or complexation sites on soil components (Sauvé et al., 2000). For extractable and total trace metal in soil solution, this process occurs under acidic conditions. In the case of FMI concentrations, a negative correlation between concentration and soil pH is observed for all pH values. For high pH conditions, the weak effect of pH on total metal concentrations is the result of increased complexation.

In the context of this study, two main soil components can be identified for TM sorption on solid phases: soil organic matter and iron oxides. According to Mc Bride *et al.* (1997), Sauvé *et al.* (2000) or Tipping *et al.* (2003), soil organic matter exhibits a strong affinity for TM. In this study, this was confirmed for Cd, Co and Zn as a negative correlation was observed between these elements concentration in soil solution and soil organic matter content. Although, the lack of significant correlation between some elements (Cu, Pb, Sb) and OC, as previously reported (McBride *et al.*, 1997; Sauvé *et al.*, 2000) does not mean that no sorption to this phase occur. In fact, interaction with DOC can lead to inconsistent relationship to OC. For Ni and Cr, a positive relationship is observed. Higher organic carbon content in the solid phase can induce higher DOC release and consequent increase of TM in soil solution by the formation of DOC-TM complexes (Sauvé *et al.*, 2003; Rieuwerts *et al.*, 2006). The negative correlation observed between soil iron content and extractable (Cr, Cd, Co) and dissolved (Cu, Cr, Ni, Sb and Pb) TM, indicates that TM are strongly associated to iron oxides in forest soils (Hernandez *et al.*, 2003, Probst *et al.*, 2003a).

Specific interaction between TM, DOC and Fe

For high soil pH (above 6) conditions, measured concentrations of TM in soil solution do not depend on soil pH and exhibit a flat pattern (constant concentrations are measured). Indeed in these conditions, higher TM concentrations are measured compared to values obtained around pH = 6. This increase depends on the considered element. While Cd, Co, Ni, and Zn concentrations do not or slightly increase, Cu, Cr, Sb and Pb concentrations increase by several orders of magnitude. This can be partly related to the influence of soil pH on soil organic matter partitioning. From pH 5 to 8, high DOC concentrations are observed (Figure 5a) as previously shown by Yin *et al.* (2001) and Lofts *et al.* (2001). Moreover, high pH values enhance complexation between TM and dissolved organic matter (Figure 5b, Pb as an example) since in these conditions proton competition is weaker and cation hydrolysis facilitated. The influence of DOC on TM speciation is thus predominant, particularly in these high pH conditions.

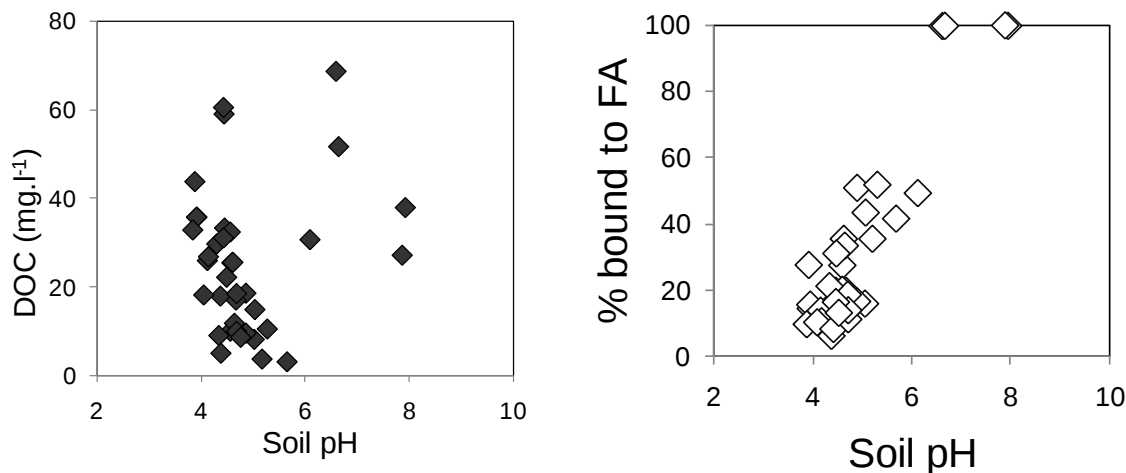


Figure 5. (a) Relationship between dissolved organic carbon (Fulvic Acids (FA)) in soil solution and soil pH. (b) Relationship between the percentages of lead associated to dissolved organic matter, and soil pH (WHAM-VI output data).

In the studied soil solutions, significant correlations between TM (Cr, Cu, Sb and Pb), DOC and Fe concentration are evidenced (Table 6). Including DOC concentration to multiple regressions improved Cr, Cu, Sb and Pb total concentration in soil solution prediction. Indeed in soil solution, TM can be associated with iron oxides, DOC, or organo-mineral colloids (Pokrovsky *et al.*, 2006; Grybos *et al.*, 2007; Lofts *et al.*, 2008), since dissolved organic matter can stabilize ferric TM holding colloids (Pédrot *et al.*, 2008). The order of the increase of concentration measured for pH > 6, compared to concentrations that would be expected from the linear relationship with pH is : Pb > Cr > Sb > Cu > Cd > Co > Ni > Zn. This order is in accordance with the strength order of complexes formed by TM with soil humic material (Pandey *et al.*,

2000). Zinc, Cd (and Co and Ni) concentrations do not increase to a large extent for high pH. These elements have a lower affinity (compared to other studied elements) for DOC in soil solution, in agreement with previous observations (Romkens et Salomons, 1998; Weng et al., 2002; Citeau et al., 2003). Chromium, Cu, Sb and Pb concentrations increased at high pH. The high affinity of Fe, Cu, Cr and Pb for organic colloids has been often described (Sauvé et al., 1997; Kalbitz et Wennrich, 1998; Sauvé et al., 2003; Pedrot et al., 2008). Since various types of colloids (organic and organo-metallic, association of DOC and Fe (III) hydroxides) can be found in soil solution, different affinities between studied elements and these colloids can thus be evoked. In this study, no distinction can be made between TM complexation with DOC or Fe hydroxides, although the high affinity of Cr for iron oxides is evidenced here. Cr extractability is correlated only to soil iron content and in soil solution, the correlation between Fe and Cr is the strongest ($r^2 = 0.88$, $n = 37$), which confirms the association between the two elements in soil solution. Antimony is also less significantly correlated DOC than to iron in soil solution. This indicates a higher affinity of Sb for Fe hydroxides than for DOC in studied soil solutions. Sb affinity for DOC in soil solution depends on its oxidation state (III or V) (Filella et al., 2002). Affinity of Sb for Fe (III) hydroxides has been already observed in soils (Mitsunobu et al., 2006).

Ability of soil parameters to predict TM dynamics in soils

These results on weakly contaminated forest soils lead to metal specific simple models, based on few soil parameters that can accurately predict both TM partition (extractability) and TM solubility. The partitioning of studied elements in soils shows an obvious similitude: the same dependence on soil pH (<6) for extractability and solubility is observed. However, proper assessment of metal behaviour requires the use of metal-specific tools, and a single universal regression may not correctly describe the behaviour of all elements. TM partitioning in soils depends on element affinity for solid (OC, iron oxides) and dissolved (DOC, iron hydroxides) phases.

TM (Cd, Ni, Zn, Pb) extractability can be predicted by soil pH (below pH 6 for Pb) and OC and Fe content in the case of Cd, Co, Ni and Zn. Cr extractability can be predicted by soil Fe content alone.

In acid soils (pH <6), soil pH combined with OC content (for Cd, Co, Cr, Ni and Zn) or Fe content (for Cu, Cr, Pb and Sb) well predict total metal concentration in soil solution. For higher pH values, soil parameters alone are less efficient to predict total metal concentration in soil solution because processes occurring in soil solution mainly control TM solubility and speciation (complexation with organo-mineral colloids, formed by the association of DOC and iron hydroxydes). In the case of Cu, Cr, Sb and Pb, including DOC concentration to the regressions improves prediction of the total concentration for the whole pH range.

TM partitioning between FMI and soil depends on soil pH for all pH values. pH alone and combinations of pH and OC for Cd, Co and Ni, and pH and Fe for Pb are accurate parameters to predict FMI in soil solution of low contaminated forest soils. The efficiency of the prediction (variance) was similar to what was obtained previously for FMI concentration prediction in soil solutions (Tipping et al., 2003; Pampura et al., 2007; de Vries et al., 2007), considering "reactive" metal content in soil, and soil solution pH. Therefore, for the studied French forest soils, simple transfer functions can be used for FMI prediction in soil solution. No information is needed about soil solution (pH) and total metal content in soils.

As a summary, in this study, total metal content is a significant parameter to predict total metal concentration in soil solution only for Cu, Cr, Sb and Pb, and it is never significant for Free Metal Ion prediction. Indeed, according to Watmough et al. (2005), total metal content in low impacted soils do not vary in a large extent, and has thus a weak influence on metal concentration in solution.

Risk assessment and critical limits

One original approach in this study is to consider separately the behavior of TM in soil solution for pH above 6. High pH forest soils are rarely investigated (Sauvé et al., 2003; Römkens & Salomons, 1998). Indeed, if taken into account, high pH conditions are not generally considered separately, even if for some elements a different behavior is obviously observed (Watmough et al., 2005). Our results show that relatively high total concentrations in soil solutions of certain elements (Cr, Cu, Pb and Sb) are measured

for high pH conditions. Moreover, studied solution were filtered ($<0.22 \mu\text{m}$) and consequently, only small colloids were analysed ($1\text{nm}-0.22\mu\text{m}$). Measured concentration should be even greater if considering colloidal concentration up to μm . Total concentrations in soil solution are thus to be considered for TM mobility in soil profile and leaching to surface and groundwaters (Citeau *et al.*, 2003; Pedrot *et al.*, 2008). Critical limits are based on FMI concentration (Lofts *et al.*, 2004) as TM are mostly available in FMI form (Florence *et al.*, 1981) in aquatic ecosystems. Availability of certain small organo-metallic complexes has been evidenced by Brandt *et al.* (2008). Moreover, small colloids carrying TM could be dissociated or ingested by living organisms (van Gestel, 2008) and this might lead to a significant toxic effect, particularly in high soil pH conditions. In such soil conditions, FMI certainly underestimate TM toxicity in soil solutions, and TM critical limits for soil organism cannot be estimated only on this basis (Bur *et al.*, 2010). The observed increase of total TM concentration at high soil pH values due to complexation with organo-mineral colloids can not be neglected when considering TM impact on ecosystems. These data will be integrated in critical load databases to improve critical load calculations, which have been already tentatively done at the country scale for lead (Probst *et al.*, 2003b).

Conclusion

In this study, TM (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn) partitioning between total, CaCl_2 extractable and soil solution in relation to soil properties was investigated in some French forest soils under the influence of long range atmospheric pollution. The main findings are as follows:

- TM abundance in soil is $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Sb} \gg \text{Cd}$. Metal concentrations are within the range of background values in mineral layers, but in northern, eastern and central sites, surface organic layers are impacted by atmospheric inputs ($\text{EF} > 2$ for Zn, Cd, Sb and Pb). TM extractability and solubility strongly depend on the considered element. In soil solution, metal concentration is in the order $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Sb}$, whereas regarding extractability, metal can be classified as follows: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}$. Differences in metal concentrations were noticed between extractable and soluble fractions, especially for high pH conditions. Then CaCl_2 extraction cannot be considered strictly as a proxy for soil solution composition in the case of low contaminated forest soils.

- TM partitioning in forest soils between total, extractable and soluble phases mainly depends on soil pH. Nevertheless, TM behavior in soils is different in acidic ($\text{pH} < 6$) and high pH conditions. In these weakly contaminated soils, competition between protons and metallic cations for adsorption sites mainly controls TM behavior under low pH (< 6) conditions. In soil solution, FMI concentration for Cd, Cu, Pb and Zn is significantly correlated to soil pH for the whole pH range.

- Organic carbon and iron content are the main metal adsorption components in forest soils. In high pH conditions, complexation processes with DOC and Fe (III) hydroxides increase Cu, Cr, Sb and Pb total concentrations.

- Simple models based on soil pH and including for some soil sorbing phases (OC, Fe), predict efficiently TM partitioning. TM extractability is predicted by pH only below pH 6, and by pH and soil Fe for the whole pH range. Fe content alone explains Cr extractability. Total metal concentration in solutions is modeled by soil pH, OC content (Cd, Co, Cr, Ni and Zn) and Fe content (Cu, Cr, Ni, Pb and Sb). Total metal concentration in soil is a significant parameter to predict total metal concentration in solution, only for Cu, Cr, Ni, Pb and Sb. More precise predictions are obtained for low pH (< 6), since for higher pH, soil solution composition has a stronger influence on TM solubility and speciation. Including DOC concentration improves total metal concentration prediction in soil solution for the whole pH range. On the opposite, FMI concentration in soil solution is efficiently simulated for all pH values using few simple soil parameters (pH and OC for Cd, Co and Ni, and Fe for Pb).

- High pH conditions should be considered separately in order to accurately predict total metal concentration in solutions from forest soils. Small colloids (organic carbon or hydroxides) are efficient trapping components, and they increase soluble concentrations as shown for Cu, Cr, Sb and Pb. The concentration increase order is $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Indeed, since risk assessments are presently based only on FMI concentrations, TM impact on soil organisms may be underestimated for these pH conditions. Critical loads assessment must thus take into account these statements.

Acknowledgements

This project has been supported by ADEME (French Agency for Environment) and received logistic support from the ONF (French Forest board). The authors warmly thank the ONF staff (Vincent Borthelle, Jean - Pierre Chassagne, Joël Clamart,, Gilles Fournel, Jean Luc Fiol, René Gregoire, Alain Jacquemard, François Mouchot, Florence Pertile, Pierre Trithardt Jérôme Vany) for great help during field work and Erwin Ulrich for facilitation, Manuel Nicolas (ONF-INRA Nancy) for help in soil sampling, Gael Durbe and Alain Alric (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for help in field work and technical assistance in the laboratory, Daniel Boutaud and Jean Claude Harrichourry for centrifugation device design and production, Frederic Candaudap (LMTG, Université de Toulouse, UPS-CNRS-IRD) for ICPMS analysis assistance and Frederic Julien (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for major anion analysis. Laure Gandois benefits from a fellowship from ADEME.

VII. Utilisation des fonctions de transfert pour l'estimation des concentrations en solution. Etude critique

VII.1 Fonctions de transfert publiées

L'étude de la composition des solutions de sol en relation avec les propriétés du sol nous a conduits à l'établissement, pour tous les éléments étudiés, de fonctions de transfert (présentées dans l'article EJSS) valides pour les sols étudiés. Dans la littérature, il existe d'autres fonctions de transfert. Ces dernières utilisent également des propriétés du sol (pH, teneurs totales et réactives en métaux, teneur en carbone organique), ainsi que de la solution de sol (pH, concentration en COD) et modélisent les concentrations en métal total et en ion libre dans la solution de sol (Tableau 3. 7).

Les fonctions de transferts publiées ont été inventoriées. Une base de données a été constituée, regroupant, pour chaque fonction de transfert, les valeurs des paramètres des échantillons ayant servi à leur calibration. Elles sont établies majoritairement pour Pb et Cd, plus rarement pour Cu et Zn.

Dans ce chapitre, les fonctions de transfert de la littérature sont appliquées aux données de sol collectées lors de cette étude. L'objectif est de tester l'applicabilité de ces fonctions de transfert dans le cas des sols forestiers faiblement contaminés étudiés au cours de cette étude.

Tableau 3. 7. Fonctions de transfert établies lors d'études précédentes. Avec : (M)_{tot,ss} : la concentration totale en solution de l'élément M, (M)_{free} : la concentration en ion libre en solution, pH : pH de la solution de sol, pH_{sol} : pH du sol, (M)_{total} : la concentration en métal total dans le sol, (M)_{réact} : la concentration en métal réactif dans le sol. MO : la teneur en matière organique du sol, CO : la teneur en carbone organique du sol.

Référence	Fonctions de transfert	r^2
Sauvé et al., 2000	log (Cd) _{tot,ss} = 3.42 - 0.47 pH + 1.08 log (Cd) _{total} - 0.81 log (MO) log (Pb) _{tot,ss} = 1.81 - 0.37 pH + 0.56 log (Pb) _{total}	0,88 0,35
Tipping et al., 2003	log (Cd) _{tot,ss} = - 0.31 - 0.61 log (CO) - 0.20 pH + 0.78 log (Cd) _{react} + 0.28 log (DOC) log (Pb) _{tot,ss} = - 1.23 - 0.47 log (CO) - 0.20 pH + 0.89 log (Pb) _{react} + 0.79 log (DOC) log (Cd) _{free,ss} = 2.63 - 0.69 log % LOI - 0.42 pH + 0.97 log (Cd) _{react} log (Pb) _{free,ss} = 3.51 - 0.53 log % LOI - 1.14 pH + 0.87 log (Pb) _{react}	0,55 0,81 0,76 0,95
Watmough et al., 2004	log (Cd) _{tot,ss} = 0.50 - 0.20 pH _{sol} log (Pb) _{tot,ss} = 2.75 - 0.46 pH _{sol}	0,42 0,75
de Vries et al., 2007	log (Cd) _{free,ss} = -0.14 - 0.53 pH - 60 log (MO) + 0.60 log (CdHNO ₃) log (Pb) _{free,ss} = 4.33 - 1.02 pH - 0.69 log (MO) + 1.05 log (PbHNO ₃)	0,62 0,85
Pampura et al., 2007	log (Cd) _{free,ss} = 1.73 + 1.28 log (Cd) _{react} - 0.93 log (MO) - 0.42 pH log (Pb) _{free,ss} = - 0.50 + 0.56 log (Pb) _{react} - 0.72 log (MO) - 1.02 pH log (Cd) _{free,ss} = - 1.88 + 0.60 log (Cd) _{react} - 0.60 log (MO) - 0.53 pH log (Pb) _{free,ss} = 1.17 + 1.05 log (Pb) _{react} - 0.69 log (MO) - 1.02 pH	0,69 0,91 0,62 0,85
Cette étude	log (Cd) _{tot,ss} = -6,72 - 0.21 pH - 0,4 log (CO) log (Cd) _{tot,ss} = -4,2 - 0.74 pH - 0,45 log (CO) (pH<6) log (Pb) _{tot,ss} = -2,43 - 1,6 log (Fe) + 1.32 log (Pb) _{total} log (Pb) _{tot,ss} = -2.11 - 1.24 pH - 0,86 log (Fe) (pH<6) log (Pb) _{tot,ss} = -1,94 - 0.57 log (CO) - 1.02 log (Fe) + 0.58 log (Pb) _{total} + 0.91 log (COD) log (Cd) _{free,ss} = -5.07 - 0.36 log (CO) - 0.58 pH log (Pb) _{free,ss} = - 1.68 - 1.36 pH - 0.76 log (Fe)	0,36 0,64 0,57 0,78 0,69 0,74 0,85

Les bases de données utilisées pour les fonctions de transfert établies par Pampura et al., 2007 sont basées sur des données incluant Tipping et al., 2003 ou de Vries et al. 2007 et les combinant à d'autres bases de données.

La définition du métal réactif dépend des auteurs. Pour les études considérées, il s'agit d'une extraction HNO_3 1M.

VII.2 Prédiction des concentrations totales et en ion libre dans la solution de sol par les fonctions de transfert

VII.2.1 Concentrations totales en Cd et Pb en solution

Trois études proposent des équations pour la prédiction de la concentration totale en solution (Sauvé et al., 2000, Tipping et al., 2003 et Watmough et al., 2004). Elles ont été appliquées aux sols étudiés lors de ce travail. Les relations entre concentrations totales mesurées en solution lors de cette étude et concentrations prédites par les fonctions de transfert (fonctions de transfert extraites la littérature et fonction de transfert établies lors de cette étude) sont présentées à la Figure 3. 12.

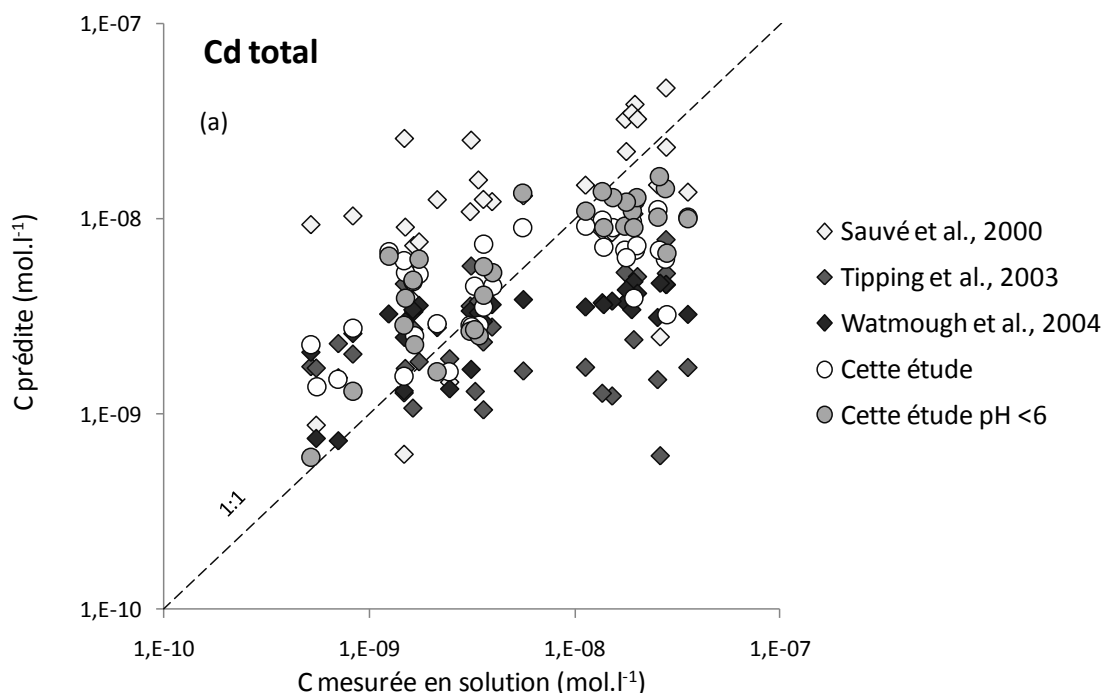


Figure 3.12. Concentrations en Cd (a) et Pb (b, c, d) prédites par les différentes fonctions de transfert (Tableau 3. 7) en comparaison des concentrations mesurées en solution. (b) : Toutes fonctions pour la prédiction de Pb total. (c) : Fonctions de la littérature pour la prédiction de Pb total. (d) : Différentes fonctions proposées dans le cadre de cette étude (Toutes données, échantillons tels que pH<6, prise en compte du COD).

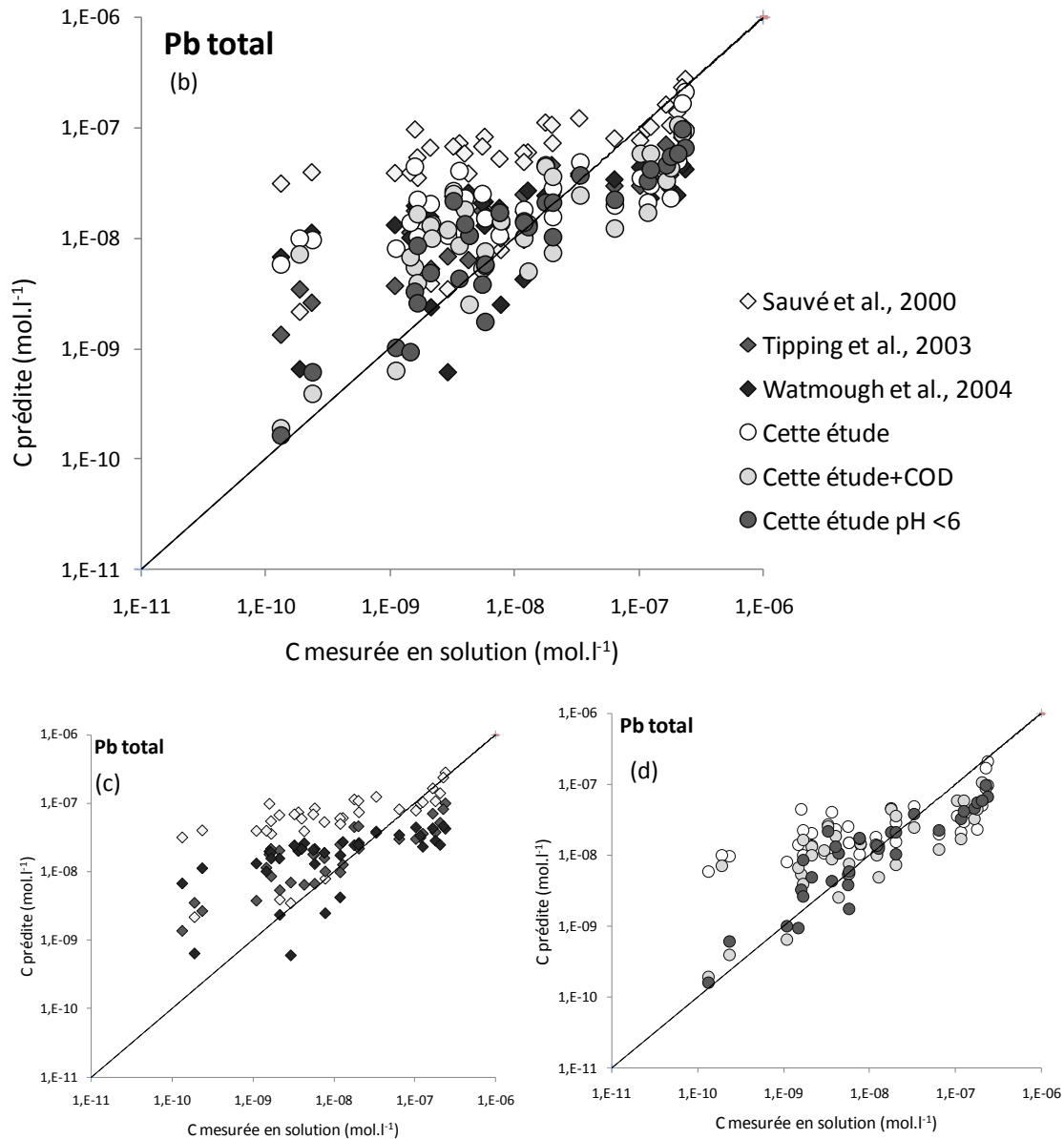


Figure 3. 12 (suite).Concentrations en Cd (a) et Pb (b, c, d) prédites par les différentes fonctions de transfert (Tableau 3. 7) en comparaison des concentrations mesurées en solution. (b) : Toutes fonctions pour la prédiction de Pb total. (c) : Fonctions de la littérature pour la prédiction de Pb total. (d) : Différentes fonctions proposées dans le cadre de cette étude (Toutes données, échantillons tels que pH<6, prise en compte du COD).

Une estimation de la précision de la prédiction est donnée par le calcul de la RMSE (Root Mean Square Estimate), (Tableau 3. 8). C'est une estimation globale de la différence entre les valeurs modélisées et les valeurs mesurées. La tendance du modèle à sur estimer ou sous estimer les données est évaluée par le CRM (Coefficient of Residual Mass).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - p_i)^2}{n}} \quad CRM = \frac{\sum_{i=1}^n (m_i - p_i)}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

Où m est la valeur mesurée de l'échantillon et p est la valeur prédite et n le nombre d'échantillons.

Tableau 3. 8. RMSE (mol.l⁻¹) et CRM de la prédiction des données par les différentes fonctions de transfert.

	Pb		Cd	
	RMSE	CRM	RMSE	CRM
Sauvé et al. 2000	5,14E-08	0,70	1,16E-08	0,38
Tipping et al., 2003	5,79E-08	-0,45	1,20E-08	-0,73
Watmough et al., 2004	6,86E-08	1,11	1,16E-08	-0,68
Cette étude	5,30E-08	-0,30	9,70E-09	-0,45
Cette étude pH<6	6,22E-08	-0,61	8,43E-09	-0,33
Cette étude DOC	5,49E-08	-0,49	-	-

Dans le cas de **Cd** (Figure 3.12a), et pour toutes les fonctions, les prédictions de la concentration sont sur-estimées pour les valeurs de concentration les plus faibles et sous-estimées. Les concentrations prédites par les équations proposées par Sauvé et al., 2000, Tipping et al., 2003 et Watmough et al., 2004 présentent un plateau. Globalement, les modèles, sauf celui établi par Sauvé et al., 2000 sous-estiment les concentrations en Cd en solution (CRM<0). Ces équations ne sont pas sensibles aux gammes de valeurs des données d'entrée de cette étude (très faibles pentes des relations valeurs prédites-valeurs mesurées). Les valeurs de RMSE sont plus élevées pour ces fonctions que pour les fonctions établies lors de cette étude.

Dans le cas de **Pb** (Figure 3.12 b, c et d), les fonctions de transfert de la littérature (Figure 3. 12c) sont également peu sensibles aux données d'entrée, puisque l'on observe une faible variation des concentrations prédites pour une large gamme de données d'entrée. Toutes les fonctions présentent un plateau, sous estiment les concentrations les plus fortes et surestiment largement les concentrations les plus faibles (Figure 3. 12c). L'ajout du COD dans l'équation ou la restriction de la modélisation aux sols acides permet une prédiction plus juste des concentrations mesurées en solution pour les valeurs les plus faibles (Figure 3. 12), bien que les valeurs de RMSE (estimation globale de l'erreur) soient du même ordre que celle obtenues pour les équations de Sauvé et al., (2000) et Tipping et al., (2003) et supérieures à celles de la fonction de transfert simple.

VII.2.1.1 Concentrations en ion libre en solution

Dans le cas de la prédiction des concentrations en ion libre en solution, trois publications proposent des équations (Tipping et al., 2003; deVries et al., 2007; Pampura et al., 2007). Les relations entre concentrations en ion libre prédites par les fonctions de transfert et concentration en ion libre modélisées à partir de la composition des solutions de sol étudiés ici sont présentées à la Figure 3. 13. Deux fonctions (TF1 et TF2) sont proposées par Pampura et al., 2007.

Les valeurs de RMSE et CRM sont indiquées au Tableau 3. 9.

Tableau 3. 9. RMSE (mol.l⁻¹) et CRM de la prédiction des concentrations en ion libre en solution des données par les différentes fonctions de transfert utilisées

	Pb		Cd	
	RMSE	CRM	RMSE	CRM
Tipping et al., 2003	3,57E-08	0,410	1,70E-09	-0,77
Pampura et al., 2007 TF1	9,74E-08	1,147	1,76E-09	-0,82
Pampura et al., 2007 TF2	2,58E-08	-0,006	1,32E-09	-0,44
de Vries et al., 2007	2,56E-08	0,017	1,39E-09	-0,51
Cette étude	5,26E-08	-0,438	1,11E-09	-0,30

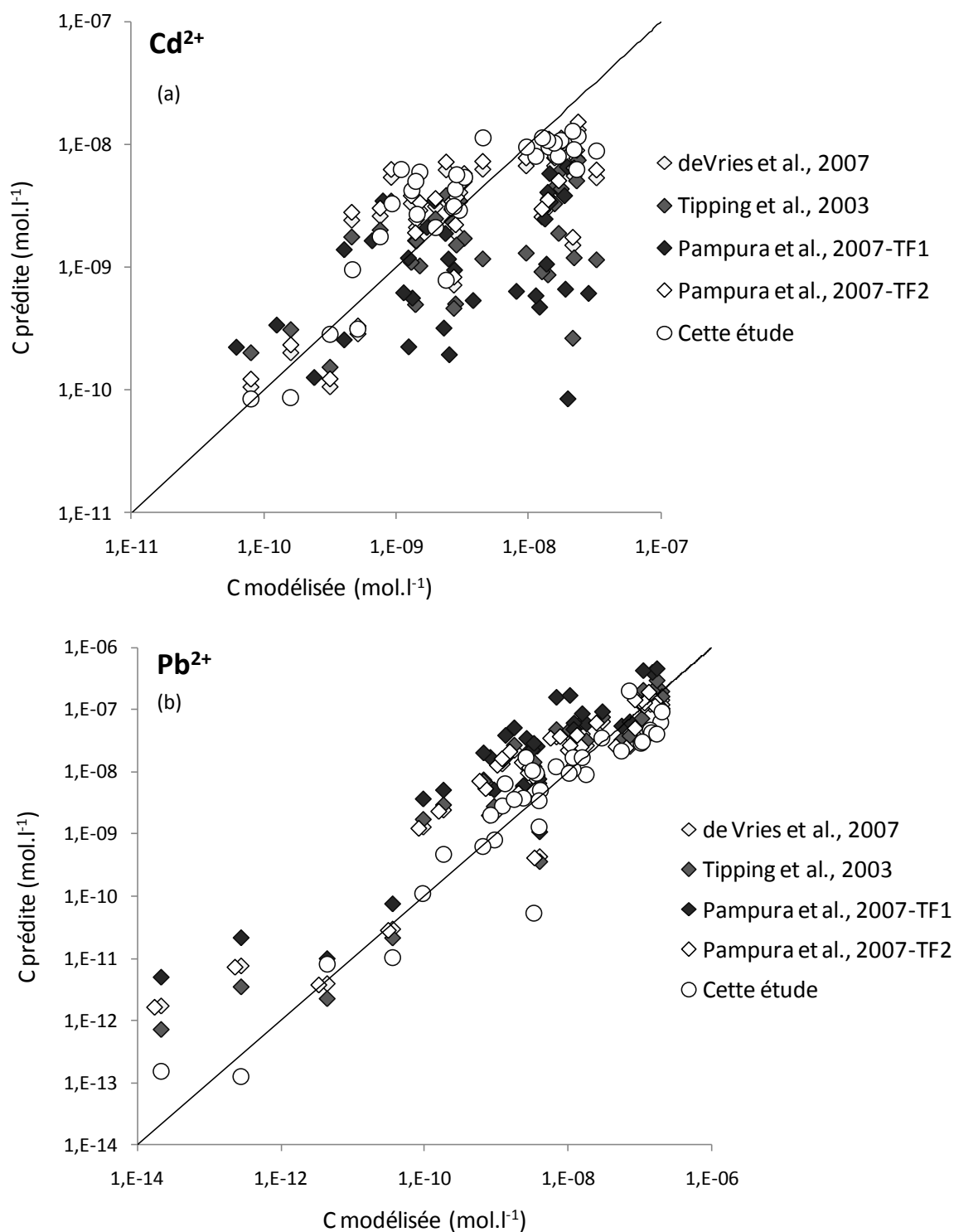


Figure 3. 13. Concentrations en Cd^{2+} (a) et Pb^{2+} (b) prédites par les différentes fonctions de transfert (Tableau 3. 7) en comparaison des concentrations modélisées à partir de la composition de la solution de sol de la présente étude.

Dans le cas de la prédiction des concentrations en ion libre, de la même manière que ce qui a été observé pour la prédiction des concentrations totales, les prédictions pour Cd sont beaucoup plus dispersées que pour Pb.

Tableau 3. 10. Type d'occupation des sols et pollution potentielles des sites.

Référence	Occupation du sol	Pollution
Sauvé et al., 2000	Divers	Sols pollués et non pollués
Tipping et al., 2003	Lande/ tourbières	Non/apports atmosphériques
Watmough et al., 2004	Forestier	Non/apports atmosphériques
Pampura et al., 2007 FT-1	Divers	Sols pollués et non pollués
Pampura et al., FT-2	Divers	Sols pollués et non pollués
de Vries et al., 2007	Divers	Sols pollués et non pollués

Les sols forestiers sont rarement représentés dans les bases de données, en raison d'un manque d'études et donc de données dans les bases internationales. Souvent, des sols de niveau de pollution différents sont utilisés, notamment si plusieurs bases de données ont été compilées (Sauvé et al., 2000, Pampura et al., 2007 et de Vries et al., 2007). Ces études sont basées sur des études bibliographiques et incluent notamment des expériences de laboratoire sur des sols pollués.

VII.2.2.3 Gammes des paramètres utilisés pour établir les fonctions de transfert

L'application des fonctions de transfert de la littérature aux sols étudiés ici montre que l'utilisation de fonctions de transfert pour la prédiction de concentrations en solution peut amener à de larges sur ou sous estimation des concentrations en solution. Afin d'évaluer les domaines de validité des solutions de sol, les bases de données ayant été utilisées pour l'établissement des fonctions de transfert ont été analysées afin de déterminer les gammes des valeurs des paramètres d'entrée.

- pH

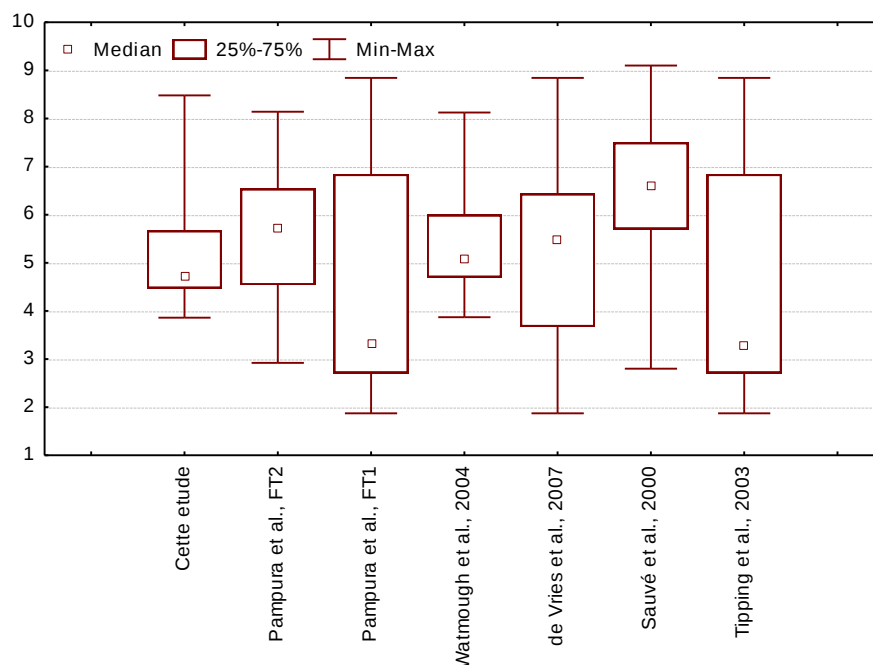


Figure 1. 9. Valeurs médiane, quartile et valeurs extrêmes des pH des solutions de sol utilisées pour la calibration des fonctions de transfert (Tableau 3. 7). Dans le cas de notre étude et de Watmough et al., 2004, les pH sont les pH du sol et non de la solution de sol.

La majorité des pH sont compris entre 3 et 7. La majorité des gammes de pH sont acides, sauf dans le cas de Sauvé et al. (2000). Il n'apparaît pas des différences significatives entre les valeurs moyennes de pH des différentes bases de données (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$). Toutefois, les pH les plus élevés sont dans la base de données de Sauvé et al. (2000) et les valeurs les plus faibles pour Tipping et al. (2003) et Pampura et al. (2003).

- Carbone organique

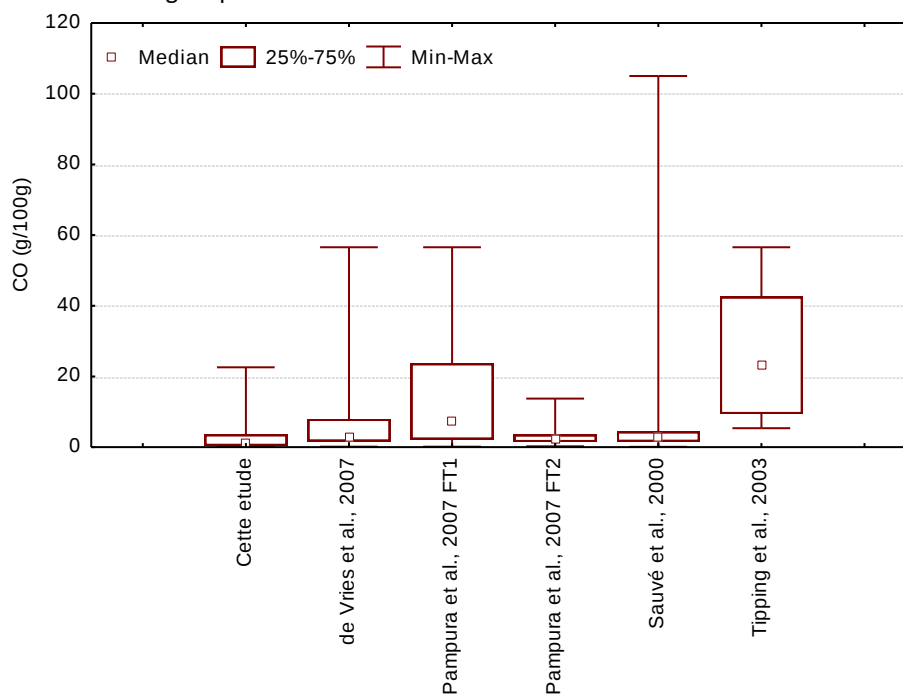


Figure 1. 10. Valeurs médiane, quartile et valeurs extrêmes des teneurs en carbone organique des solutions de sol utilisées pour la calibration des fonctions de transfert.

Il n'apparaît pas de différences significatives entre les valeurs moyennes de carbone des différentes bases de données (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$). Toutefois, la gamme présentant les valeurs les plus fortes est celle de Tipping et al. (2003), puisque des sols de tourbière ont été échantillonnés. Ainsi, la base de données de la fonction TF1 de Pampura et al. (2007) présente également des valeurs fortes de carbone, puisque qu'elle inclut celles de Tipping et al. (2003). Les valeurs les plus faibles sont celles de Sauvé et al. (2000) et de cette étude.

- Teneur en Cd dans les sols

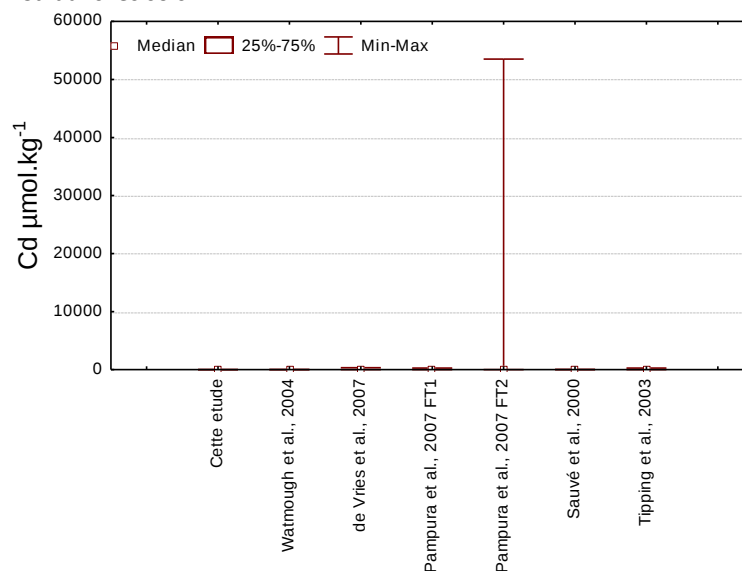


Figure 3. 14. médiane, quartile et gammes de valeurs de Cd réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., et Tipping et al., 2003) et total (Cette étude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).

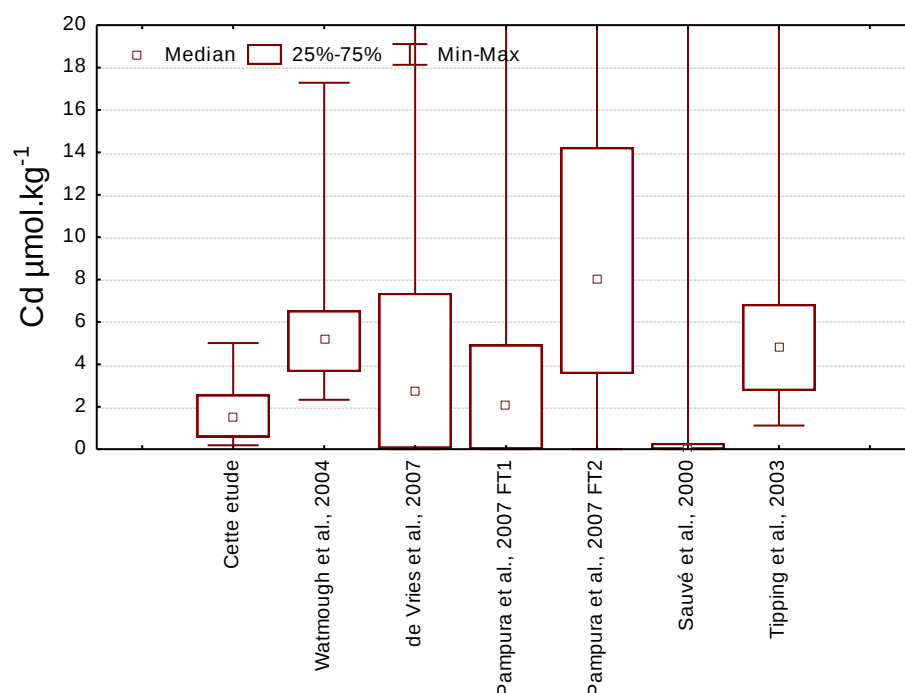


Figure 3. 15 (changement d'échelle). médiane, quartile et gammes de valeurs de Cd réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., 2007 FT1, 2007 FT2, Tipping et al., 2003) et total (Cette étude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).

Tableau 3. 11 Moyenne, écart type, et gammes de concentration en Cd total et réactif ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)

Référence	Type donnée	n	Moy	Ecart type	Min	Max
Sauv� et al., 2000	Cdtotal	347	1,1	3,4	0,00044	35
Tipping et al., 2003	Cdr�actif	98	14,8	45,5	1,1	273
Pampura et al., 2007-TF1	Cdr�actif	216	8,3	32,8	0,0	273
Pampura et al., 2007-TF2	Cdr�actif	111	596,5	5133,8	0,0	53519
De Vries et al., 2007	Cdr�actif	226	24,6	61,3	0,1	339
Watmough et al., 2004	Cdtotal	46	5,9	3,3	2,3	17
Cette �tude	Cdtotal	37	2	1	0,19	5

Il n'apparaît pas de différences significatives entre les valeurs moyennes de Cd des différentes bases de données (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$). Toutefois, les valeurs de Cd de cette étude sont faibles en comparaison de celles utilisées pour la calibration des fonctions de transfert de la littérature, alors même que ce sont des données de Cd total, donc potentiellement plus fortes que des données de Cd réactif. Elles sont incluses dans la gamme des données de de Vries et al. 2007 et Pampura et al. 2007 FT1, mais inférieures à celles de Watmough et al. 2004, qui concernent pourtant également des sols forestiers peu contaminés et celles de Pampura et al. 2007 FT2 et Tipping et al. 2003. Les principales différences entre les bases de données utilisées pour calibrer les fonctions de transfert de la littérature et celles de cette étude sont d'une part que les données de notre étude, concernant des sols faiblement contaminés sont moins dispersées, et d'autre part qu'elles n'incluent pas de valeurs extrêmes, contrairement aux bases de la littérature, qui comprennent des sols contaminés.

- Teneurs en Pb dans les sols

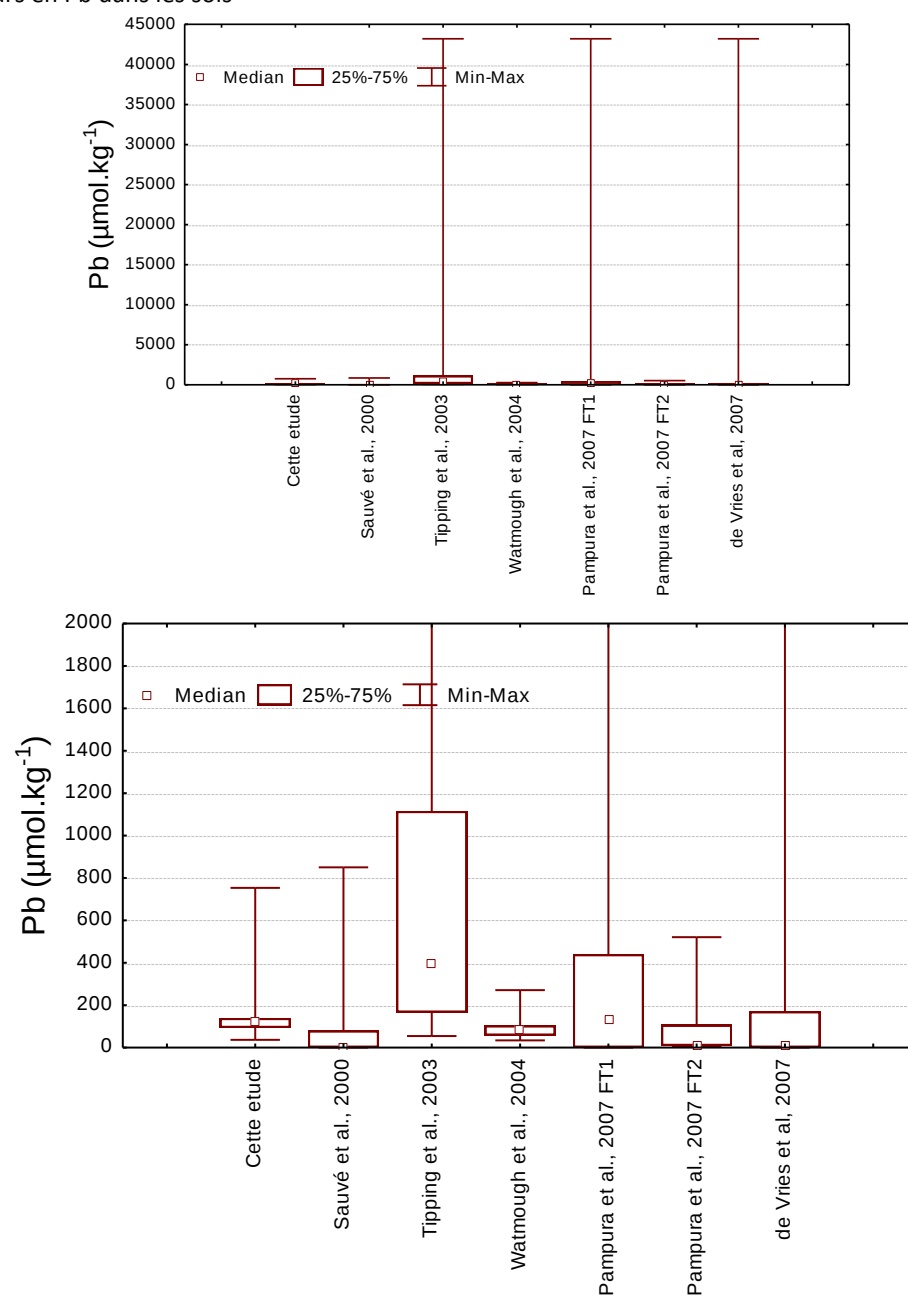


Figure 3. 16. Médiane, quartile et gammes de valeurs de Pb réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., et Tipping et al., 2003) et total (Cette   tude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).

Tableau 3. 12 Moyenne, écart type, et gammes de concentration en Pb total et réactif

Publication	Type donnée	n	Moyenne	Écart Type	Min	Max
Sauvé et al., 2000	Pbréactif	177	59,85	134,90	0,029	850,00
Tipping et al., 2003	Pbréactif	98	3915,27	10051,44	54,60	43203,70
Pampura et al., 2007	Pbréactif	216	1890,91	7143,21	0,0016	43203,70
de Vries et al., 2007	Pbréactif	118	87,38	160,55	0,0016	850,00
Watmough et al., 2005	Pbtotal	46	87,65	44,47	34,00	271,09
Cette étude	Pbtotal	38	143,85	121,94	36,71	753,62

Il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs moyennes de Pb des différentes bases de données (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$). Les gammes de Pb total de cette étude sont comparables à celles de Watmough et al., 2004 (sols forestiers non contaminés). La moyenne de la concentration en Pb dans les sols est supérieure à celles de Sauvé et al., 2000 de la F2 de Pampura et al., 2007. Elles sont en revanche inférieures à celles de Tipping et al., 2003 et donc de la F1 de Pampura, là encore alors que ce sont des concentrations en Pb total.

Synthèse :

- Aucune étude n'est basée sur des extractions de solution de sol frais.
- Les sols forestiers sont très peu représentés dans les bases de données (Watmough et al., 2005).
- Le pH est le paramètre le plus homogène entre les bases de données.
- Les teneurs en carbone dépendent du type de milieu. L'échantillonnage de sols tourbeux dans le cas de l'étude de Tipping et al., (2003) entraîne de fortes gammes de carbone.
- Les teneurs en métal dans les sols des bases de données utilisées pour calibrer les fonctions de transfert de la littérature comprennent des valeurs extrêmes, dues à la prise en compte d'études sur des sols pollués. Les écarts les plus importants sont relevés sur les gammes de valeur de Cd. Les valeurs de Cd mesurées lors de cette étude sont faibles et ne présentent pas de valeurs extrêmes. Cela peut expliquer la faible sensibilité des fonctions de transfert de la littérature pour la prédiction des concentrations totales et en ion libre de Cd. Dans le cas de Pb, les valeurs de cette étude sont plus dispersées et comprennent des valeurs fortes. Ainsi, elles se situent, comparativement aux valeurs de Cd, plus dans la gamme des données utilisées pour la calibration des fonctions de transfert de la littérature.

Ainsi, les prédictions des concentrations en Pb^{2+} par les fonctions de transfert sont plus proches des valeurs modélisées que pour Cd^{2+} .

Il apparaît que les modèles sont peu transposables à des sols différents de ceux ayant servi à leur calibration. Si les paramètres du sol (pH, CO) sont bien représentés dans la base de données, les teneurs en métaux présentent des valeurs extrêmes dues à des sols pollués.

L'étude des gammes de validité des paramètres des fonctions de transfert devra être poursuivie par une analyse multivariée.

Ainsi, l'utilisation de fonctions de transfert pour la prédiction de concentrations en solution de sols non contaminés n'est pas possible si les fonctions ont été établies en prenant en compte des sols pollués. Ce travail a ainsi permis de déterminer des fonctions adaptées aux sols forestiers faiblement contaminés.

VIII. Conclusion du chapitre

Trois modes de collecte (bougies poreuses de deux types et centrifugation de sol frais) de la solution de sol ont été comparés.

Il apparaît que les **deux types de bougies poreuses** permettent de collecter des solutions de sol dont les compositions en ETM sont très similaires, puisque les concentrations en ETM sont fortement corrélées dans les deux types de solution. Cependant une libération de COD est observée dans le cas des bougies Nylon et de Cu dans le cas des bougies Téflon. Une légère déviation (sous-estimation des concentrations en Zn et Ni dans les solutions de sol extraites par bougies en Nylon) est observée.

La comparaison de la composition de la solution de sol extraite par **centrifugation de sol frais** et par **bougies poreuses** a montré que les **différences** de composition des deux types de solutions (liées au sol par des potentiels différents) étaient **peu marquées dans le cas des ETM**. Alors que les éléments majeurs sont significativement plus concentrés dans les solutions de sol extraites par centrifugation, dans le cas des ETM, seuls Cd, Co, ainsi que Pb, Al et Fe dans les sols basiques sont plus concentrés dans les solutions de sol extraites par centrifugation.

Ce chapitre a ensuite présenté les concentrations en ETM dans les phases solides et solution (centrifugation de sol frais) des placettes étudiées.

Les teneurs naturelles en ETM dans les sols forestiers dépendent du **type de sol**. Les sols acides présentent des teneurs plus faibles en métaux que les sols plus basiques ou que l'andosol. Les sols des sites d'étude montrent une **influence atmosphérique** en Pb, Cd, et Sb, notamment au niveau des horizons de surface des sites du Nord-Est de la France. Le long des profils, la distribution des métaux dans la phase solide reflète d'une part l'affinité des ETM pour les phases porteuses telles que les oxydes de Fer (Cr, Cu, Ni, Zn et Co) et la matière organique (Pb, Sb et Cd) et d'autre part l'influence atmosphérique, dans le cas de l'augmentation des concentrations dans les horizons de surface.

Dans la **solution de sol**, les profils montrent en général une **augmentation des concentrations** au niveau des **horizons de surface**. Les horizons de surface présentant des propriétés favorables à la solubilisation des ETM. L'analyse de la spéciation des ETM en solution a montré que ceux-ci sont majoritairement présents sous forme d'ion libre en solution, à l'exception des sols basiques, dans les solutions desquels les ETM sont présents sous forme complexés par des colloïdes organiques associés à des hydroxydes de fer.

Les teneurs en métaux extractibles et les concentrations dans la solution de sol ont été mises en relation avec les paramètres du sol afin d'une part de déterminer les processus régissant la solubilisation des ETM et d'autre part afin d'établir des fonctions de transfert adaptées aux sols forestiers faiblement contaminés.

L'**extractibilité** des ETM est liée au **pH** du sol (pour les $\text{pH} < 6$) et à la teneur en **Fer** (pour le cas de Cr).

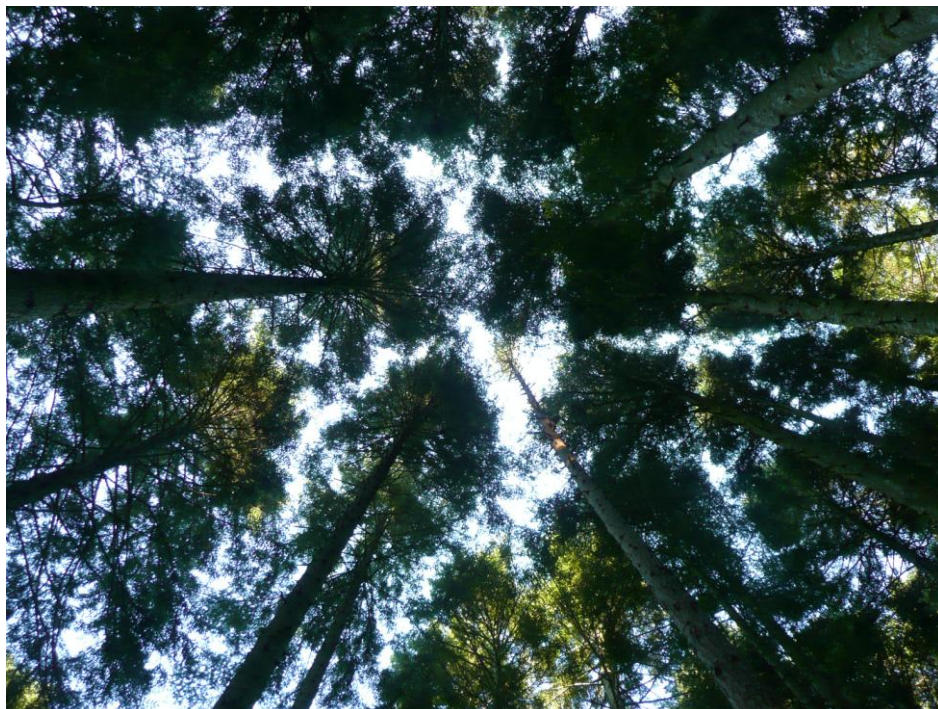
Les **concentrations totales en ETM en solution** peuvent être prédites par des paramètres du sol (pH, teneur en carbone organique, en fer, en métal total en solution), pour tous les éléments étudiés (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb et Zn). La prédiction est améliorée dans le cas de **pH < 6**. La prise en compte du **COD** permet également d'améliorer la prédiction. En effet, pour ces éléments, les pH élevés induisent une solubilisation accrue des ETM par complexation en solution par des colloïdes organo-métalliques.

Les **concentrations en ion libre** peuvent être prédites pour toute la gamme de pH étudiée avec des paramètres du sol (pH et carbone organique) pour Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn. La teneur en métal total du sol n'est pas un paramètre significatif. En effet, les sols étudiés sont faiblement concentrés et la gamme de variation des teneurs en métal sont faibles.

L'application de **fonctions de transfert** de la littérature aux données acquises lors de ce travail montre que celles-ci ayant été établies grâce à des bases de données dont les teneurs en métaux sont beaucoup plus dispersées et incluant pour certaines des sols pollués, elles sont peu performantes pour la prédiction des concentrations en solution de Cd et Pb dans le cas de sols non contaminés, notamment pour les concentrations totales.

Chapitre 4

Apports atmosphériques d'ETM et influence du couvert forestier



I. Introduction

L'objet de ce chapitre est d'étudier les apports atmosphériques en ETM sur les sites d'études ainsi que l'interaction du couvert forestier avec ces apports.

Dans ce chapitre, les compositions des précipitations hors et sous couvert (pluviolessivats et ruissellement de tronc) des six sites d'étude sont détaillées. Dans un premier temps (§II), les précipitations hors couvert sont caractérisées en termes de concentrations et de flux en éléments majeurs et ETM. Les mesures effectuées au cours de ce suivi sont comparées aux mesures et modélisations existantes à l'échelle nationale et européenne pour les ETM. Après avoir caractérisé les précipitations hors couvert, les objectifs sont d'une part, d'identifier les modifications (de composition et de flux) induites par le couvert forestier sur les pluies incidentes (§III) et d'autre part, d'identifier au niveau de la canopée les processus conduisant à la modification des précipitations (§IV et §V) en fonction des éléments considérés. Ce dernier point (étude de la dynamique des ETM au niveau de la canopée) a été abordé par l'étude de la composition des aiguilles de sapin et par la caractérisation de la spéciation des métaux dans les pluviolessivats. Ces derniers résultats font l'objet d'un article, accepté pour publication dans *Atmospheric Environment* (§V).

II. Apports atmosphériques Hors Couvert sur les sites étudiés

Les données de concentrations en ETM collectées lors de cette étude, dans les précipitations hors et sous couvert forestier ont été mises en perspective avec certaines données acquises depuis 15 ans par le réseau CATAENAT. Tout d'abord, en termes de pluviométrie et ensuite en termes d'apports atmosphériques anthropiques globaux (acidité, soufre, azote). L'objectif n'est pas ici d'étudier exhaustivement ces apports mais de resituer les apports atmosphériques en ETM quantifiés lors de cette étude dans un contexte global de pollution atmosphérique qui évolue.

II.1 Situation de l'année d'étude par rapport aux 15 dernières années

Afin de situer l'année d'étude (Septembre 2007-Septembre 2008), la pluviométrie a été comparée aux pluviométries annuelles relevées sur les sites d'étude depuis la mise en place du sous-réseau CATAENAT. Il n'apparaît pas de tendance générale pour la pluviométrie depuis 15 ans (Figure 4. 1). Les pluviosités de l'année de suivi se situent dans la gamme de variabilité observée depuis 15 ans, à l'exception de EPC 87 et HET 64. Pour ces sites, la pluviosité de l'année de suivi est supérieure à celles observées depuis 15 ans (Tableau 4. 1).

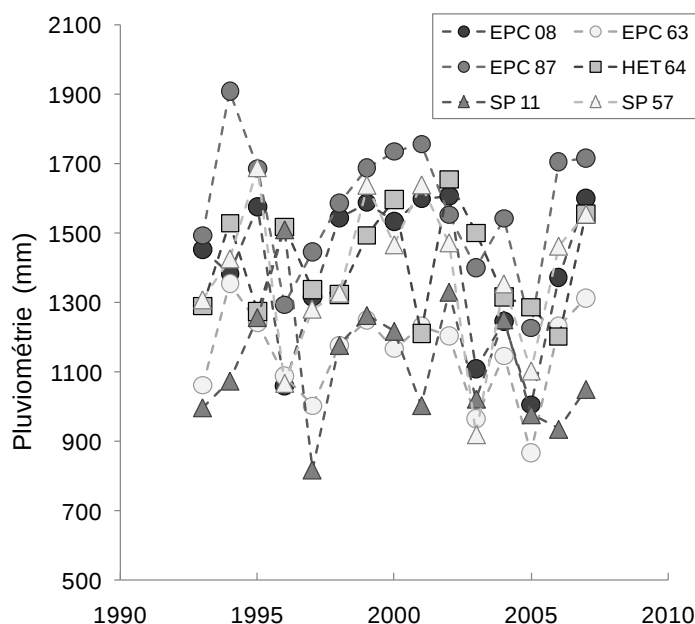


Figure 4. 1. Evolutions des pluviosités annuelles des six sites d'étude. Données CATAENAT. Période 1993-2007.

Tableau 4. 1. Pluviométries moyennes annuelles observées sur les six sites d'étude

	EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57
Moyenne des pluviosités annuelles HC 1993-2007 (mm)	1399	1153	1399	1406	1126	1380
Ecart-type	210	210	210	149	181	222
Pluviosité de l'année de suivi (mm)	1429	1136	1658	1663	975	1215

II.2 Composition chimique des Précipitations Hors Couvert (PHC)

II.2.1 pH

Le pH moyen pondéré par les volumes de précipitation ainsi que l'écart type observé au cours de l'année sur chaque placette sont rapportés dans le Tableau 4. 2. Le pH des précipitations hors couvert est légèrement acide (inférieur à 5,6 pH de l'eau en équilibre avec le CO₂ atmosphérique). Les valeurs moyennes des pH hors couvert ont peu évolué depuis la période 93-96 sur les six sites d'étude. Toutefois, ce résultat n'est pas représentatif de l'ensemble du réseau, où il a été observé une augmentation de 23% du pH moyen hors couvert depuis 1993 (de 5,99 à 6,10). Notamment, la fréquence des pluies les plus acides (pH<4,5) a diminué de 5,5% à 1,1% sur l'ensemble du réseau (Coddeville et al., 2008).

Tableau 4. 2. pHs moyens pondérés par les volumes de précipitation hors couvert forestier des différentes placettes (Données 2008 et 93-96).

	EPC08	EPC63	EPC87	HET64	SP11	SP57
Cette étude (Sept. 2007- Sept. 2008)	4,79±0,53	4,78±0,56	5,17±0,38	5,18±0,25	4,98±0,52	4,64±0,41
Données CATAENAT (1993-1996)	4,84±0,08	5,30±0,32	5,07±0,03	4,87±0,13	5,02±0,10	4,89±0,12

II.2.2 Éléments majeurs

Les concentrations en éléments majeurs sont celles mesurées dans le cadre du suivi de routine du sous-réseau CATAENAT. La Figure 4. 2 présente les concentrations moyennes pondérées par les volumes de précipitation observées sur les six placettes dans les précipitations hors couvert pour les éléments majeurs pour la période d'étude.

Les compositions en éléments majeurs (Données CATAENAT) ne diffèrent pas significativement entre les placettes. Les éléments les plus concentrés sont Na et Cl. Les placettes HET 64 et EPC 87 présentent les concentrations totales les plus importantes, essentiellement dues aux concentrations plus importantes mesurées en Na et Cl (significativement plus élevées que sur les autres placettes) dues à l'influence océanique sur la partie ouest de la France. Les précipitations hors couvert sur SP 57 sont les moins concentrées.

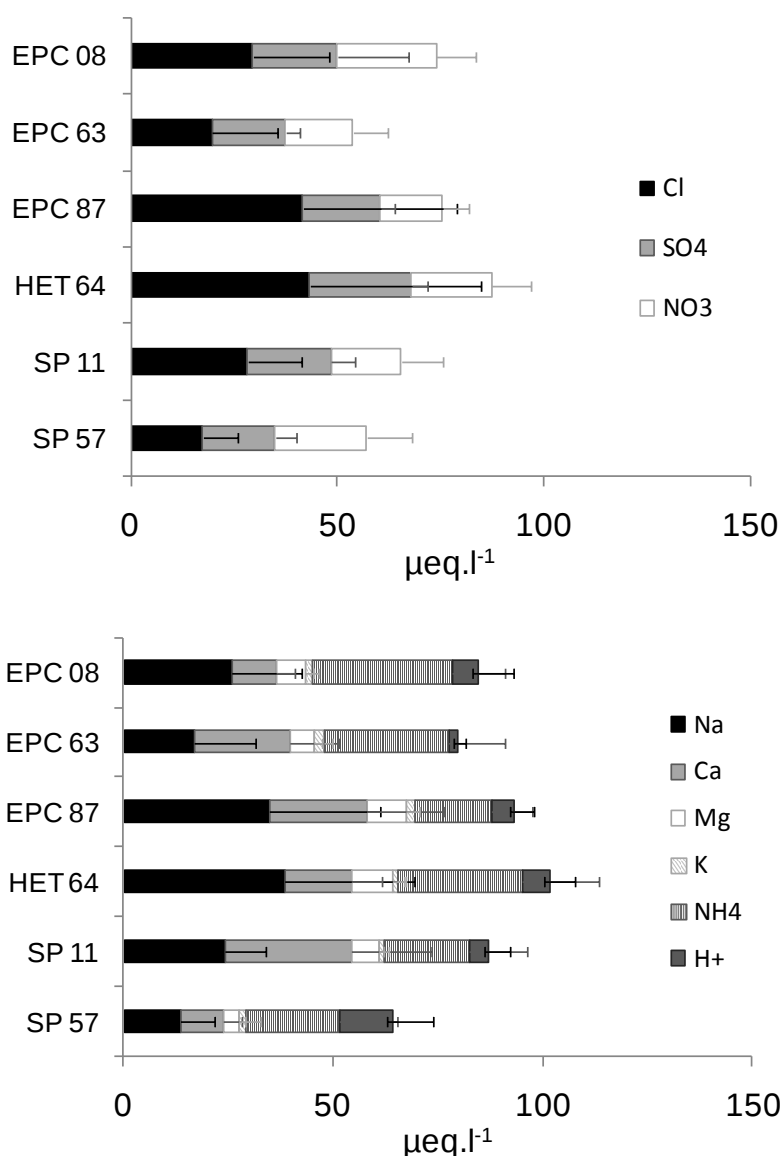


Figure 4. 2. Concentrations moyennes pondérées par les volumes de précipitation en $\mu\text{eq.l}^{-1}$ des précipitations hors couvert en éléments majeurs pour les six placettes. Données CATAENAT.

Les balances ioniques présentent un léger déséquilibre positif (en moyenne de 10%). La non prise en compte de l'alcalinité peut expliquer ce déséquilibre.

Les concentrations en SO_4 dans les pluies hors couvert ont diminués de 35 à 40% depuis le début du suivi sur l'ensemble du réseau, alors que les concentrations en azote sont restées relativement stables (Coddeville et al., 2008).

II.2.3 Concentrations en éléments traces dans les Précipitations Hors Couvert

Les concentrations moyennes pondérées par les volumes de précipitation et les gammes sont indiquée au Tableau 2 de l'article publié dans *Atmospheric Environment*.

Si toutes les placettes sont considérées, l'ordre des concentrations moyennes pour les éléments traces dans les précipitations est le suivant :

$$\text{Zn} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Cr} > \text{Cd}$$

Les concentrations mesurées dans les précipitations hors couvert présentent une forte variabilité temporelle (Figure 4. 4), avec l'apparition de valeurs extrêmes. Il n'apparaît pas de différence significative entre les différentes placettes (test de Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$), sauf pour Zn sur EPC 63 et HET 64, Pb sur EPC 08 et SP 57 et Sb sur EPC 08 qui sont significativement plus concentrés. L'influence anthropique atmosphérique sur le nord-est de la France (Hernandez, 2003) est également confirmée ici puisque l'on observe les concentrations moyennes les plus importantes en Pb et Sb sur les placettes EPC 08 et SP 57 et en Cd sur EPC 08.

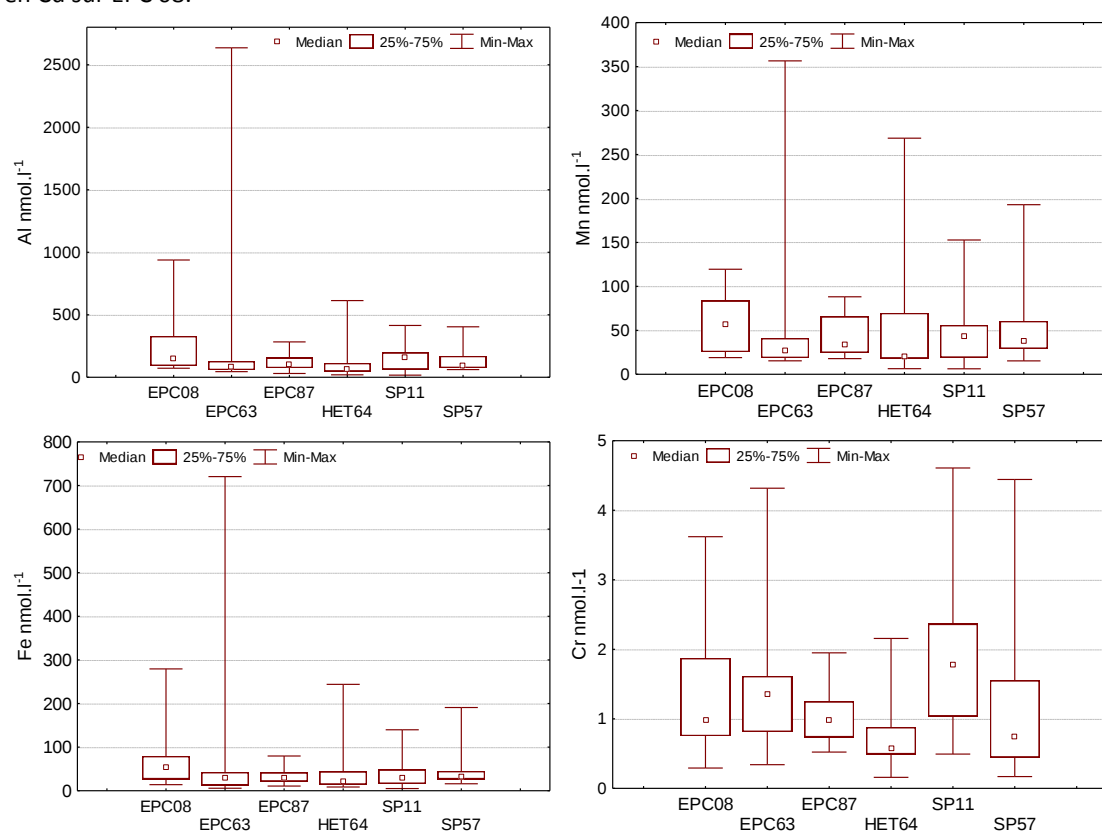


Figure 4. 3. Médiannes, quartiles et gammes de concentrations des éléments étudiés sur chaque placette.

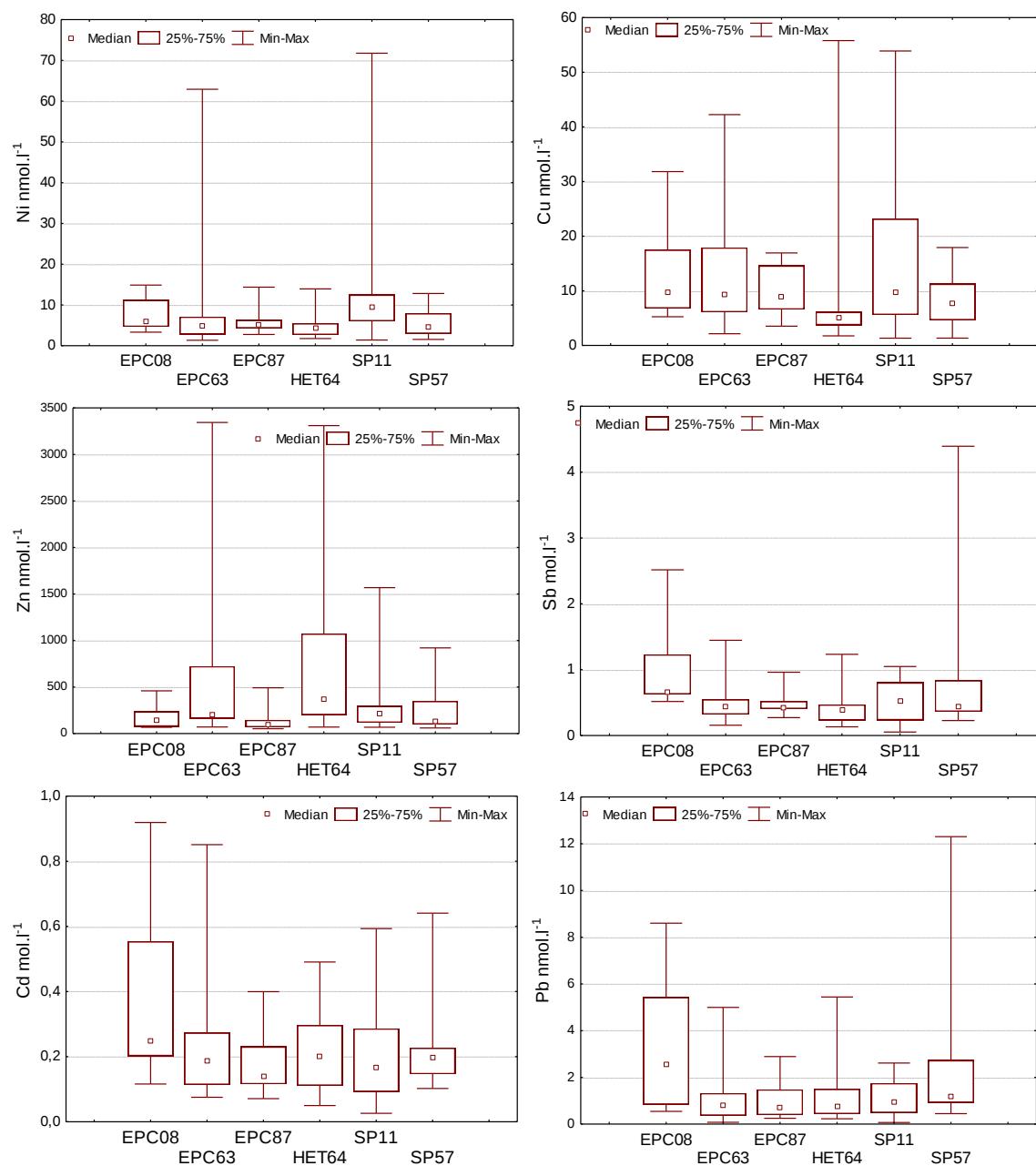


Figure 4. 4 (suite et fin). Médianes, quartiles et gammes de concentrations des éléments étudiés sur chaque placette.

Les concentrations mesurées lors de ce suivi en France ont été comparées à la synthèse effectuée par Pacyna et al. (2009). Elle concerne les concentrations dans les précipitations hors couvert mesurées au niveau des stations de réseau EMEP⁹ en Europe en 2005. Seules les stations où les précipitations et les aérosols sont collectés ont été retenues par l'auteur (une seule en France).

⁹ Voir liste des abréviations

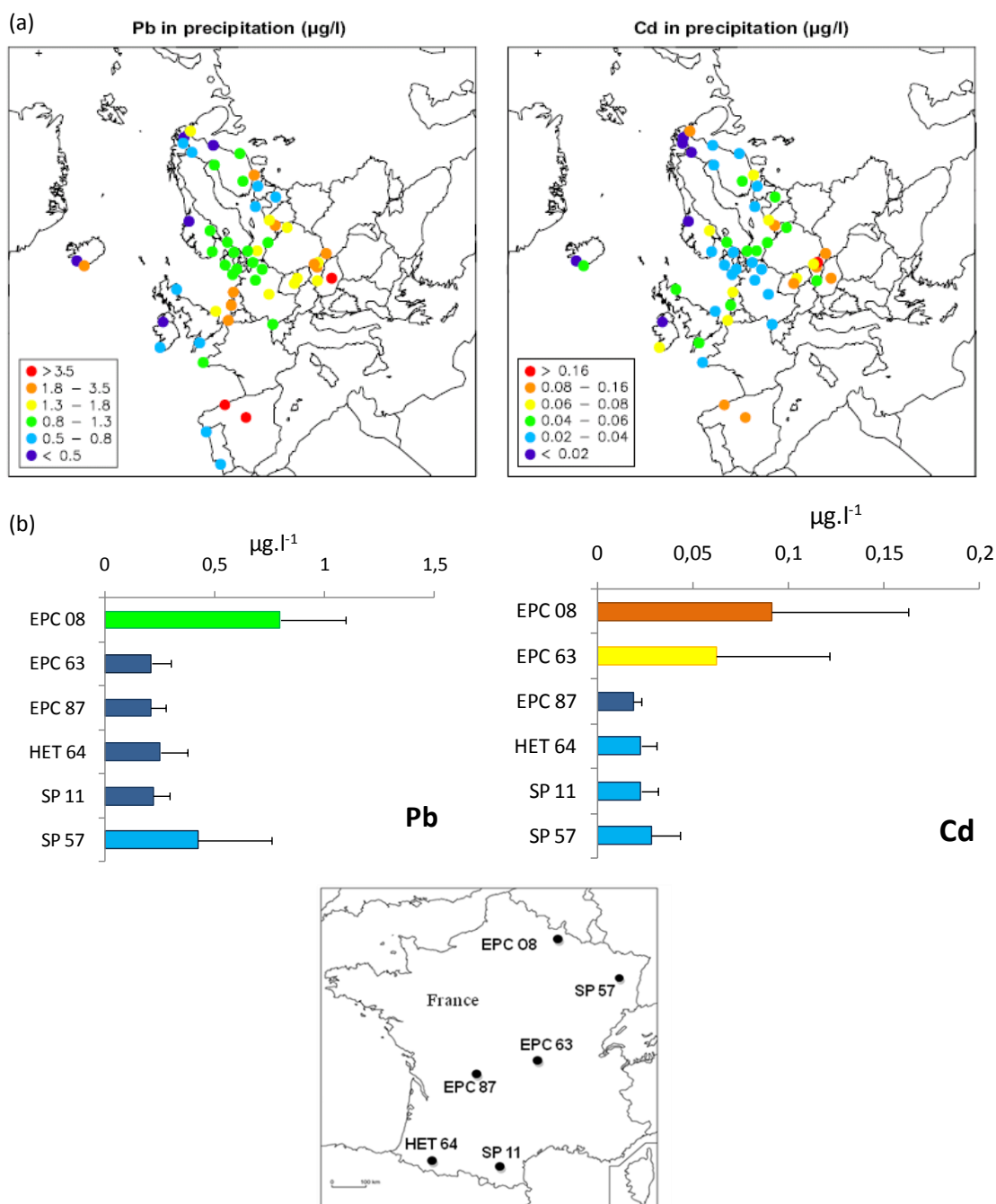


Figure 4. 5. (a) Concentrations mesurées au niveau des stations EMEP dans les précipitations (2005), Pacyna et al., (2009). (b) Concentrations moyennes et écart types pondérés mesurés au cours de ce suivi (2007-2008).

Les concentrations mesurées lors de cette étude permettent de situer la qualité de la composition des précipitations en France dans le contexte européen. Les concentrations en Pb se trouvent dans les gammes basses mesurées en Europe. Les concentrations en Pb mesurées au niveau des placettes EPC 08 et SP 57 sont dans des gammes intermédiaires et légèrement inférieures aux concentrations mesurées dans les placettes frontalières de Belgique et d'Allemagne (Figure 4. 5) mais sont supérieures à celles mesurées sur le reste du territoire. Elles reflètent l'influence anthropique sur le nord-est de la France (Hernandez et al., 2003; Sicard, 2006). Cette influence est également marquée pour Cd puisque les

concentrations les plus élevées sont mesurées sur EPC 08. Les concentrations mesurées en Cd sont en accord avec les mesures effectuées en zones frontalières (supérieures dans le cas de EPC 08).

Les concentrations mesurées lors de ce suivi d'un an sont donc représentatives des apports atmosphériques observés à l'échelle européenne.

Les concentrations mesurées dans les précipitations hors couvert de métaux lors d'études menées dans des contextes variés sont rapportées au **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

Tableau 4. 3. Concentrations moyennes, minimales et maximales mesurées dans les précipitations en plein champs lors d'études antérieures.

<i>Etude</i>	<i>Caractéristique du site</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sb</i>	<i>Zn</i>
Cette étude	Sites forestiers	28 (3 – 129)	107 (9 - 767)	11 (2 – 35)	0,04 (0,003 – 0,3)	0,23 (0,02 – 3)	1,6 (0,3 – 5,8)	0,6 (0,14 – 5,8)	3,15 (0,15 – 15,6)	1,2 (0,1 – 6,4)	17,4 (4 – 140)
Galloway et al., 1982	Urbain		23		0.7	3.2	41	12	44	--	34
Littérature review	Rural		5.7		0.5	0.88	5.4	2.4	12	--	36
	Stations reculées		0.194		0.008	--	0.06	--	0.09	0.034	0.22
Berg et al., 1994	Stations reculées (Norvège)		2.2 (<0.02-37)	20 (<2-1000)	0.11 (<0.01-1.2)	0.32 (0.14-0.5)	1.5 (<0.02-16)	0.93 (<0.03-20)	4.7 (0.3-45)	0.12 (<0.01-0.78)	9.1 (0.61-88)
Poissant et al., 1994	zone urbaine (Montreal)	17.5 (0.69-111)	9.46 (0.33-52.8)	90.5 (5.52-410)	0.2 (0.02-0.9)	1.52 (0.32-18.2)	4 (0.21-26.5)	2.82 (0.04-83)	5.14 (0.16-34.6)	0.35 (0.04-1.59)	28.1 (0.33-238)
Hou et al., 2005	Zone proche des zones urbaine (Japon)	34 (3.2-182)	11 (0.3-56)	7.5 (1.8-26)	-	-	2.5 (0.6-22)	-	-	0.4 (0.063-3.1)	18 (2-86)

Les concentrations en ETM mesurées dans les précipitations hors couvert montrent une influence forte de l'activité anthropique, puisqu'elles augmentent avec la proximité des villes (concentrations généralement plus importantes en zones urbaines). Les concentrations mesurées dans cette étude sont proches de celles mesurées dans des stations rurales ou reculées de Norvège. Toutefois, des valeurs relativement fortes sont mesurées pour Zn, Al et Mn. En revanche, des concentrations moyennes et maximales bien inférieures aux études antérieures sont mesurées lors de cette étude pour Cd et Pb. Ceci reflète des diminutions d'émissions observées dans l'hémisphère nord (Pacyna and Pacyna, 2001) depuis la fin des années 70 qui se sont traduites par des baisses dans les concentrations mesurées dans les précipitations en Europe notamment (Pacyna et al., 2009). La contribution anthropique en ETM dans les précipitations hors couvert est discutée en fonction des éléments, notamment par le calcul des facteurs d'enrichissement, dans l'article publié dans Atmospheric Environment.

II.3 Flux annuels d'éléments précipités hors couvert forestiers

II.3.1 Apports atmosphériques de soufre et d'azote

Les flux de SO_4 , NO_3 et NH_4 sont un reflet de l'impact anthropique au niveau des placettes (activité industrielle pour SO_4 et NO_3 et agricole pour NH_4 , <http://www.citepa.org/>, Watmough et al., 2005). Dans le cas de SO_4 (ainsi que Ca, Mg et K), une partie des concentrations mesurées dans les précipitations a une origine marine. Afin d'identifier cette fraction, Na, Cl et Mg peuvent être utilisés comme traceurs. Na sera utilisé ici car il existe des origines non marine pour Cl (industries, incinérateurs, Dambrine et al., (1995)) et Mg (érosion éolienne, Sicard, 2006). Le flux de sulfates d'origine non marine (nss (non sea-salt)) peut être calculé selon l'Eq 4.1 :

$$[SO_4]_{nss} = [SO_4]_{Tot} - [Na]_{Tot} * \left(\frac{[SO_4]}{[Na]} \right)_{Marin} \quad (\text{Eq 4. 1})$$

Avec $\left(\frac{[SO_4]}{[Na]} \right)_{Marin} = 0.06$, rapport des concentrations en mol.l^{-1} , dans l'eau de mer (Millero, 1974)

Le Tableau 4. 4 présente les flux annuels d'éléments révélateurs de la pression anthropique sur les six placettes étudiées.

Tableau 4. 4. Flux annuels hors couvert mesurés en S- SO_4 , Nss- SO_4 , N- NO_3 , N- NH_4 lors de cette étude.

Flux en	S- SO_4	Nss S- SO_4	N- NO_3	N- NH_4
EPC08	316,08	84	361,9	507,7
EPC63	215,61	89	200,2	381,3
EPC87	331,04	78	269,5	331,7
HET64	434,03	79	329,9	486,3
SP11	213,28	86	176,8	212,2
SP57	225,43	91	287,2	285,0

Le SO_4 déposé sur les sites d'étude est essentiellement d'origine non marine (>79%). Les flux les plus importants en SO_4 (majoritairement d'origine non marine) et de NH_4 sont mesurés sur la placette HET 64. Les flux les plus élevés de NO_3 et NH_4 sont mesurés sur les placettes HET 64 et EPC 08. Cette répartition géographique est en accord avec les observations précédentes effectuées sur le sous réseau CATAENAT (Croise et al., 2002), et qui montrent des flux importants dans le nord-est et le sud ouest de la France.

Les tendances depuis 15 ans observées sur les placettes d'étude pour les flux hors couvert de soufre et d'azote sont différentes. Une **nette baisse des flux de soufre** est observée sur toutes les placettes depuis le début du suivi CATAENAT (Figure 4. 7). La tendance pour NH_4 est à la baisse sur certaines placettes (EPC

08, EPC 63, SP 57), mais constante sur les autres sites. Les flux de NO_3 restent **constants**. Ces tendances observées au niveau des sites d'étude est en accords avec les observations à l'échelle du réseau CATAENAT (Coddeville et al., 2008). Ainsi, une baisse de l'ordre de 50 % des flux de soufre hors couvert sont observés alors que les flux d'azote ammoniacal ne montrent pas de tendance claire et que les flux de nitrates sont constants.

Cette baisse des dépôts de sulfate est observée depuis les années 80 en Amérique du Nord et en Europe. Elle est la conséquence de la réduction efficace des émissions de SO_2 (Ukonmaanaho et al., 2001; Watmough et al., 2005; Sicard, 2006). Les tendances de dépôt d'azote varient selon les régions d'observation, une légère diminution est parfois observée (Ukonmaanaho et al., 2001, Finlande) mais les tendances sont le plus souvent non significatives (Wright et al., 2001). En effet, les sources d'émission d'azote atmosphériques sont plus diffuses (agriculture, transport routier) et moins contrôlées (Watmough et al., 2005).

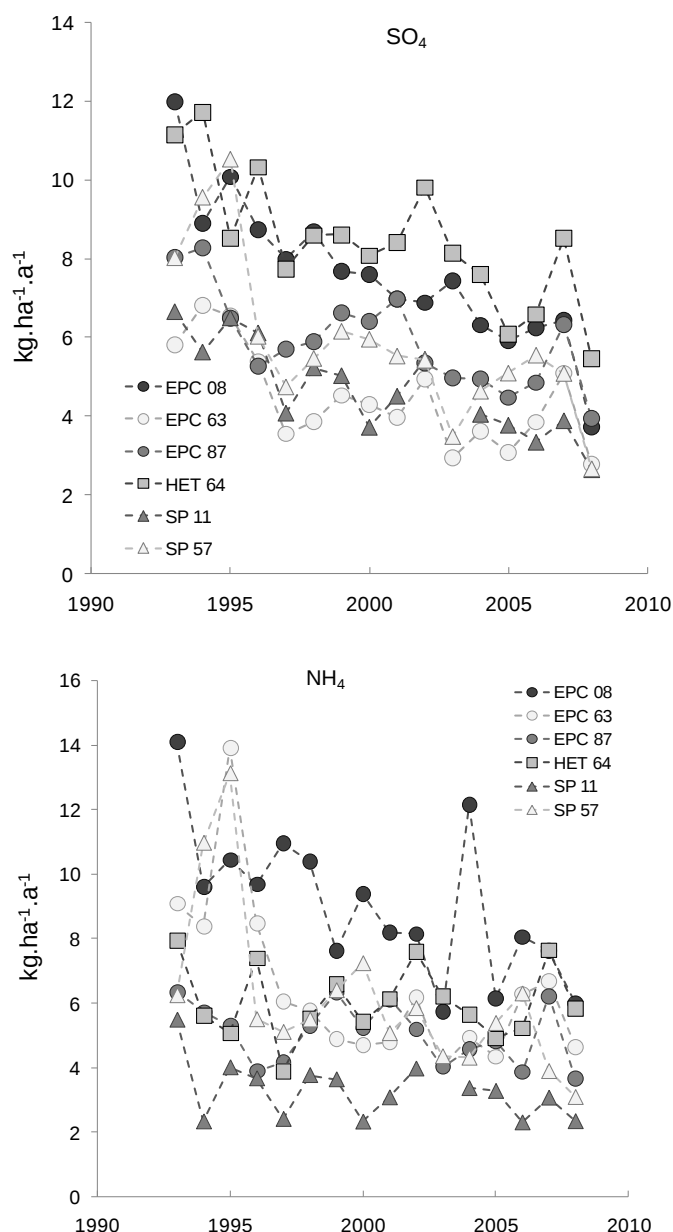


Figure 4. 6. Evolution temporelle depuis le début du suivi des flux de soufre, d'ammoniums et de nitrate au niveau des sites d'étude. Données CATAENAT.

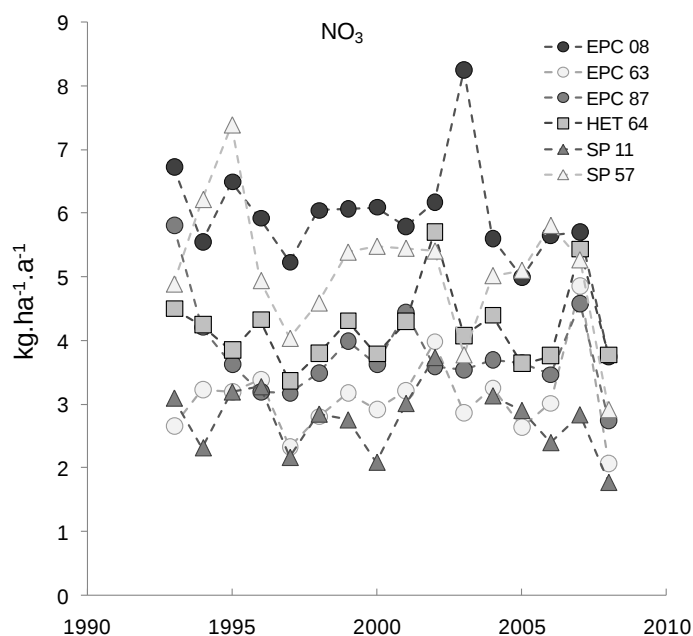


Figure 4. 7 (suite et fin). Evolution temporelle depuis le début du suivi des flux de soufre, d'ammoniums et de nitrate au niveau des sites d'études. Données CATAENAT.

II.3.2 Flux d'ETM Hors couvert

II.3.2.1 Flux d'éléments mesurés durant l'année de suivi

Le Tableau 4. 5 présente, pour les six sites et les huit éléments étudiés les flux en $\text{g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$ mesurés lors de l'année de suivi.

Tableau 4. 5. Flux annuels ($\text{g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$) en ETM sur les six placettes étudiées.

Placette	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Sb	Zn
EPC08	1,28	11,9	0,96	7,0	11,4	1,8	182,2
EPC63	0,69	7,7	0,73	3,8	2,4	0,6	465,8
EPC87	0,31	11,1	0,91	5,5	3,5	4,2	132,1
HET64	0,37	9,8	0,63	4,1	4,1	2,3	489,1
SP11	0,22	8,5	0,72	6,5	2,2	6,5	217,7
SP57	0,34	5,6	0,68	3,2	5,1	0,9	172,9

La placette EPC 08 reçoit les apports les plus importants en Cd, Cu, Ni, Cr et Pb. Les flux en Cd et Pb mesurés sur cette placette sont nettement supérieurs à ceux mesurés sur les autres sites, ce qui indique que cette placette, dont le sol avait été précédemment identifié comme le plus contaminé en métaux (Hernandez et al., 2003; Probst et al., 2003) a reçu et reçoit toujours des apports atmosphériques métalliques supérieurs aux autres sites. La placette EPC 87 reçoit des apports importants en Cu, Cr et Sb. SP 11 subit les apports les plus importants en Sb et Ni. EPC 63 se distingue par des apports importants en Cd et surtout Zn, dont le flux le plus important est mesuré sur HET 64.

II.3.2.2 Comparaison avec d'autres estimations de flux

Les flux annuels présentés ici ne sont basés que sur une année de mesure. Afin de resituer ces données, les flux annuels calculés ont été comparés à des flux de métaux estimés. La première estimation dont on dispose est l'estimation des flux par le réseau EMEP (Données EMEP www.emep.int/ 2006). Les flux de dépôts sont modélisés à l'échelle européenne pour une maille de 50 km de coté (MSC-E Technical Report

6/2005) à partir des données météorologiques, d'émission et d'occupation du sol. Les données sont disponibles pour Pb et Cd (Figure 4. 8).

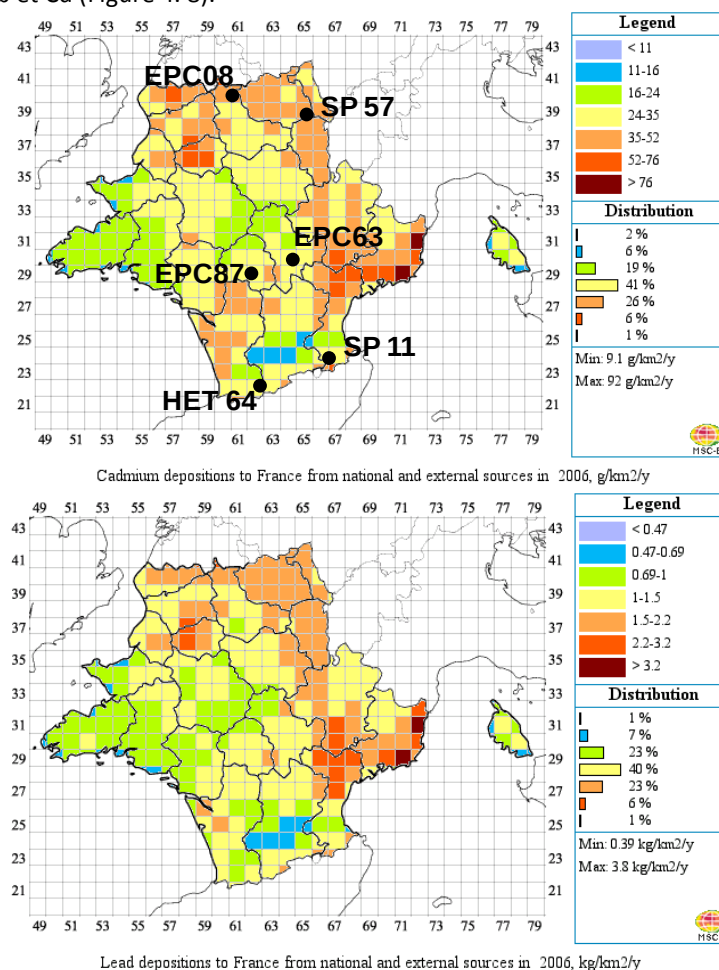


Figure 4. 8. Flux modélisés par le modèle EMEP en Cd ($\text{g.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) et Pb ($\text{kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) pour l'année 2006. Données EMEP www.emep.int/

L'autre estimation des flux disponible est une spatialisation par Krigeage des données du réseau BRAMM¹⁰ qui collecte des mousses sur le l'ensemble du territoire français en vue d'évaluer les apports atmosphériques de métaux depuis 1996 (Gombert et al., 2005). Les données de l'année 2006 ont été synthétisées par le bureau d'étude Sogreah à la demande de l'ADEME (SOGREAH, 2007). Pour chaque département, les flux moyens minimums et maximums sont disponibles.

Les comparaisons des mesures effectuées lors de cette étude et des flux modélisés sont présentées à la Figure 4. 9. Les trois valeurs de flux indiquées pour chaque placette correspondent à des échelles géographiques différentes (mesure ponctuelle au niveau de la placette pour cette étude, maille de 50 km de coté pour EMEP et département pour les données Sogreah). Ainsi, la correspondance des flux n'est pas directe et absolue.

Pour **Cd**, les flux mesurés se situent dans la gamme des flux évalués par les données mousse, sauf pour les placettes EPC 08 et EPC 63, pour lesquelles les flux mesurés sont plus élevés. Pour quatre placettes (EPC 08, EPC 63, EPC 87 et HET 64), les flux mesurés sont supérieurs aux flux modélisés par EMEP. Les comparaisons des concentrations dans les précipitations au niveau du site français FR 90 (site de mesure faisant partie du réseau EMEP) (Figure 4. 10) montrent en effet que le modèle EMEP a tendance à sous estimer les concentrations en Cd dans les précipitations et ainsi les flux.

¹⁰ Voir liste des abréviations

Dans le cas de **Pb**, les flux mesurés sont toujours inférieurs aux flux modélisés par EMEP et sont dans la gamme basse des flux estimés à partir de données mousses. Le modèle EMEP a en effet tendance à surestimer les concentrations dans les précipitations et donc les flux (Figure 4. 10).

Pour **Cu** et **Ni**, les flux mesurés se situent dans la gamme des flux modélisés à partir des données mousses et il n'apparaît pas de différence systématique. En revanche, des flux systématiquement inférieurs à ceux évalués à partir des données mousses sont mesurés pour **Cr** et des flux supérieurs (notamment sur EPC 63 et HET 64) sont mesurés pour **Zn**. Ces différences systématiques sont probablement liées au type de flux mesuré par les mousses. En effet, ce flux inclut les phases particulaires qui peuvent être importantes pour le Cr (Mayer, 1983), alors que Zn peut être lessivé des mousses (Couto et al., 2004).

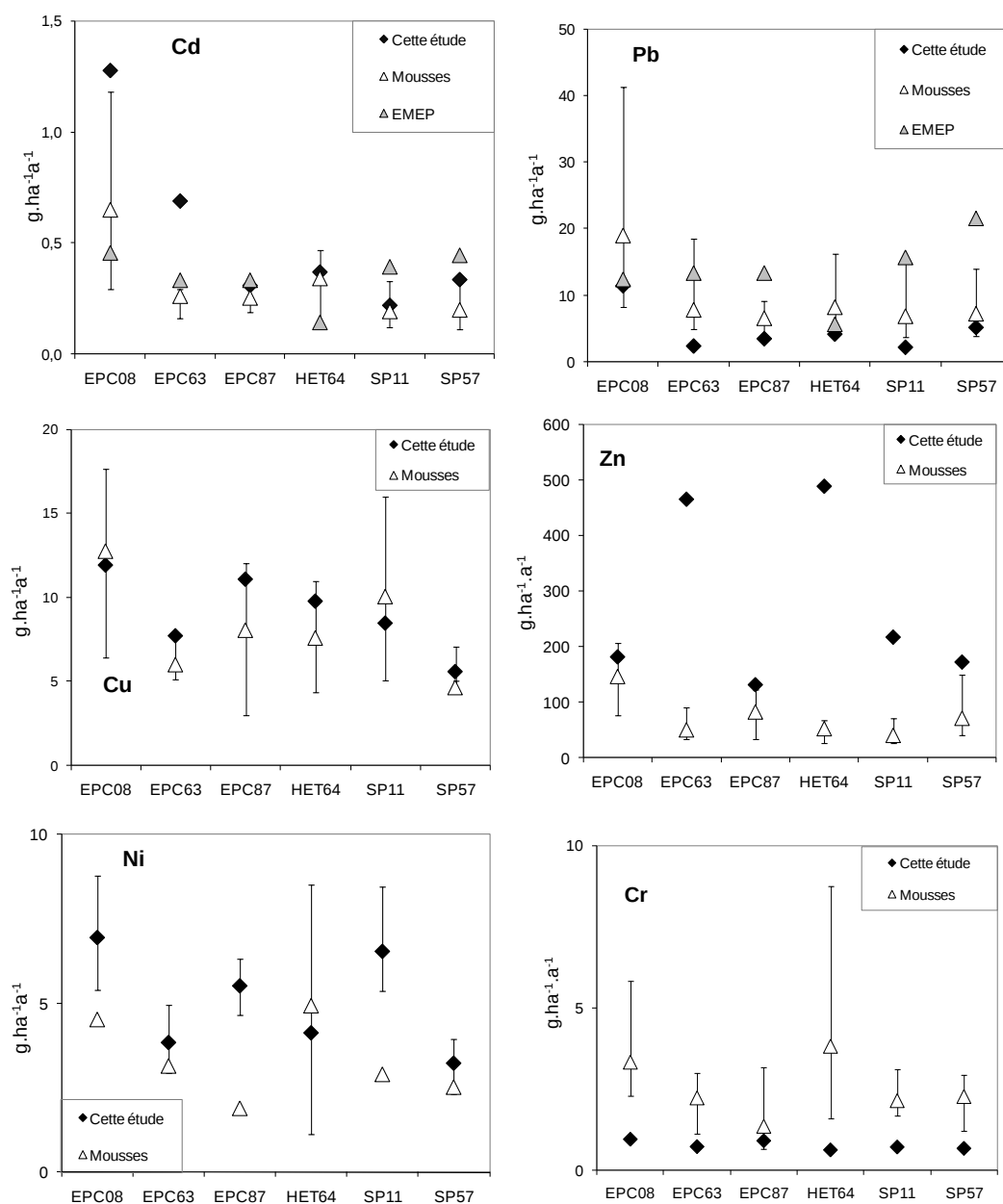


Figure 4. 9. Comparaison des flux mesurés sur les placettes lors de cette étude avec des flux modélisés par le modèle EMEP (pb, Cd), www.emep.int/ et à partir des données mousses (Sogreah, 2007). Les barres indiquent les valeurs minimales et maximales estimées pour le département dans le cas des données mousses.

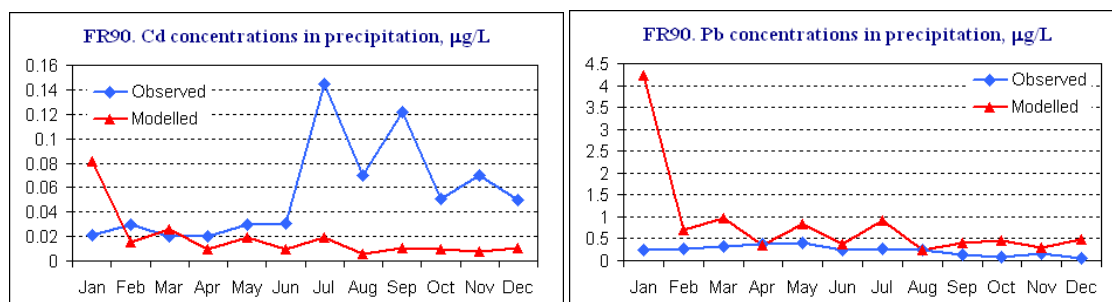


Figure 4. 10. Comparaison des concentrations mesurées et modélisées dans les précipitations au niveau de la station Porspoder, site FR 90 du réseau EMEP (source <http://www.emep.int/>).

II.4 Evolutions temporelles des concentrations et flux d'ETM dans les précipitations hors couvert

Du fait que l'on ne dispose que d'une année de suivi, l'observation des évolutions temporelles des concentrations et flux en ETM dans les PHC ne permet pas de dégager de comportement temporel global sur les six placettes étudiées. Les évolutions de concentrations et de flux sont en fait directement influencées par celles de la pluviométrie incidente. On observe, qualitativement, une diminution des concentrations lorsque la pluviométrie augmente (Poissant et al., 1994). L'exemple du Pb sur la placette EPC 87 est donné à la Figure 4. 11. L'ensemble des graphes (tous les ETM étudiés pour toutes les placettes) est donné en Annexe V.

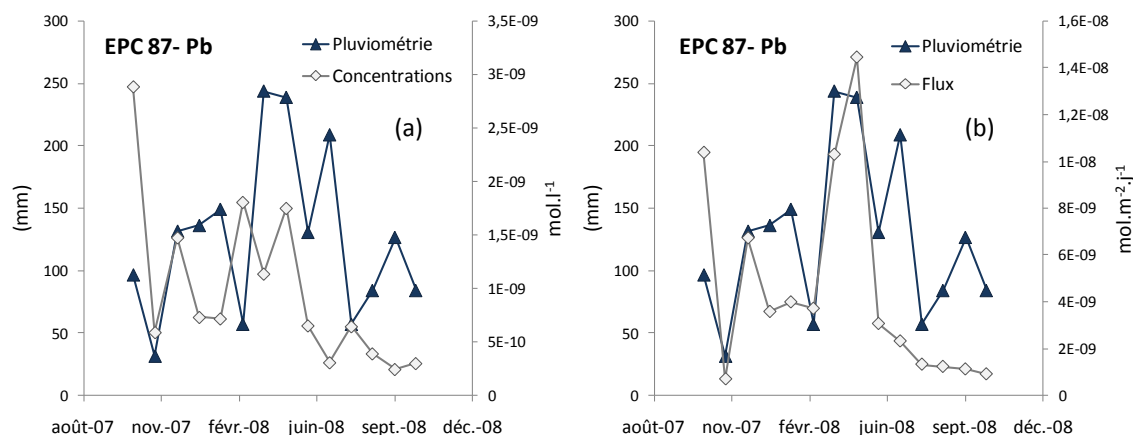


Figure 4. 11. Evolution des pluviométries, concentrations (a) et flux (b) en Pb sur la placette EPC 87 durant l'année d'étude (Sept. 2007 – Sept. 2008).

Les coefficients de corrélation entre les concentrations et les flux hors couvert et la pluviométrie sont indiqués au Tableau 4. 6, pour toutes les placettes. Une corrélation négative significative entre la pluviométrie et les concentrations dans les précipitations indique la prédominance du phénomène de « wash-out », c'est-à-dire de l'enrichissement des précipitations sous le nuage par opposition au « rain-out », où l'enrichissement s'effectue dans le nuage, (Poissant et al., 1994). Les corrélations négatives observées entre les concentrations dans les précipitations et la pluviométrie sont faibles mais significatives pour Ca, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sb, SO₄, NO₃, NH₄ (Tableau 4. 6). La pluviométrie explique une faible proportion de la variabilité des concentrations dans les précipitations. Ainsi, d'autres facteurs, comme la fréquence, l'intensité des précipitations ou la durée de la période sèche avant les événements pluvieux ont une influence sur les concentrations dans les précipitations.

Tableau 4. 6. Coefficients de corrélation (Spearman) entre la pluviométrie et les concentrations d'une part et les flux d'autre part. Etude menée pour les six sites confondus. Gras $p < 0,001$, souligné $p < 0,05$, italique : $p > 0,05$. $n=84$.

	Concentrations	Flux
H+	-0,207	0,335
K	<u>-0,328</u>	0,436
Na	0,049	0,572
Mg	-0,116	0,594
Al	-0,149	0,512
Ca	<u>-0,313</u>	0,362
Cr	<u>-0,343</u>	0,429
Mn	<u>-0,305</u>	0,426
Fe	-0,204	0,418
Ni	-0,380	0,414
Cu	<u>-0,289</u>	0,396
Zn	<u>-0,252</u>	0,372
Cd	-0,101	0,510
Sb	<u>-0,243</u>	0,607
Pb	0,025	0,520
Cl	-0,059	0,630
SO ₄	<u>-0,226</u>	0,777
NO ₃	-0,396	0,708
NH ₄	<u>-0,238</u>	0,567

La pluviométrie régit également les flux au long de l'année. Ainsi, les flux les plus importants sont globalement observés durant les périodes à forte pluviométrie (printemps) (Figure 4. 11). Une corrélation positive significative pour tous les éléments est observée entre les flux et la pluviométrie incidente.

Ainsi, les variations saisonnières des concentrations ou flux hors couvert sont liées aux variations de la pluviométrie sur chaque placette. On observe ainsi des évolutions spécifiques à chaque placette, dépendant des régimes de pluviométrie (Annexe V).

III. Apports atmosphériques sous couvert

III.1 Influence du couvert forestier

Les principales essences forestières françaises possèdent un indice foliaire compris entre 3 et 10 m²/m² de sol (Ulrich et al., 1995). En forêt, la surface de captation du dépôt sec et d'interaction avec les précipitations est ainsi augmentée par rapport au sol nu. De plus, le couvert forestier est une surface vivante, pouvant directement interagir avec les apports atmosphériques. Ainsi, de nombreux processus interviennent entre les particules transportées dans l'atmosphère, les précipitations et le couvert forestier. Les particules accumulées durant les périodes sèches peuvent être en partie solubilisées et lessivées durant les épisodes pluvieux. Le couvert peut également directement interagir avec les précipitations, par captation ou recreation d'éléments (Mayer, 1983 ; Lovett et Lindberg, 1984 ; Lindberg et al., 1986). Ces derniers processus dépendent de la saison et de l'âge du peuplement (Malek et Astel, 2008). Les précipitations sous couvert (pluviolessivats) sont donc la résultante de tous les processus ayant lieu à l'interface couvert/atmosphère. L'étude de leur composition, en comparaison avec celle des précipitations hors couvert permet d'identifier les processus ayant lieu au niveau du couvert.

III.2 Composition chimique des pluvioléssivats et ruissellement de tronc

III.2.1 pH

Les moyennes pondérées par les volumes de précipitation des pH mesurés dans les pluvioléssivats et ruissellements de troncs au niveau des six placettes étudiées sont indiquées dans le Tableau 4. 7. Les pH des précipitations sous couvert sont légèrement supérieurs à ceux mesurés hors couvert. Les pH mesurés sur les placettes SP 11 et HET 64 sont significativement plus élevés que ceux des autres placettes. Depuis les années 1993-1996, les valeurs de pH sous couvert ont peu évolué, sauf pour la placette EPC 08, dont le pH a légèrement augmenté. A l'échelle du sous réseau CATAENAT, les pH des pluvioléssivats sont passés d'une valeur moyenne de 5,77 en 93 à 6,13 en 2007 (Coddeville et al., 2008).

Tableau 4. 7. pH moyens pondérés des précipitations sous couvert forestier et ruissellement de tronc (RT), pour les placettes SP 11 et HET 64 (Données 2008 et 93-96).

	EPC08	EPC63	EPC87	HET64	HET64 (RT)	SP11	SP11 (RT)	SP57
Cette étude	5,05±0,32	5,07±0,40	5,02±0,35	5,36±0,33	5,61±0,45	5,32±0,35	5,30±0,52	4,68±0,45
Données CATAENAT 93-96	4,32±0,09	5,02±0,19	5,21±0,1	5,20±0,27	n.d	5,09±0,18	n.d	4,59±0,09

Les pH des ruissellements de tronc prélevés sur SP 11 et HET 64 ne sont pas différents de ceux des précipitations sous couvert.

III.2.2 Eléments majeurs

Les concentrations moyennes pondérées par la pluviométrie dans les précipitations sous couvert et ruissellements de tronc des six placettes étudiées sont présentées à la Figure 4. 13

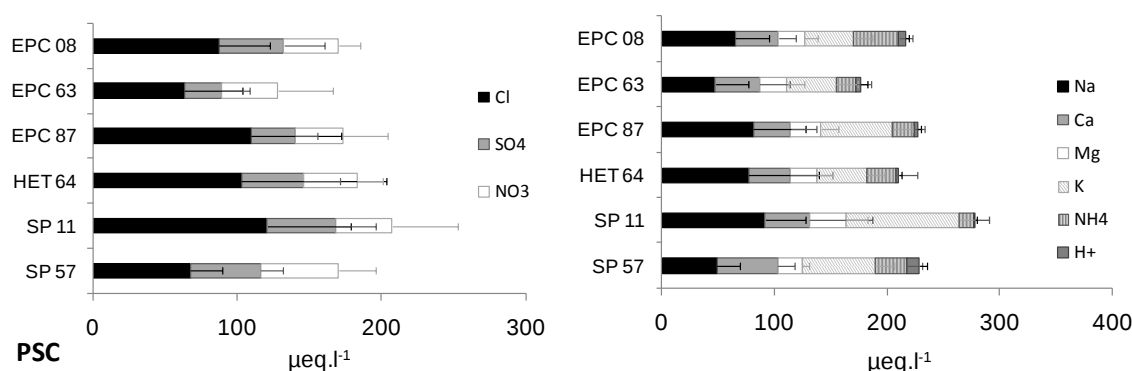


Figure 4. 12. Concentrations moyennes pondérées et écarts types pondérés par les volumes de précipitation en $\mu\text{eq.l}^{-1}$ des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Troncs (RT) en éléments majeurs pour les six placettes.



Figure 4. 13 (suite et fin). Concentrations moyennes pondérées et écarts types pondérés par les volumes de précipitation en $\mu\text{eq.l}^{-1}$ des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Troncs (RT) en éléments majeurs pour les six placettes.

Les pluvioléssivats présentent en moyenne des concentrations plus importantes (jusqu'à $500 \mu\text{eq.l}^{-1}$), que les précipitations hors couverts ($200 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Les concentrations des ruissellements de tronc sont comparables à celles des pluvioléssivats dans le cas de HET 64 mais supérieures (notamment en cations) dans le cas de SP 11. Un déficit apparaît dans la balance ionique puisque la somme des équivalents en cations est supérieure à la somme des équivalents en anions (Figure 4. 13). Cela est dû aux fortes concentrations en COD des pluvioléssivats et ruissellements de troncs. En effet, le COD est chargé négativement mais n'est pas pris en compte dans la balance ionique et engendre un déséquilibre apparent de charges.

III.2.3 Carbone Organique Dissous

La concentration en Carbone Organique Dissout (COD) dans les précipitations hors couvert n'a pas été systématiquement mesurée. En effet, les analyses effectuées ont montré des concentrations faibles ($< 1\text{ppm}$) et non quantifiables précisément. En revanche, les pluvioléssivats présentent des concentrations en COD importantes (Figure 4. 14). Les concentrations mesurées dans les pluvioléssivats sont significativement plus faibles sous le hêtre. Les ruissellements de tronc présentent des concentrations plus importantes que les pluvioléssivats, notamment sur la placette de sapin, en accord avec le déséquilibre observé de la balance ionique.

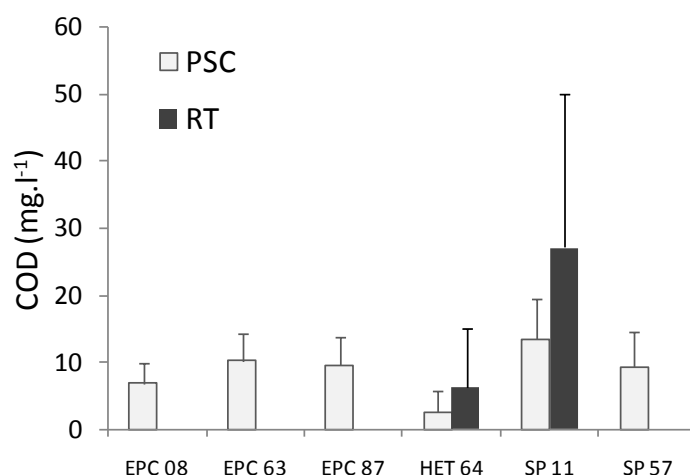


Figure 4. 14. Concentrations en COD mesurées dans les pluvioléssivats (PSC) et ruissellements de tronc (RT) des placettes étudiées. Données par périodes. $n=14$ pour chaque site.

Les concentrations en COD mesurées dans les pluvioléssivats au cours de cette étude sont de l'ordre de grandeur de celles qui ont été mesurées sur le réseau CATAENAT depuis sa mise en place (Figure 4. 15). Les données recueillies depuis 15 ans montrent que la variabilité intra-placette des concentrations en COD dans les pluvioléssivats est importante et que celles-ci dépendent peu du type de couvert. Toutefois, les concentrations en COD dans les pluvioléssivats sur les placettes de hêtre sont comme il a été noté dans le cas de cette étude significativement plus faible que celles des autres types d'essence.

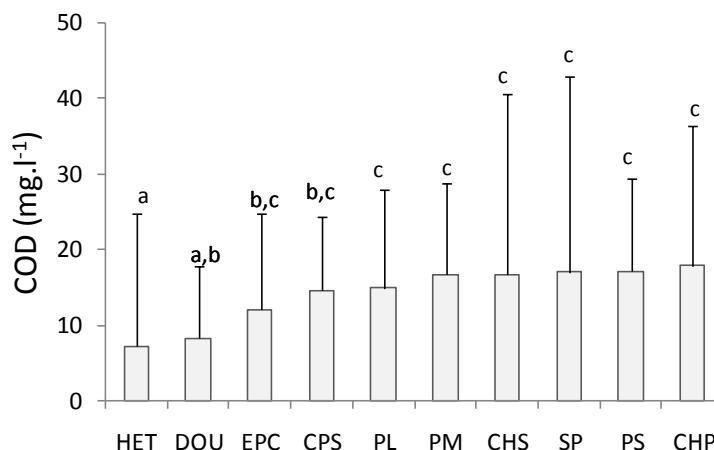


Figure 4. 15. Concentrations en COD mesurées sur les placettes du réseau CATAENAT (1993-2007) HET=Hêtre, n=403, DOU=Douglas, n=90, EPC=Épicéa, n=392, CPS= Chêne pédonculé/sessile, n=100, PL= Pin Laricio, n=84, PM= Pin Maritime, n=359, CHS=Chêne sessile, n=189, SP= Sapin, n=580, PS= Pin Sylvestre, n=330, CHP= Chêne pédonculé, n=191 (a,b,c : groupes homogènes, test de student, $\alpha=0,05$). Données par périodes de 4 semaines.

Le fractionnement physique (par ultrafiltration) du COD des pluviollessivats ainsi que les propriétés d'aromaticité (évaluées par détermination de l'indice SUVA) sont discutés en relation avec la réactivité avec les métaux dans l'article *Atmospheric Environment*. Ceux-ci ne dépendent pas du type de couvert. Le COD des pluviollessivats est composé, pour tous les types d'essences étudiées de 50% de molécules de faible poids moléculaire (<3kDa) et de 50 % de molécules colloïdales fines (3kDa - 0,22 μ m). La fraction colloïdale présente un caractère aromatique plus marqué et une réactivité plus importante pour les métaux en solution.

III.2.4 Métaux

III.2.4.1 Précipitations Sous Couvert

Le passage du couvert forestier modifie les concentrations en ETM dans les précipitations. Elles sont dans la majorité des cas supérieures dans les pluviollessivats. Elles présentent une variabilité importante (grandes valeurs des écarts types). Si l'on considère toutes les placettes, l'ordre des concentrations pour les éléments traces dans les pluviollessivats est modifié par rapport aux précipitations :

Mn>>Al>Zn> Fe>Sb>Pb>Cu>Ni>> Cr>Co>Cd.

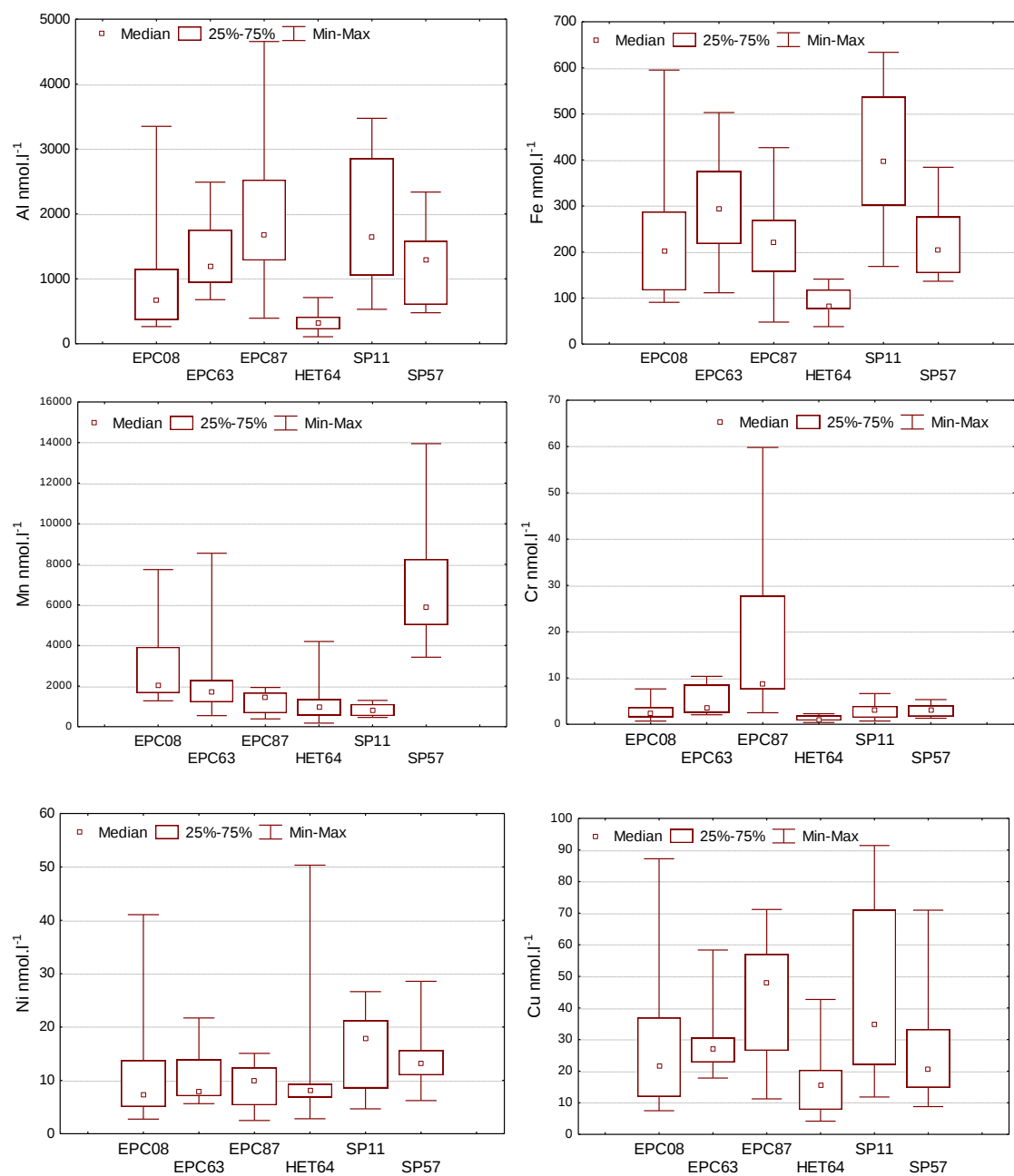


Figure 4.13. Médiane, Min/Max et quartiles des concentrations mesurées dans les pluies sous couvert des six placettes étudiées.

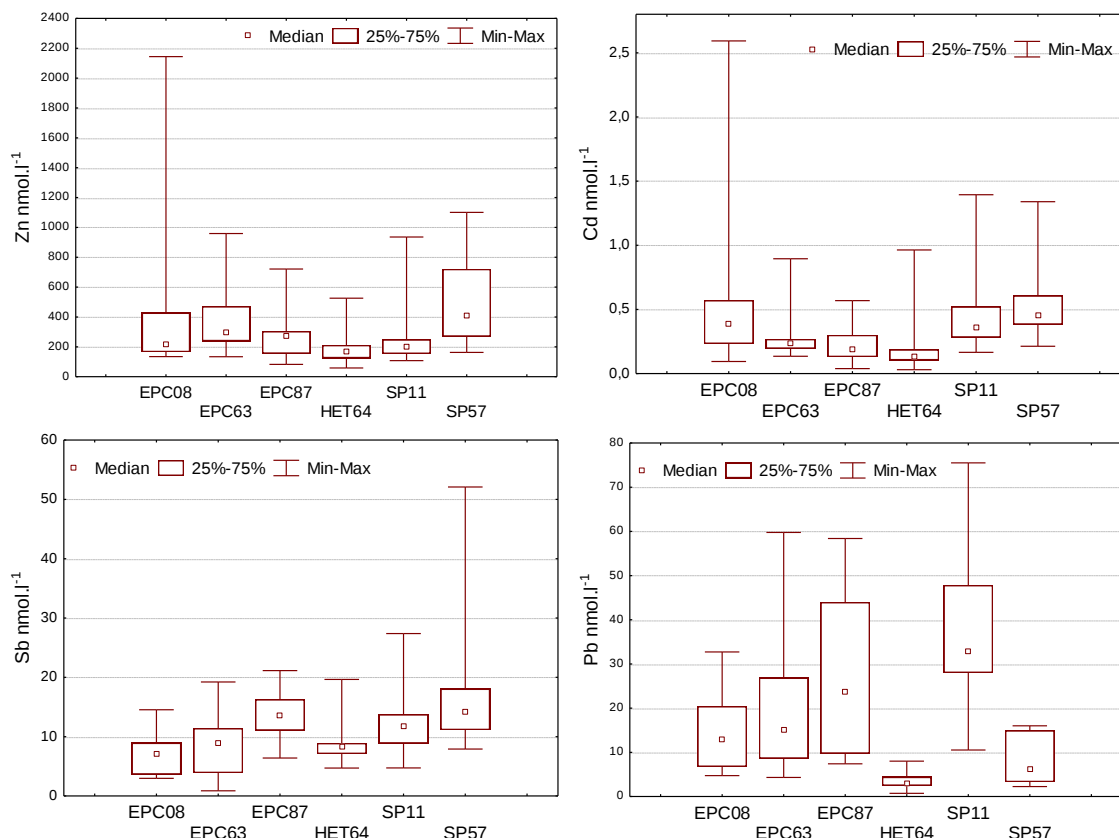


Figure 4. 16 (suite et fin). Médiane, Min/Max et quartiles des concentrations mesurées dans les pluies sous couvert des six placettes étudiées.

Les concentrations en Ni, Zn, Cd et Cu sont relativement homogènes et ne présentent pas de différences significatives entre les différentes placettes. En revanche, Al, Cr, Fe, Co, Mn et Pb présentent des valeurs de concentrations plus variables selon les placettes. La placette HET 64 présente des concentrations significativement (Kruskal-Wallis, $\alpha=0,5$) plus faibles en Fe et Pb. Des concentrations significativement plus élevées en Mn sont relevées sur SP 57, en Pb sur SP 11 et en Cr sur EPC 87.

Les relations entre éléments dans les pluiolessivats, ainsi que le fractionnement physique et la spéciation des ETM sont détaillées dans l'article publié dans *Atmospheric Environment*.

Les concentrations en ETM dans les pluiolessivats sont fortement corrélées entre elles, indépendamment des sites considérés. Notamment, la forte association de Fe, Al, Pb, Cu et Ni avec le COD (colloïdal) implique une dynamique couplée de ces éléments. Mn, Zn et Cd, présents majoritairement sous forme dissoute et moins fortement associés au COD sont également couplés.

III.2.4.2 Ruissellements de Tronc

Les compositions des Ruissellements de Tronc (RT) en ETM ne diffèrent pas fortement de celle des Précipitations Sous Couvert (PSC).

Tableau 4. 8. Concentrations moyennes et écart-types pondérés par les volumes de précipitation des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Tronc (RT) sur les placettes HET 64 et SP 11. Les concentrations sont en nmol.l⁻¹.

	HET 64		SP 11	
	PSC	RT	PSC	RT
Al	259,4 (114,7)	357,4 (254,6)	1616 (1013,5)	2606,5 (2305,3)
Mn	753 (884)	452,5 (372)	749,4 (353,9)	577,6 (344,6)
Fe	85,14 (27,7)	226,5 (281,2)	369,2 (200,99)	900,4 (550,8)
Cd	0,172 (0,202)	0,103 (0,03)	0,415 (0,259)	0,886 (1,49)
Cr	0,98 (0,51)	1,093 (0,57)	2,35 (1,65)	4,211 (2,94)
Cu	13,76 (9,51)	9,27 (4,22)	34,85 (25,11)	61,49 (51,61)
Ni	7,74 (8,69)	4,72 (1,99)	13,4 (9,07)	21,58 (13,99)
Sb	8,13 (3,89)	1,14 (0,54)	9,8 (4,87)	47,53 (121,04)
Pb	2,97 (1,37)	2,11 (1,42)	34,55 (20,08)	6,02 (3,46)
Zn	154,28 (82,2)	73,55 (49,96)	207,06 (161,6)	169,64 (94,5)

Dans le cas de la placette SP 11, les concentrations mesurées dans les RT sont en moyenne supérieures à celles des PSC, sauf pour Pb. Pour HET 64 en revanche, les concentrations dans les RT sont plus faibles ou équivalents à celles des PSC, sauf dans le cas de Al et Fe.

Une étude des corrélations a été effectuée entre les concentrations en ETM dans les PSC et RT. Peu de corrélations significatives (Spearman, $p < 0,05$) apparaissent entre les concentrations mesurées dans les pluviollessivats et celles mesurées dans les ruissellements de tronc pour un même site. Sur SP 11, seules en COD, Mg, Ca, Cr et Sb sont significativement et positivement corrélées entre les deux types de solution. Dans le cas de HET 64, les concentrations en Na, Mg, K, Ni et Zn et Cd sont corrélées. Des processus d'enrichissement communs pour les précipitations sous couvert et les ruissellements de tronc pour ces derniers éléments peuvent être envisagés, sans que le jeu de données disponible ne permette de les préciser.

III.3 Modification des flux d'éléments sous le couvert forestier

III.3.1 Interception

Les augmentations de concentrations dans les pluviollessivats sont en partie dues au processus d'interception. En effet, les volumes de précipitations sous couvert sont inférieurs à ceux mesurés hors couvert. L'interception est la fraction des précipitations qui n'atteignent pas le sol (Aussenac, 1963). Elle est constituée de la somme des flux de transpiration et d'évaporation au niveau du houppier et dépend de la température et de l'humidité de l'air et de la biomasse, et de la vitesse du vent (Viville et al., 1993; Ulrich et al., 1995). Le volume intercepté par le couvert sur les sites d'étude et durant la période de suivi représente de 20 à 50 % du volume de précipitation (Figure 4. 17).

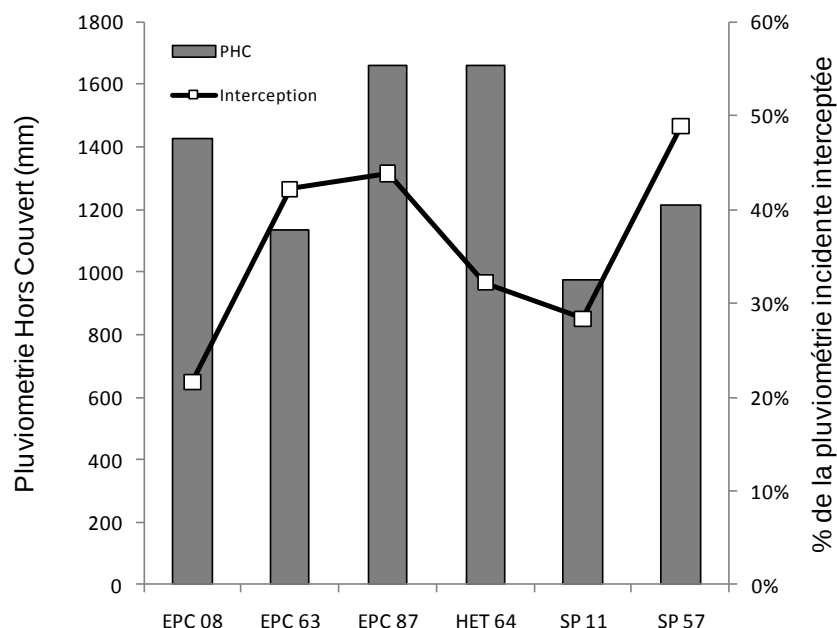


Figure 4. 17. Pluviométrie hors couvert annuelle (mm) et pourcentage du volume de précipitation n'atteignant pas le sol.

Les valeurs de pluviométrie et d'interception mesurées au cours de cette année d'étude sont comparables à celles mesurées entre 1993 et 1996 (Ulrich et al., 1998). Les pourcentages de précipitation interceptés sont stables pour les placettes étudiées depuis le début du suivi (Figure 4. 18). Il n'y a pas de données de pluie sous couvert disponibles pour SP 11 pour l'année 2001. La baisse de l'interception pour EPC 08 entre 2000 et 2002 est à relier avec l'exploitation de la placette qui a eu lieu en 2001 (passage de 614 à 408 tiges/ha).

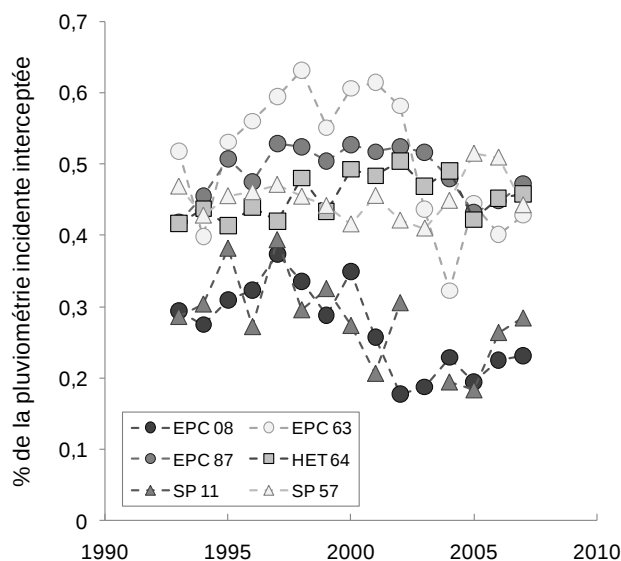


Figure 4. 18. Pourcentages de la pluviométrie incidente annuelle interceptée par le houppier pour les six sites d'étude depuis le début du suivi de CATAENAT.

La diminution de la pluviométrie incidente sous couvert induit une concentration des éléments. Afin d'étudier l'effet de la canopée sur la composition des précipitations l'influence du couvert est étudiée par comparaison des flux hors et sous couvert.

III.3.2 Flux circulant dans les ruissellements de tronc

III.3.2.1 Volumes drainés le long des troncs et implication pour la composition des ruissellements de tronc.

L'écoulement le long du tronc dépend de l'architecture du houppier et de la morphologie du tronc. Des branches orientées vers le haut et un tronc lisse augmentent le ruissellement (Ulrich et al., 1995).

Les quantités d'eau recueillies le long des troncs, ainsi que la proportion des précipitations sous couvert qu'elles représentent sont précisées dans le Tableau 4. 9. Les volumes drainés le long des troncs sur la placette de hêtre sont plus importants (15%) que sur la placette de sapin (5%). En effet, la forme du houppier du hêtre (branches orientées vers le haut), le fait qu'il perde ses feuilles, et son tronc lisse induit un ruissellement plus important que dans le cas du sapin (branches pendantes, aiguilles persistantes et tronc rugueux). La part du ruissellement peut même atteindre 30 % de la pluviométrie totale sous couvert dans le cas des hêtres (Ulrich et al., 1995).

Tableau 4. 9. Pluviométrie des Pluies Sous Couvert (PSC) et Ruissellement de Tronc (RT), et proportion des RT de la pluviométrie totale sous couvert.

	<i>RT (mm)</i>	<i>PSC (mm)</i>	<i>Proportion des RT du flux total sous couvert (%)</i>
HET 64	165,9	961,5	15
SP 11	34,5	663,9	5

Les volumes drainés le long des troncs expliquent en partie les différences de concentrations observées entre les ruissellements de tronc et les pluviollessivats. Dans le cas du hêtre, les volumes ruisselés sont importants et la vitesse de ruissellement est élevée. Ainsi, du fait du temps de contact plus faible entre les écoulements et le tronc, l'enrichissement n'est pas favorisé. Ainsi, les ruissellements de tronc sont peu chargés voire dilués par rapport aux précipitations sous couvert. La même observation peut être faite dans le cas d'un peuplement de chêne (Rodrigo et al., 2003). Dans le cas du sapin, les volumes drainés le long des troncs sont plus faibles et le temps de séjour des précipitations sur le tronc est plus important. De plus, la surface rugueuse induit une accumulation de dépôt sec plus importante. Les ruissellements de troncs se chargent en éléments et carbone le long du tronc.

III.3.2.2 Importance relative du flux drainé le long des troncs

Le Tableau 4. 10 indique pour chaque élément, la proportion du flux sous couvert représenté par les ruissellements de tronc sur les deux placettes.

Le flux constitué par les ruissellements de troncs ne représente pas (sauf dans le cas de NH_4 sur SP 11 et du COD et Fe sur HET 64) plus de 20% du flux total sous couvert. Cette proportion est inférieure à 10% pour de nombreux éléments sur les deux sites (protons, Mg, NO_3 , Mn, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb). Les ruissellements de tronc contribuent donc faiblement au flux d'éléments sous couvert. Ces valeurs sont de l'ordre de celles rapportées par Rodrigo (2003) pour des forêts de chêne avec une proportion des ruissellements de troncs de l'ordre de 5 à 10%, mais supérieures à celle de Starr (1995), qui indique que les ruissellements de tronc représentent moins de 0,5% du flux total sous couvert (forêt mixtes épicéa et feuillus).

Tableau 4. 10. Proportion (%) du flux total sous couvert représenté par les ruissellements de tronc sur les placettes HET 64 et SP 11 pour la période considérée.

	HET 64	SP 11
H ⁺	8	4
COD	23	6
Ca	8	11
Na	14	8
Mg	9	5
K	14	9
Al	16	7
Cl	13	5
SO ₄	11	4
NO ₃	8	6
NH ₄	12	24
Cr	14	8
Mn	9	4
Fe	24	10
Ni	9	7
Cu	9	8
Zn	7	4
Cd	9	9
Sb	2	17
Pb	9	1

Ainsi, Pour HET 64 et SP 11, les flux totaux sous couvert ont été calculés en incluant ruissellements de tronc.

III.3.3 Modification du flux d'acidité sous le couvert

La hausse du pH au passage du couvert et la réduction des volumes précipités induit une très forte diminution des flux de protons au passage du couvert pour tous les sites étudiés (Figure 4. 19).

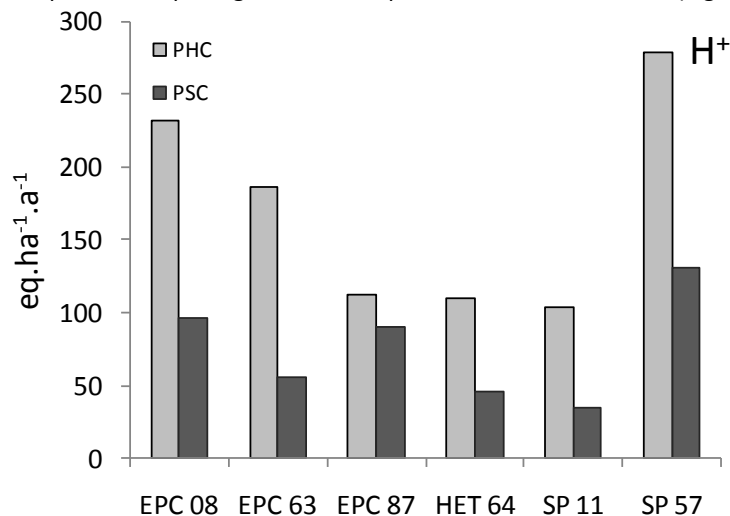


Figure 4. 19. Flux de protons annuels hors (PHC) et sous (PSC) couvert forestier pour les six placettes.

Cet effet de captation des protons avait précédemment été observé au niveau d'une chênaie (Lindberg et al., 1986) mais également sur les placettes étudiées (Ulrich et al., 1998). Ce phénomène est attribué à des phénomènes d'échange au niveau de la canopée et/ou à une neutralisation directe par dissolution de particules (Lindberg et al., 1986; Staelens et al., 2008). En revanche, un comportement inverse (augmentation du flux de protons au passage du couvert) a antérieurement été observé sur EPC 08 (Figure 4. 20). De la même manière, une étude menée à la fin des années 80 sur le bassin versant du Strengbach d'Aubure (Probst et al., 1992), observait une hausse du flux de protons sous couvert (épicéa).

La modification de la réponse de l'écosystème aux apports acidifiants (qui ont diminués depuis le début des années 80) est à mettre en relation avec la diminution des apports en éléments acidifiants (notamment SO_4) (Figure 4. 7 et Figure 4. 20). Dans le cas d'un écosystème soumis à de plus faibles apports de protons et d'agents acidifiants (HET 64), le flux de protons est diminué au passage du couvert et celui de SO_4 non modifié. Dans le cas d'un écosystème comme EPC 08 soumis à des apports acidifiants plus importants surtout jusqu'à la fin des années 90, l'accumulation de dépôts secs de SO_4 sur la canopée entraîne une acidification et une augmentation du flux de SO_4 sous couvert (Probst et al., 1992).

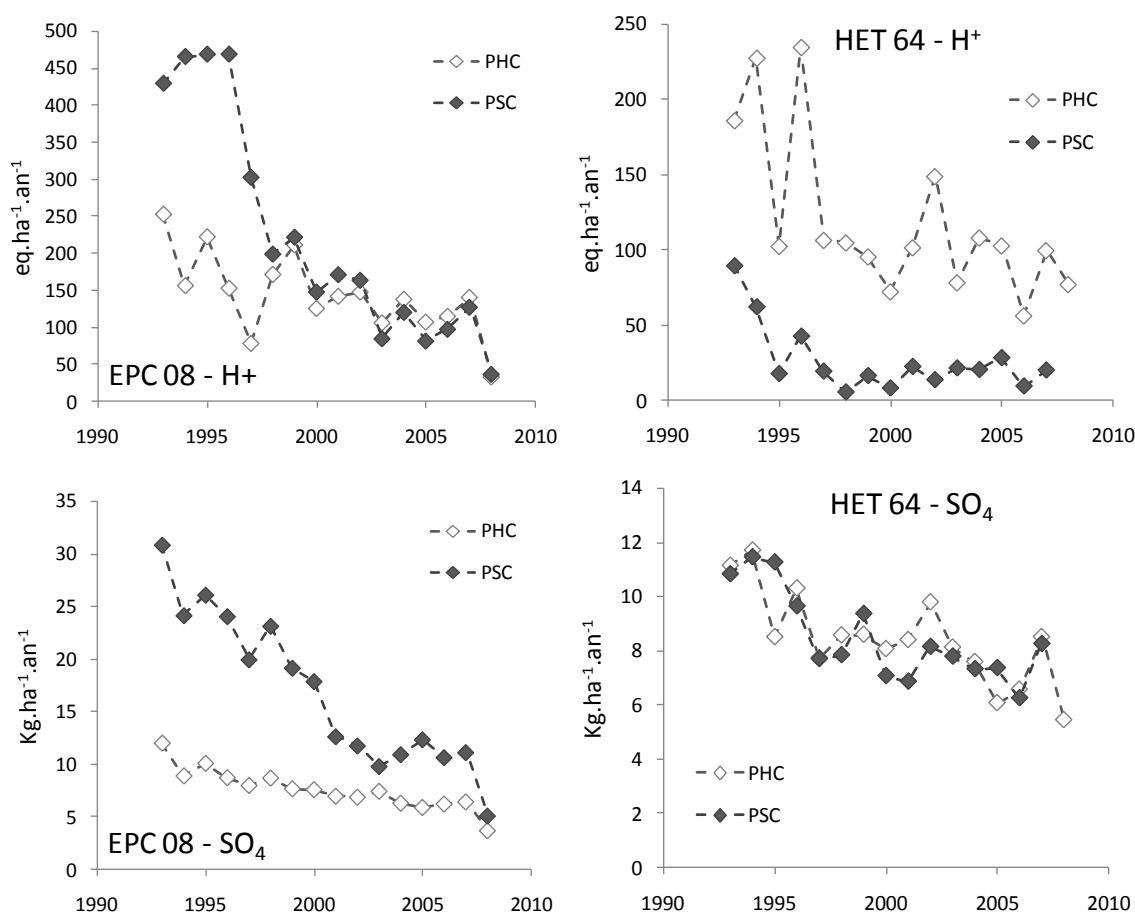


Figure 4. 20. Evolutions temporelles des flux de protons et de SO_4 hors couvert (PHC) et sous couvert (PSC) sur les placettes HET 64 et EPC 08. Données CATAENAT.

III.3.4 Flux de cations et anions majeurs sous couvert

Les ratios des flux d'éléments majeurs sous couvert sur les flux d'éléments hors couvert sont présentés sur la Figure 4. 21.

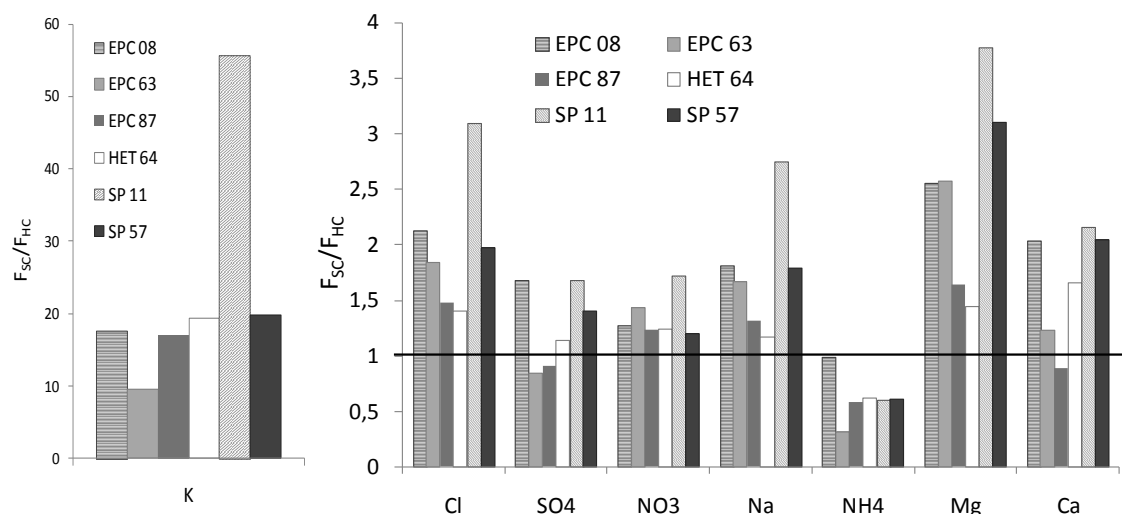


Figure 4. 21. Ratio des flux sous couvert sur les flux hors couvert mesurés au cours de l'année de suivi. La ligne horizontale indique un ratio de 1, soit pas de modification du flux d'éléments au passage du couvert.

Tous les éléments, excepté NH_4 , présentent un enrichissement au passage du couvert. L'élément le plus enrichi est K (augmentation du flux d'un facteur 8 à 50). Cl, NO_3 , Na, Mg et Ca (sauf sur EPC 87) sont également enrichis. SO_4 est enrichi uniquement au niveau des placettes EPC 08, SP 11 et SP 57.

Une diminution du flux au passage du couvert indique une adsorption directe de l'élément par le couvert. L'absorption de NH_4 au passage du couvert a été constaté (Staelens et al., 2008).

L'enrichissement sous le couvert forestier peut être dû à une source interne à l'écosystème (récriture du contenu du feuillage) ou à une source externe (accumulation puis lessivage de dépôt sec sur le feuillage). Les proportions relatives de ces processus dépendent de l'élément considéré.

Les éléments les plus fortement récrétés au niveau du couvert sont K et dans une moindre mesure Ca et Mg (Bartoli, 1986; Lindberg *et al.*, 1986; Probst et al. 1990). Des taux de recyclage de 73% pour K et 21% pour Mn ont été établis pour un peuplement d'épicéa (Malek and Astel, 2008). L'enrichissement sous couvert est ainsi dû à une source interne à l'écosystème. Le calcium est moins lessivable, son enrichissement sous couvert peut ainsi également provenir du lessivage des poussières accumulées durant les périodes sèches (Ulrich *et al.*, 1998).

NO_3 présente un enrichissement pour tous les sites. Une partie importante de cet enrichissement est due à un lessivage de particules déposées durant les périodes sèches (Lindberg *et al.*, 1986) mais du lessivage de source interne est également possible.

Cl et Na sont enrichis au passage du couvert essentiellement suite à des effets de concentrations dus à l'évaporation de vapeur d'eau contenant des sels marins. Cl peut partiellement être lessivé du couvert, alors que Na n'interagit pas avec le couvert forestier (Staelens et al., 2008).

Dans les cas de NH_4 et SO_4 , (marqueurs d'activité anthropique, notamment agricole pour NH_4 et industrielle et urbaine pour SO_4), l'enrichissement moyen est faible (1,5 en moyenne pour SO_4). Une réduction du flux est même observée dans le cas de NH_4 . Les valeurs des ratios sont la résultante de différents processus (absorption directe par le feuillage et/ou lessivage de particules (Lindberg *et al.*, 1986; Atteia et Dambrine., 1993). Pour SO_4 , l'interaction avec la canopée est faible et l'enrichissement sous couvert est essentiellement dû au lessivage de particules (Staelens et al., 2008). NH_4 interagit directement avec la canopée, entraînant le lessivage de cations basiques.

Après cette présentation des principaux résultats concernant les éléments majeurs, les résultats concernant les flux d'ETM sur les placettes étudiées seront détaillés pour les éléments traces étudiés (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn). L'effet du couvert sur d'une part, les flux d'éléments et d'autre part sur les mécanismes de contrôle des concentrations dans les pluviollessivats seront étudiés.

III.3.5 Métaux

III.3.5.1 Modification des flux de métaux sous le couvert

La modification des flux est évaluée par le ratio des flux sous couvert sur le flux hors couvert. La figure 4.19 présente les valeurs annuelles des ratios mesurés au niveau des différentes placettes. Ce ratio a été également calculé pour chaque période d'étude. Il n'apparaît pas de variation saisonnière de ce ratio. En effet, les flux hors et sous couvert sont en partie contrôlés par la pluviométrie incidente (Tableau 4. 6 et Tableau 4. 11). Les variations saisonnières sont donc liées aux régimes de précipitations (quantités, fréquences) de chaque site. L'étude ayant été menée sur une seule année, elle ne permet pas de déterminer de tendances saisonnières.

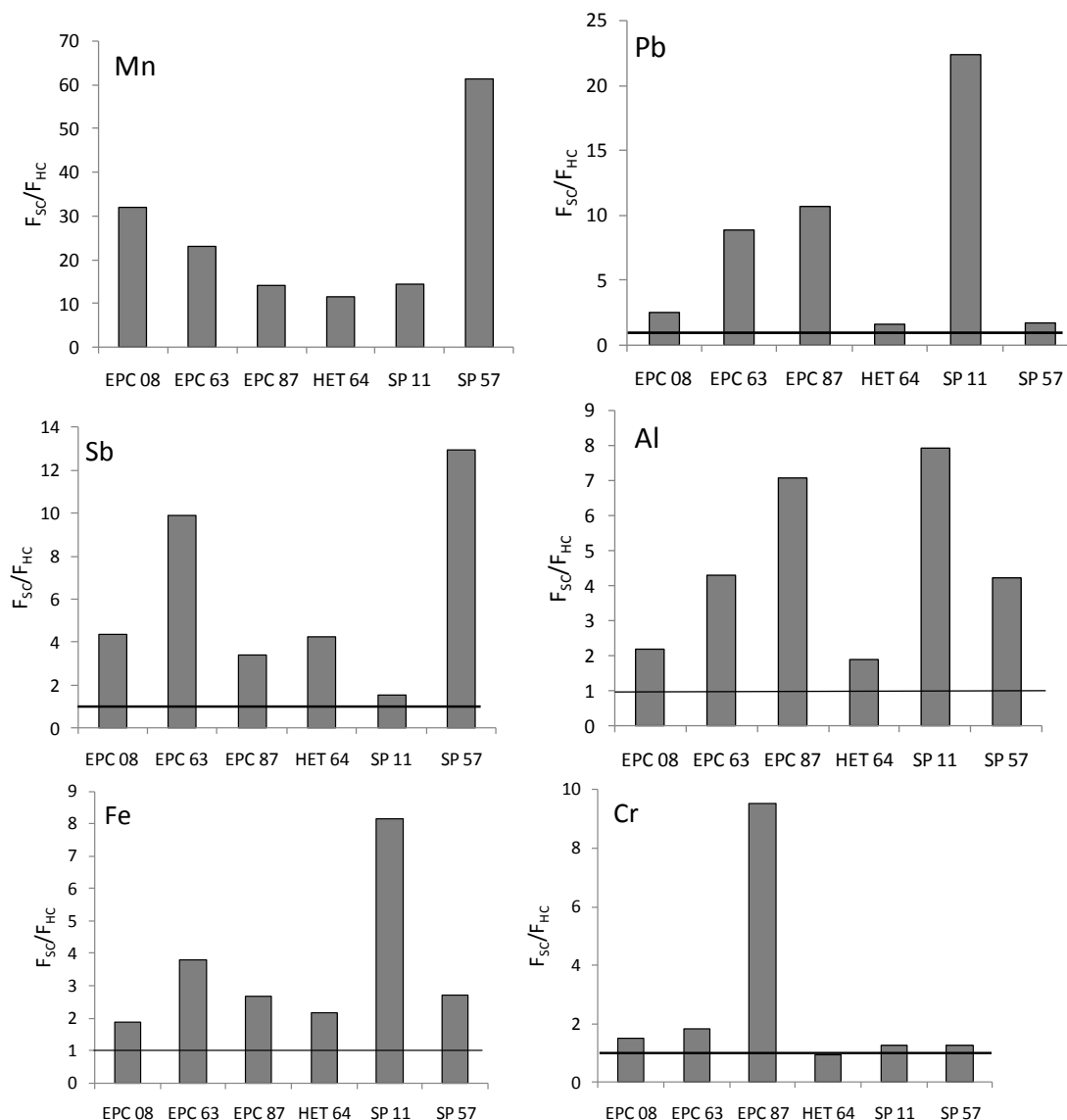


Figure 4. 22. Ratios entre le flux annuel sous couvert sur le flux annuel hors couvert mesurés sur les différentes placettes. La barre horizontale indique un ratio de 1, soit un flux non modifié par le couvert forestier.

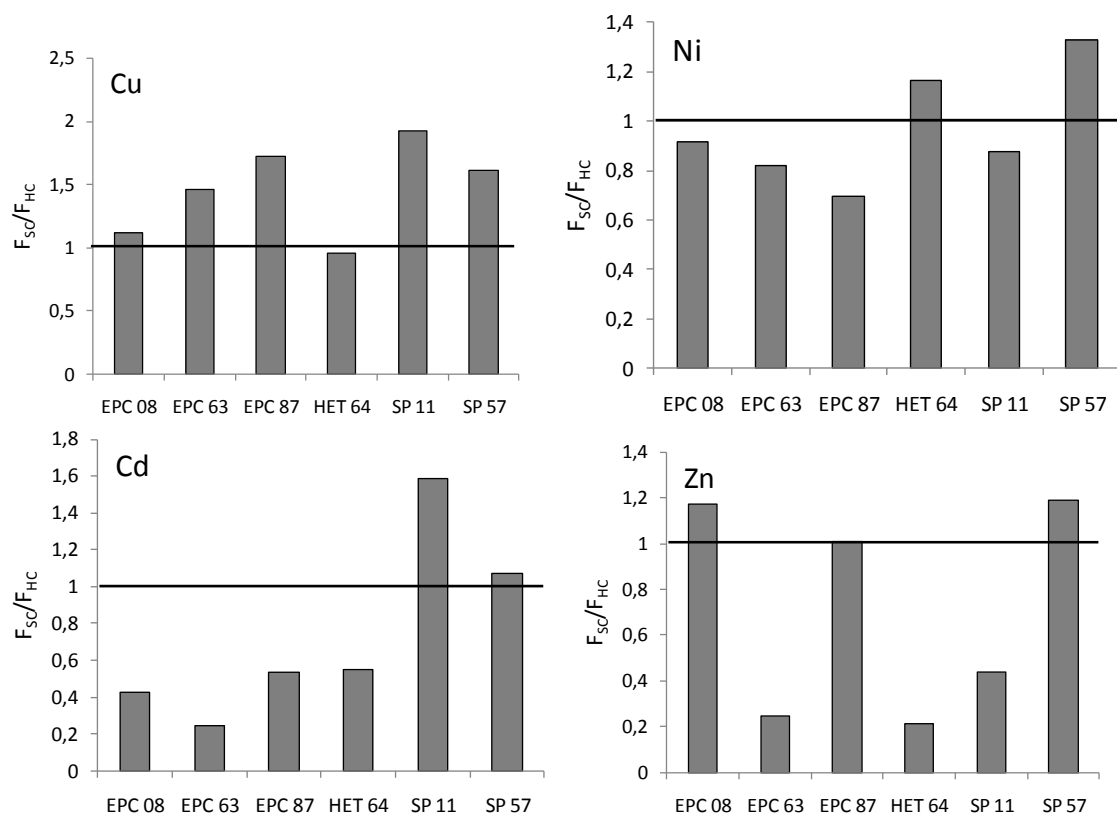


Figure 4. 23 (suite et fin). Ratios entre le flux annuel sous couvert sur le flux annuel hors couvert mesurés sur les différentes placettes. La barre horizontale indique un ratio de 1, soit un flux non modifié par le couvert forestier.

La variabilité des ratios en fonction des sites d'étude est importante. Toutefois, des comportements globaux peuvent être dégagés en fonction des éléments.

L'élément le plus enrichi au passage du couvert est **Mn**, avec une valeur moyenne du ratio de 25, toutes placettes confondues. Cette valeur cache des disparités selon les placettes, avec une valeur particulièrement forte (>60) de ce ratio mesurée sur la placette SP 57 (Figure 4. 23). Sur cette placette, des concentrations importantes de Mn ont été mesurées dans les pluvioléssivats, ainsi que dans les aiguilles. Mn est notablement disponible dans l'horizon de surface de SP 57 puisque 39% de Mn est présent sous forme échangeable, cette proportion ne dépassant pas 10% sur les autres placettes. Ainsi, comme cela a été montré par d'autres auteurs (Rodrigo et al., 2003; Avila et Rodrigo, 2004; Hou et al., 2005), l'enrichissement du manganèse sous le couvert forestier est essentiellement dû à un lessivage du contenu des aiguilles ou des feuilles.

Un autre groupe d'éléments est systématiquement enrichi sous le couvert : **Pb**, **Sb**, **Al**, **Fe** ainsi que **Cr**. Toutefois, si ces enrichissements sont supérieurs à 1 pour toutes les placettes, des contrastes apparaissent entre les placettes. Les enrichissements plus importants (à l'exception de Sb) sont observés au niveau des placettes SP 11 et EPC 87 et les plus faibles sur HET 64 et SP 57. Les processus avancés pour l'enrichissement sous couvert de ces éléments est l'accumulation de dépôt sec sur le couvert forestier (Rodrigo et al., 2003; Avila et Rodrigo, 2004; Hou et al., 2005), et la potentielle dissolution de ces particules par l'exudation de molécules organiques par le couvert (Hou et al. 2005). Lors de cette étude, la détermination du fractionnement physique de ces éléments dans les pluvioléssivats a montré leur association préférentielle avec des composés organiques colloïdaux (Voir article AE). Sb toutefois présente une spéciation particulière dans les pluvioléssivats, peu associée aux molécules organiques dissoutes. La spéciation de Cr dans les pluvioléssivats n'a pas pu être déterminée, du fait de concentrations inférieures aux limites de détection dans certaines fractions.

Les enrichissements sur la placette de **feuillus** (HET 64) sont plus faibles pour Pb, Al, Fe et Cr. Toutefois, cet écart n'est pas significatif. Le fait que les résineux accumulent plus de dépôt sec (meilleur capture du fait de la couche cireuse sur les aiguilles et même LAI tout au long de l'année), (Bergkvist et al., 1989; Neal, 2002), n'est pas clairement vérifié dans le cadre de cette étude. Toutefois, d'autres paramètres, tels que la densité du houppier, les régimes météo des sites, ainsi que les dépôts qu'ils subissent peuvent en partie masquer la différence feuillus/résineux.

Enfin, pour **Cu, Ni, Zn et Cd**, les valeurs du ratio des flux sous couvert/hors couvert sont proches de 1 ou inférieures à 1. Les valeurs des ratios sont homogènes pour Cu et Ni mais présentent des disparités plus importantes entre placettes pour Cd et Zn. Notamment, un enrichissement est relevé pour Cd sur la placette SP 11. La diminution du flux de ces éléments sous couvert forestier a été précédemment observée (Petty and Lindberg, 1990; Stachurski and Zimka, 2000; Avila and Rodrigo, 2004) et peut être attribuée à une interaction directe entre les précipitations et la canopée. Cu, Ni et Zn sont des oligoéléments et sont ainsi assimilés par la végétation. Cd n'a pas de rôle biologique connu. De plus, l'étude du fractionnement physique et de la spéciation dans les pluiolessivats montre que Cd, tout comme Ni et Zn est présent sous forme d'ion libre ou de petits complexes organiques, soit des formes chimiques labiles. L'influence du COD sur la spéciation de Cu est plus importante.

III.3.5.2 Relation avec la pluviométrie

Sous le couvert forestier, les concentrations et les flux d'éléments sont liés à la pluviométrie. Ainsi, des évolutions saisonnières propres à chaque site sont observées, en fonction de la pluviométrie globale. Les concentrations ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la pluviométrie et les flux de certains éléments à augmenter avec la pluviométrie (Figure 4. 24). L'ensemble des évolutions temporelles des concentrations et flux dans les pluiolessivats sont indiquées dans l'annexe VI.

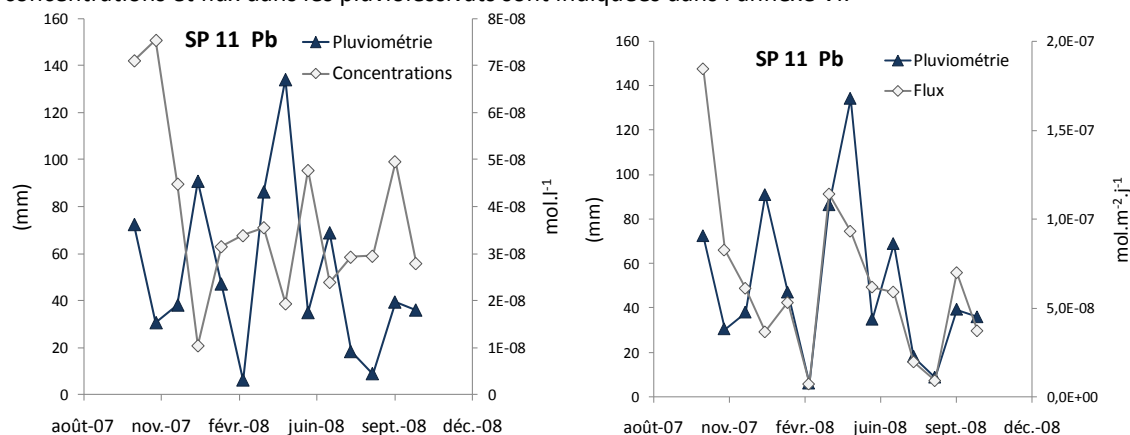


Figure 4. 24. Evolution, pour la placette SP 11 des pluviométries sous couvert, concentrations et flux en Pb.

Au niveau des placettes, le faible nombre d'observation par placette (13) ne permet pas d'aboutir à l'établissement de relations significatives. Toutefois, des corrélations significatives sont observées de manière globale (Tableau 4. 11). Des corrélations significatives négatives sont observées entre les concentrations (sauf pour H^+) dans les pluiolessivats et le volume des précipitations, indiquant un effet de dilution. Des corrélations positives significatives sont observées entre les flux de tous les éléments et le volume des précipitations. En revanche, cette relation est négative dans le cas des protons. Ceux-ci sont d'autant plus consommés au niveau du couvert forestier que les volumes drainés sont importants.

Tableau 4. 11. Coefficients de corrélation (Spearman) entre les concentrations et les flux mesurés sous couvert et la pluviométrie sous couvert. Etude établie pour toutes les placettes. Gras $p < 0,001$, souligné $p > 0,5$, italique : $p > 0,5$. $n=84$.

	<i>Concentrations</i>	<i>Flux</i>
H+	0,022	-0,583
COD	-0,420	0,631
K	-0,486	0,443
Na	-0,144	0,697
Mg	-0,503	0,633
Al	-0,395	0,454
Ca	-0,575	0,507
Cr	<u>-0,331</u>	0,472
Mn	<u>-0,351</u>	0,410
Fe	-0,358	0,631
Ni	-0,558	0,591
Cu	-0,481	0,493
Zn	-0,484	0,575
Cd	<u>-0,225</u>	0,586
Sb	-0,430	0,668
Pb	<u>-0,284</u>	0,443
Cl	<u>-0,308</u>	0,684
SO ₄	-0,480	0,721
NO ₃	-0,555	0,550
NH ₄	-0,360	0,433

Les apports atmosphériques d'ETM sur les écosystèmes forestiers interagissent avec le couvert. L'étude de la composition des pluviollessivats permet d'identifier les processus dominants ayant lieu au niveau du couvert forestier.

Afin de compléter l'étude de la composition des pluviollessivats, la composition des aiguilles de sapin a été étudiée.

IV. Localisation et dynamique des ETM dans les aiguilles de sapin

L'interaction entre les apports atmosphériques et le couvert a été étudié par la localisation des ETM dans les aiguilles de sapin. Plus précisément, et afin d'évaluer la dynamique des ETM à la surface des aiguilles, le rôle de la cuticule des aiguilles a été étudiée. La cuticule des parties aériennes de la végétation constitue une surface de captation du dépôt atmosphérique particulaire (Müller et Riederer, 2005). Ainsi, celle-ci est-elle utilisée comme bioindicateur des dépôts particuliers métalliques (Garrec et Renard, 1996). La technique d'extraction de la cuticule a été utilisée sur le site SP 11 afin de localiser dans l'aiguille (fraction interne ou cuticule) les ETM et d'évaluer ainsi leur réactivité vis-à-vis de la surface des aiguilles. Cette analyse n'a pas pu concerner Sb, du fait de trop faibles concentrations, inférieures aux limites de détection.

IV.1 Composition et rôle de la cuticule

Les parties aériennes des plantes supérieures sont recouvertes d'une couche de molécules organiques, la cuticule. Cette couche constitue à l'exception des stomates une surface continue. La matrice est

constituée de cutine, un polymère de type polyester. La cuticule contient également des cires (chaines aliphatiques mais également composés cycliques). La cuticule confère à l'aiguille des propriétés optiques et physiques particulières. En particulier, c'est une surface hydrophobe et rugueuse, ce qui favorise l'adhésion de particules (Müller et Riederer, 2005).

Une des fonctions de la cuticule est de réguler l'absorption et la perte de composés dissous par la plante, en contrôlant la diffusion des éléments entre la plante et son environnement, non pas comme une barrière absolue mais en contrôlant la cinétique de diffusion (Müller et Riederer, 2005).

Sur des branches prélevées sur la partie supérieure du houppier (4ème verticille) d'arbres de SP11, les aiguilles ont été triées par année (aiguilles de l'année, année+1 et année+2) puis les cires ont été extraites. Ainsi, il a été possible de déterminer des concentrations totales (incluant les cires) et internes des aiguilles.

Les concentrations mesurées dans les aiguilles totales et dans la fraction interne pour les trois années de pousses sont indiquées à la Figure 4. 25.

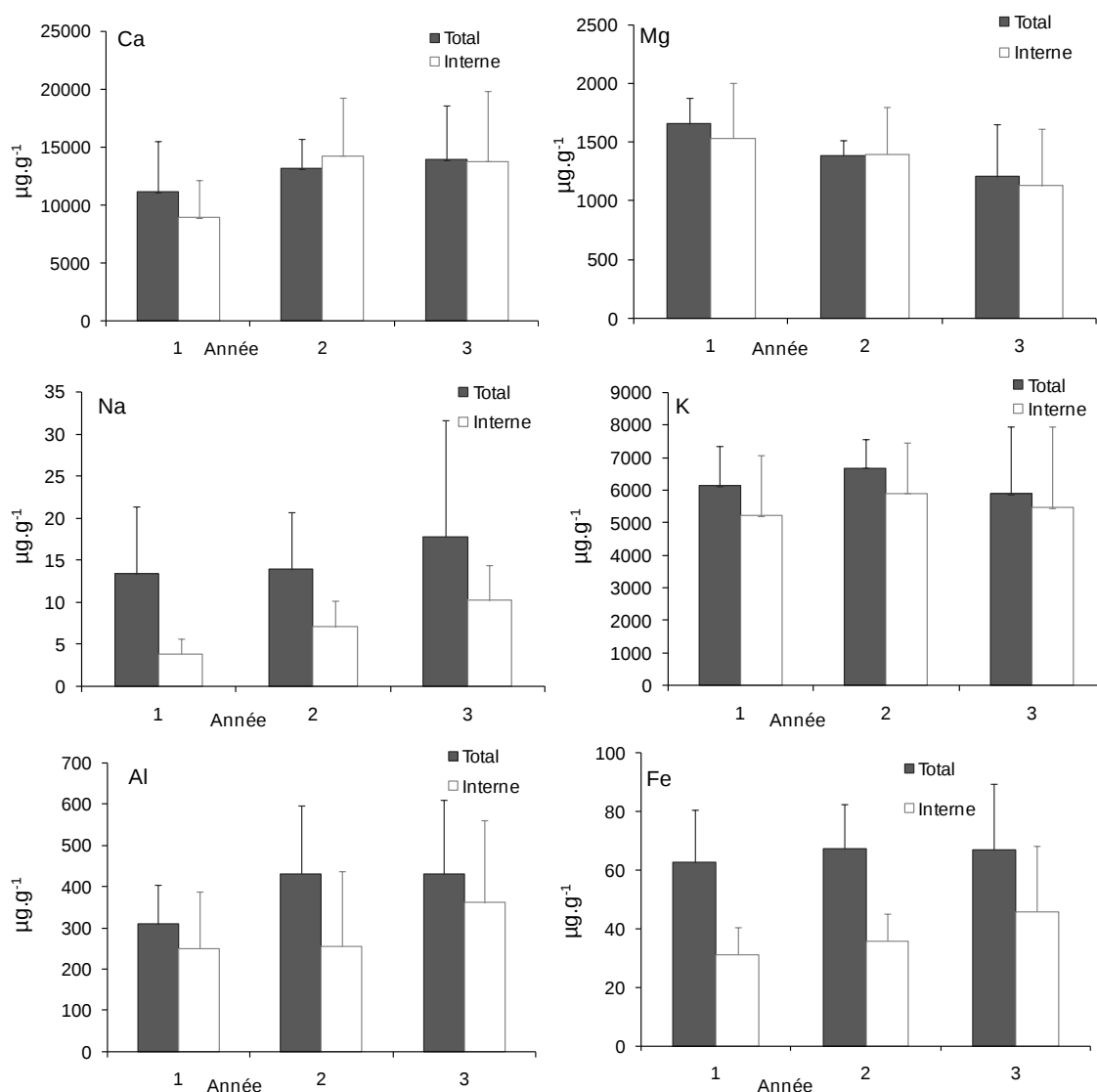


Figure 4.21. Concentrations totales et internes (moyennes et écarts types) mesurées dans les aiguilles de sapin de l'année (A1) et des années antérieures (A2 et A3). n=6 pour chaque type d'échantillon (année/compartiment).

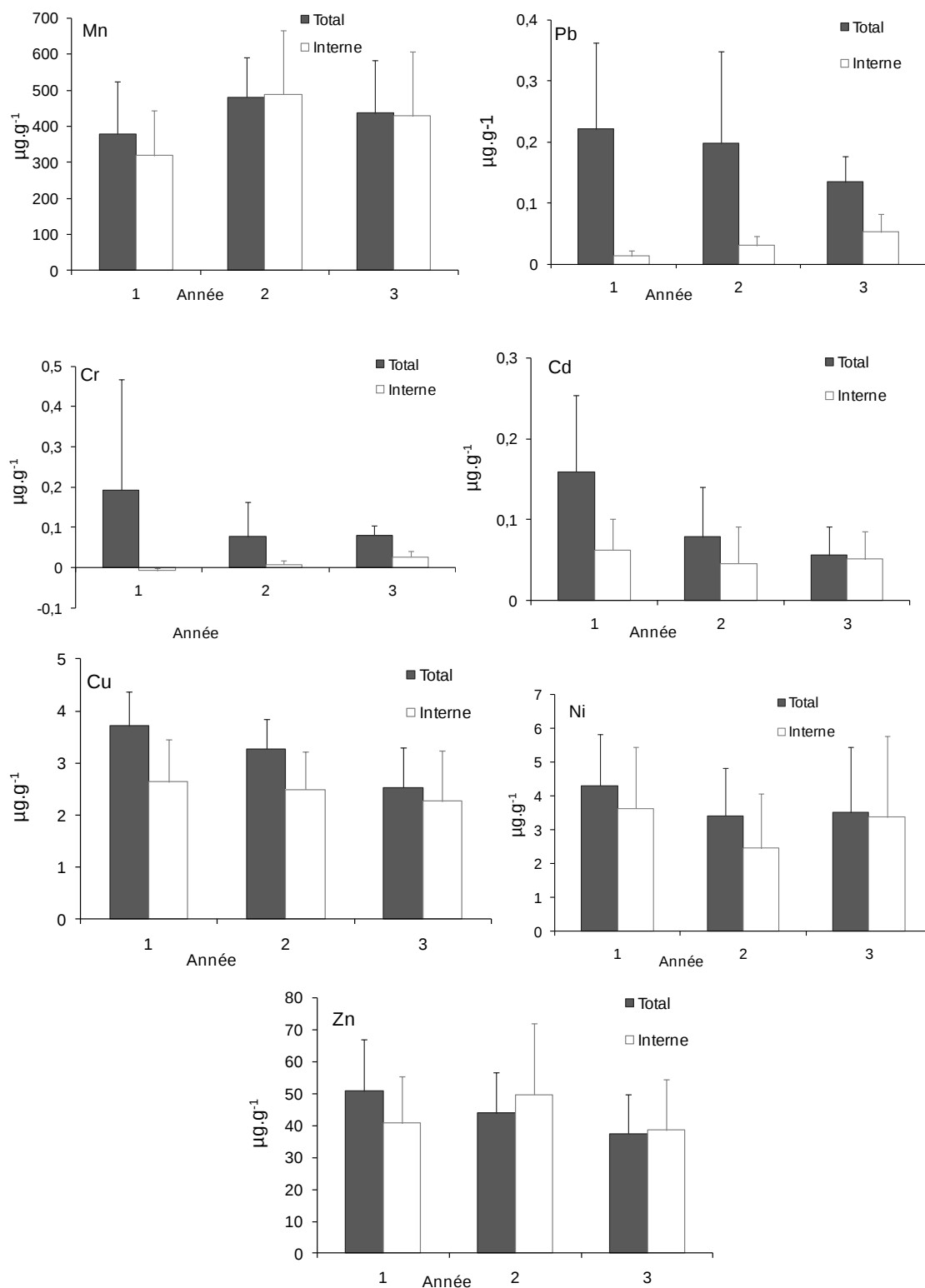


Figure 4. 25 (suite et fin). Concentrations totales et internes (moyennes et écarts types) mesurées dans les aiguilles de sapin de l'année (A1) et des années antérieures (A2 et A3). n=6 pour chaque type d'échantillon (année/compartiment).

IV.2 Composition des aiguilles en fonction de leur âge

Il n'y a pas de différences significatives entre les concentrations d'un même élément pour les trois années de pousse. Toutefois, Cd, Pb, Cr et Cu présentent une tendance à la diminution des concentrations de l'année 1 à l'année 3. Pour les nutriments, à l'exception de Ca (Ranger et al., 1997), la translocation induit classiquement le transfert des éléments des aiguilles les plus âgées vers les plus jeunes (Rautio et Huttunen, 2003; Ranger et al., 1997), celle-ci présentant ainsi des concentrations plus importantes. Toutefois, pour les éléments traces, les différences de concentration entre les aiguilles de différentes années ne sont pas systématiques et rarement significatives (Kuang et al., 2007).

IV.3 Localisation des éléments

Concernant la localisation (interne ou cuticule) des éléments dans les aiguilles de sapin, deux groupes d'éléments peuvent être distingués (Figure 4. 25), tests de Kruskal-Wallis ($\alpha < 0,05$).

- (i) d'une part Ca, Mg, K, Al, Mn, Ni et Zn qui ne présentent pas de différences significatives entre les concentrations totales et internes,
- (ii) D'autre part Na (A1), Fe, (A1 et A2), Pb, Cr, ainsi que Cu pour les années A1 et A2 et Cd pour l'année A1, qui présentent des concentrations internes significativement inférieures aux concentrations totales.

Les éléments qui ne présentent aucune différence de concentration entre les deux compartiments étudiés (Ca, Mg, K, Al, Mn, Ni et Zn) ne sont pas présents dans les cires. Cela peut indiquer un faible dépôt atmosphérique ou une diffusion rapide au sein des cires (Rautio et Huttunen, 2003). En revanche, Pb, Cr, Fe, Na et dans une moindre mesure Cu et Cd sont présents dans les cires. Une influence atmosphérique particulière plus importante doit être envisagée (Rautio et Huttunen, 2003)

IV.4 Dynamique des ETM dans les aiguilles

Les différences entre les compartiments totaux et internes des aiguilles diffèrent en fonction des années d'étude. En effet, les différences sont plus marquées pour l'année 1 et diminuent ensuite pour les années suivantes (notamment pour Cd et Pb). Les différences en fonction des années d'étude indiquent une cinétique de diffusion à travers la cire différente d'un élément à l'autre (rapide pour Zn, lente pour Pb).

Les corrélations entre éléments dans les deux compartiments (cires et compartiment interne à l'aiguille) ont été comparées afin d'étudier la mobilité des éléments entre les compartiments (Tableau 4. 12). Dans les cires, Na est significativement ($p < 0,05$) positivement corrélé à Fe, Cu et Pb. Fe est significativement corrélé à Pb et Cu. Pb, Cr et Cd sont également significativement corrélés. Ces associations sont modifiées si l'on considère le compartiment interne des aiguilles (Tableau 4. 12). Ainsi, la corrélation entre Cu et Fe est moins significative et il n'existe plus de corrélation entre Pb et Cd. Na est uniquement corrélé à Al et Pb. Ainsi, les associations observées dans les cires, qui sont le reflet des dépôts atmosphériques sont modifiées à l'intérieur des aiguilles. Par exemple, la diffusion de Fe semble favorisée par rapport à Pb, puisque la pente de la relation entre ces deux éléments est plus forte dans les cires (Figure 4. 26). Les corrélations internes reflètent la physiologie de l'arbre, ainsi, les éléments essentiels y sont significativement corrélés (Zn, Ca, Mn et Cu, Tableau 4. 12 et Figure 4. 26).

Tableau 4. 12. Matrices de corrélation (Spearman) des concentrations internes des aiguilles et de celles des cires (b). n=21. Gras : $p < 0,001$, souligné $p < 0,05$. Italique $p > 0,05$. Cr n'est pas présent dans la fraction interne des cires dans un nombre suffisant d'échantillons pour être inclus dans l'étude des corrélations.

	Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
(a)												
Na	1	-0,20	<u>0,47</u>	<i>0,05</i>	<i>0,34</i>	<i>0,31</i>	<i>0,40</i>	<i>0,00</i>	-0,07	-0,07	<i>0,03</i>	<u>0,56</u>
Mg		1	<u>0,28</u>	<u>0,45</u>	<u>0,51</u>	<u>0,66</u>	<u>0,36</u>	<u>0,58</u>	0,88	0,75	<u>0,66</u>	<i>0,10</i>
Al			1	<i>0,17</i>	<i>0,31</i>	<u>0,46</u>	<u>0,45</u>	<u>0,65</u>	<i>0,34</i>	-0,04	0,76	<i>0,28</i>
K				1	0,75	<u>0,59</u>	0,79	<i>0,25</i>	0,76	<u>0,64</u>	<i>0,23</i>	<u>0,45</u>
Ca					1	0,92	0,80	<i>0,22</i>	<i>0,66</i>	0,77	<i>0,23</i>	0,74
Mn						1	<u>0,65</u>	<i>0,26</i>	0,68	0,74	<i>0,43</i>	<u>0,61</u>
Fe							1	<i>0,35</i>	<u>0,61</u>	<i>0,42</i>	<i>0,25</i>	0,81
Ni								1	<u>0,63</u>	<i>0,24</i>	0,81	<i>0,04</i>
Cu									1	0,76	0,67	<i>0,24</i>
Zn										1	<i>0,24</i>	<i>0,27</i>
Cd											1	-0,07
Pb												1

	Na	Al	Fe	Cr	Cu	Cd	Pb
(b)							
Na	1	0,86	0,86	<u>0,50</u>	0,81	<i>0,36</i>	0,74
Al		1	<u>0,52</u>	<i>0,05</i>	<u>0,45</u>	-0,03	<u>0,55</u>
Fe			1	<i>0,19</i>	0,69	<i>0,04</i>	0,68
Cr				1	<u>0,62</u>	0,81	0,73
Cu					1	<u>0,66</u>	0,75
Cd						1	<u>0,71</u>
Pb							1

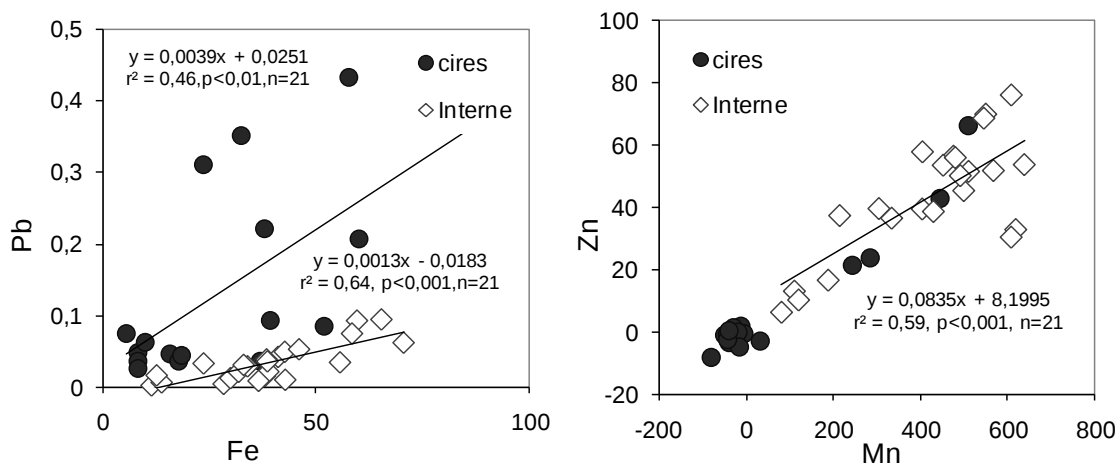


Figure 4. 26. Relations entre les concentrations mesurées dans la partie interne des aiguilles et les concentrations calculées dans les cires, pour Pb et Fe et Zn et Mn.

La composition des aiguilles de sapin est la résultante du transfert interne à l'arbre et de l'interaction des aiguilles avec les apports atmosphériques, solubles et particulaires. La cuticule des aiguilles constitue une surface cireuse qui capture efficacement les particules (Müller et Riederer, 2005). Les particules emprisonnées dans la cuticule peuvent être dissoute sous l'action des précipitations acides (Lindberg et al., 1986) et de l'exudation de substances organiques chélatantes (Hou et al., 2005; Staelens et al., 2008). L'échange entre les cellules internes à l'aiguille et l'extérieur se fait au niveau des discontinuités dans la

cuticule mais également à travers elle (Müller et Riederer, 2005 ;McFarlane et Berry, 1974). La répartition des éléments dans les aiguilles indique leur mobilité vers les cellules internes de l'aiguille.

Cette étude montre que les ETM apportés par voie atmosphérique sont assimilés de manière différente par les aiguilles. Ainsi **Zn** et **Ni**, et dans une moindre mesure, **Cu** et **Cd** traversent la cuticule et sont assimilés par la végétation. Ces éléments sont également présents dans la fraction interne des aiguilles par transfert interne à l'arbre depuis le sol.

Les cas de **Pb** et **Cr** sont différents puisqu'ils sont essentiellement localisés dans les cires (en association avec Fe). Les apports atmosphériques particuliers de ces éléments interagissent peu avec le couvert et s'accumulent dans les cires. Ils sont peu (Pb) ou pas (Cr) transloqués depuis l'intérieur de l'arbre puisque les concentrations internes sont faibles. Il a été démontré, sur la base d'analyses isotopiques, que le Plomb contenu dans les aiguilles peut provenir à 74% de l'atmosphère (Klaminder et al., 2005). Il apparaît, d'après les résultats obtenus ici que le plomb atmosphérique est essentiellement localisé dans la partie externe des aiguilles (cires) durant la première année de pousse et qu'il migre lentement au cours de la croissance de l'aiguille.

Des éléments apportés simultanément aux écosystèmes, comme Cd et Pb, positivement corrélés dans les PHC et les cires des aiguilles ont un devenir complètement différent au contact du couvert. Alors que Pb restent essentiellement stocké au niveau des cires durant les premières années de pousse de l'aiguille, Cd migre rapidement à travers la cuticule et est rapidement assimilé par la végétation.

Ces éléments de compréhension de l'interaction entre les apports atmosphériques et le couvert forestier ont été acquis dans le cas de la placette SP11. Afin d'apporter des éléments complémentaires et d'étudier ces processus pour toutes les placettes, le fractionnement physique et la spéciation des ETM dans les pluiolessivats, résultant de l'interaction entre les apports atmosphériques et le couvert a été étudié sur toutes les placettes.

V. Spéciation des métaux dans les pluiolessivats et implication pour les mécanismes au niveau de la canopée : Article Atmospheric Environment

L'article qui suit, publié dans *Atmospheric Environment* présente les compositions des précipitations hors couvert et sous couvert forestier. Hors couvert forestier, l'origine (naturelle, anthropique) des éléments est déterminée par le calcul de facteurs d'enrichissement. Alors que Al et Fe ont une origine naturelle terrigène, les autres éléments étudiés sont présents dans l'atmosphère à la suite de processus anthropiques.

La modification de la composition des précipitations par le passage du couvert est étudiée. D'abord, les changements d'associations d'éléments dans les précipitations sous couvert forestiers en comparaison des précipitations hors couvert forestier sont identifiés. Ensuite, le fractionnement physique (par étapes successives de filtration et ultrafiltration) des métaux et du carbone organique dissous entre les phases dissoutes et colloïdales est décrit. La spéciation des métaux a été calculée, par le logiciel WHAM-VI dans chaque fraction, ainsi que les associations des métaux et du carbone organique dissous.

On observe que la canopée modifie considérablement les apports atmosphériques au niveau des écosystèmes forestiers. Les associations observées entre éléments hors couvert sont modifiées. Le flux de proton est réduit, par échange ou neutralisation au niveau du couvert. Dans les pluiolessivats, la dynamique des ETM est liée à leur affinité au COD. Le carbone organique dissous colloïdal constitue la phase porteuse majoritaire pour Al, Fe, Pb et Cu. Ce carbone organique dissous complexant induit la mise en solution de particules atmosphériques accumulées sur la canopée. Cd, Zn, Mn et Ni sont présents pour moitié sous forme d'ion libre pour moitié complexés par de la matière organique dissoute. Ces formes chimiques labiles induisent une forte mobilité dans l'écosystème et une interaction directe avec la canopée.

Atmospheric Environment 2010; 44(6): 824-833.

Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall

Gandois L.^a, Tipping E.^b, Dumat C.^a, Probst A.^{a*}

^a*Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France
CNRS ; EcoLab ; F-31326 Castanet-Tolosan, France*

^b*Center for Ecology and Hydrology, Lancaster LA1 4AP, England*

***corresponding author**

Abstract

Atmospheric inputs of selected Trace Metals (TM: Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn, as well as Al, Fe and Mn) were studied on six forested sites in France. In order to evaluate canopy interaction with atmospheric inputs, TM were measured in both Open Field Bulk Deposition (BD) and Throughfall (TF). Anthropogenic contribution to BD composition is high for Zn, Cd and Sb, reflecting actual TM emissions trends. Canopy greatly influences precipitation composition, through different processes, including assimilation and leaching by canopy, complexation as well as accumulation/dissolution of dry deposition. TM and Dissolved Organic Carbon (DOC) physical fractionation between colloidal and truly dissolved phases was performed with ultrafiltration. Al, Fe, Pb and Cu are found in the colloidal fraction whereas Cd, Ni, Zn and Sb are mostly in the truly dissolved fraction. Chemical speciation predicted with WHAM-VI shows that in throughfall, Al, Fe, Pb and Cu are almost entirely complexed by DOC, whereas Ni, Cd and Zn are present in average 30% in the free metal ion form. TM present in labile forms (Cd, Ni, Zn) interact with the canopy, are cycled in the ecosystem, and their concentration is either slightly increased or even decreased in throughfall. Sb, Pb and Cu concentration are increased through canopy, as a consequence of dry deposition accumulation.

Key Words: Trace Metal, Throughfall, Speciation, WHAM-VI, Ultrafiltration, DOC

Introduction

Atmosphere plays a key role in global metal cycles as it receives inputs from many sources and leads to metal dispersion at the Earth scale (Rauch and Pacyna, 2009). Trace Metal (TM: Cd, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn) spreading in the atmosphere is induced by natural processes (Nriagu, 1989), as well as anthropogenic activity (Pacyna and Pacyna, 2001). They can be conveyed to long distances (Steinnes and Friedland, 2005) and impact remote ecosystems (Shotyk et al., 1996). Forest ecosystems are particularly sensitive to atmospheric inputs since forest canopy has a large interaction surface with the atmosphere (Leaf Area Index, LAI = 3 to 10 m².m⁻², Ulrich et al., 1995). Interactions between canopy and TM atmospheric inputs include accumulation of dry deposition, direct assimilation or release of elements by canopy (Lovett and Lindberg, 1984; Balestrini et al., 2007). Throughfall (TF) chemical composition thus results from all processes occurring in the phyllosphere. In order to study canopy influence on atmospheric inputs, a study of open field Bulk Deposition (BD) and TF is usually performed (Lindberg et al., 1986; Probst et al., 1992; Balestrini et al., 1998; Neal, 2002; Rodrigo et al., 2003; Hou et al., 2005b). TM dynamics in throughfall has also been considered in a few studies (Petty and Lindberg, 1990; Nieminen et al. 1999; Rodrigo et al., 2003; Hou et al., 2005b; Itoh et al., 2006). A high influence of forest canopy is generally observed with element specific dynamics since they are not all enriched through forest cover. Indeed, TM environmental pathways, availability and transport or immobilization in the ecosystem compartments,

are directly linked to their speciation (Cheng et al., 1994) and to their potential role for the biosphere. While some of the studied trace elements are micronutrients (Zn, Cu, Ni), others (Cd, Sb, Pb) have no known biological role (Peralta-Videa et al., 2009). Only few studies (Hou et al., 2005a; Casartelli et al., 2006) have dealt with TM speciation in throughfall, although it provides useful information on canopy processes. Complexing capacity of DOC to Cu and some other TM (Bi, Sn, Ag) was proved, highlighting the conveying role of DOC for some metals below canopy. However, no study of throughfall speciation (including modeling and physical partitioning approaches) in temperate climate forest ecosystems has already been performed for the elements we propose to study (Cd, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn).

The objectives of the study are to:

- (i) determine TM concentrations in open field Bulk Deposition and Throughfall in six French forest sites,
- (ii) determine TM and DOC physical fractionation between colloidal and truly dissolved phase in throughfall,
- (iii) model TM speciation in all physical fractions,
- (iv) evaluate the main processes controlling metal behavior after interaction with forest canopy.

Material and methods

Studied sites

The study sites (Table 1, Figure 1) belong to the French RENECOFOR network (Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers, i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystem, Ulrich et al. 1995), managed by the ONF (Office National des Forêts, i.e. National Forest Board). These sites are part of the European network ICP Forest (level III). They have been chosen because they are representative of a large variety of French forest ecosystems: four main types of soils (podzol, andosol, cambisol and luvisol) and three vegetation types (spruce, *Picea abies* L.; beech, *Fagus sylvatica* L. Karst; and silver fir, *Abies Alba* Mill.), all being rather frequently found. The climate is temperate oceanic.

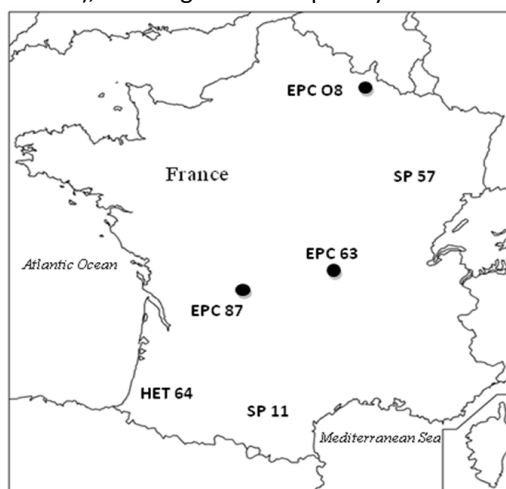


Figure 1: Location and forest cover types of studied sites.

Table 1: Location, soil type, vegetation cover, average precipitation amount of the six studied sites
 *(Croise et al., 2002)

Site	Location	Soil type	Vegetation. Cover (planting age)	Mean annual Precipitation (93-99)*
EPC 08	Ardennes	Cambic podzol	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (50 years)	1389
EPC 63	Puy de Domes	Mollic andosol	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (45 years)	1153
EPC 87	Haute-Vienne	Cambic podzol	<i>Picea abies</i> (L.) Karst (45 years)	1569
HET 64	Pyrénées Atlantiques	Eutric cambisol	<i>Fagus sylvatica</i> L. (80 years)	1378
SP 11	Aude	Stagnic luvisol	<i>Albies Alba</i> (100 years)	1139
SP 57	Vosges	Dystric cambisol	<i>Albies Alba</i> (100 years)	1349

Sampling procedure and sample treatment

Sampling

For all studied sites, Open Field Precipitation (OFP) and Throughfall (TF) were collected weekly during one year (from September 2007 to October 2008). Sampling procedure is based on the ICP (<http://www.icp-forests.org/>) protocol, currently applied on these sites. A total of 672 samples were collected. OFP was collected in a clearing located next to the forest sites using a 20 cm diameter high density polyethylene (HDPE) funnel linked to a 2 l polypropylene (PP) bottle. The funnel was changed every four weeks. TF was collected using three HDPE gutters connected to a 20 l HDPE drum.

All equipments used to collect and store samples were thoroughly rinsed with 1N HCl and ultra pure MilliQ water. Immediately after sampling, samples were sent to the laboratory in refrigerated tanks and stored in a cold room (4°C) before being analyzed within a few days.

Chemical analysis

After pH and conductivity measurements, all samples were filtered through a 0.22 µm nitrocellulose filter. Major elements were analyzed on four week volume- weighted composite samples by the ICP-chartered laboratory. Trace Metal analyses were also performed on four week amount-averaged samples. Samples were acidified (2%) with ultrapure HNO₃ prior to ICP-MS (7500 ce, Agilent Technologies) analysis and kept in cold (4°C) chamber. ¹¹⁵In was used as an internal standard. SLRS-4 (River water certified for trace elements) was used as a reference material on every run and accuracy (recovery>95%) was checked. Determination limits were < 0.5 µg.l⁻¹ for Fe and Al, <0.05 µg.l⁻¹ for Mn, Ni, Cu and Zn and < 0.005 µg.l⁻¹ for Cd, Zn and Pb. Dissolved Organic Carbon (DOC) analyses were performed on HCl (ultrapure, 11M) acidified samples kept in glass bottles with a Shimatzu apparatus. Quantification limit was 0.7mgC.l⁻¹. SUVA₂₅₄ (Specific UV Absorbance at 254 nm) was determined on the same samples with a UV spectrophotometer (Secoman UVi-lightXT5). The Specific UV Absorbance (SUVA, l.mg⁻¹ m⁻¹) was calculated as follows using the approach of Weishaar et al. (2003):

$$SUVA = \frac{A^{254} \cdot 1000}{b \cdot [DOC]} \text{ (l.mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{)}$$

Where, A²⁵⁴ is the sample absorbance at 254 nm (non dimensional), b is the thickness of the measurement tank (m) and DOC is in mg.l⁻¹. The specific UV-absorbance is used as an estimate of the aromaticity of DOM (Weishaar et al., 2003).

Physical fractionation

In order to isolate the colloidal fraction (1µm - 1nm, (IUPAC)) in throughfall, two filtration steps (1.2 and 0.2µm), followed by one step of ultrafiltration (3000 Da) were performed during one month (September 2008). Filtration steps (1.2 and 0.2µm) were performed as routine filtration with surfactant free nitrocellulose filters, previously rinsed with MilliQ water and a small amount of the sample, which was

discarded. Ultrafiltration step (3000 Da) was performed with 15 ml Millipore ultrafiltration devices using a Beckman Aventi J26 XPI centrifuge with swinging bucket at 3000g for 20 min. To avoid TM and DOC contamination of the samples, each ultrafiltration device was rinsed with HCl 1M and MQ water three times before use. Similarly to the samples, the same ultrafiltration procedure was done with MilliQ water and showed no evidence of contamination. No TM adsorption on these ultrafiltration devices was evidenced (Pourret et al., 2007).

This protocol allowed to isolate three fractions: a Coarse Colloidal (CC) one, comprised between 0.22 and 1.2 μm , a Fine Colloidal (FC) one, comprised between 3kDa and 0.22 μm and a Truly Dissolved (TD) fraction, under 3 kDa.

Speciation simulation using WHAM-VI

WHAM-VI (Tipping, 1998) was used to evaluate chemical speciation of metals in throughfall. Input data were pH, concentrations of major cations (Ca, Na, K, Mg), and trace elements (Cr, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn), major acid anions concentrations (Cl, SO_4 and NO_3). Speciation simulations showed that less than 1% Fe and Al hydroxides were detected in throughfall. Total measured concentrations of Fe and Al were thus used as input values. Measured DOC in TF was considered, as in previous studies (E. Tipping et al. 2003b) Pampura et al., 2007) to be constituted by 65% of “active” fulvic acids with respect to cation binding. WHAM-VI was developed for natural freshwater and soil solution. We assume that throughfall DOM has the same binding properties to cations as soil solution or fresh water fulvic acids. In fact, it was observed on RENECOFOR sites that DOM acid-base properties were similar in soil solution and throughfall (Fillion-Guigues, et al., 1999). Moreover, DOC in TF can contribute to 30% of the DOC fluxes in forest soil solution and contains similar organic molecules like phenolics and carboxylic acids (Hou et al, 2005b).

Results are based on two data sets: (i) samples from the annual survey (14 samples for each sites representing the volume weighted average of four week sampling), for a total of 84 samples for both OFP and TF. (ii) A limited number of samples used for physical partitioning (Coarse Colloidal: CC, Fine Colloidal: FC and Truly Dissolved: TD after ultrafiltration). Data from 3 to 5 replicates on each site are obtained with a total of 24 samples.

Results

TM concentrations in bulk open field precipitation and throughfall

Summary information on rainfall amount, as well as pH, DOC, major (Al, Mn and Fe) and trace elements concentrations are presented in Table 2.

Rainfall amount was modified through the canopy (Viville et al., 1993). Interception represented 20 to 50 % of the rainfall amount for the studied sites, which corresponds to the average value for temperate French forests (Ulrich et al., 1995). BD was slightly acidic (mean pH is 4.3 ± 0.5) and through the canopy, mean precipitation pH slightly increased (mean pH is 5.6 ± 0.6). Thus, a net decrease in proton fluxes was observed in all studied sites (as indicated by the R ratio in Table 2).

Since concentrations were very low (usually below 1 mg.l^{-1}), DOC concentration in BD was not systematically measured. DOC concentration was greatly increased in throughfall. No significant difference (Kruskall Wallis test, $\alpha = 0.05$) between DOC concentration according to tree species was noticed, except for the beech site, where DOC concentration was significantly lower than for coniferous sites.

TM concentrations were similar to measurements from rural areas (Galloway et al., 1982; Hou et al., 2005b). Concentration variability was high for a single site, thus only few significant differences between the different sites were observed (Kruskall –Wallis test, $\alpha = 0.05$). Concentrations for Pb in EPC 08 and Zn in HET 64 were significantly higher than in other sites. Environmental regional characteristics including climatic and atmospheric pollution background can explain these differences.

Table 2. Mean rainfall amount and volume-weighted mean and standard deviation (in brackets) of pH, DOC and TM concentrations measured in open field Bulk Deposition (BD) and Throughfall (TF) on the six studied sites (n=14 for BD and TF) and for all studied sites (n=84 for BD and TF). $R (F_{TF}/F_{DB})$ represents the ratio of TF and BD fluxes.

			EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57	All sites
Rainfall amount	BD	mm	1425	1133	1654	1659	972	1212	-
	TF		1090	655	929	959	662	620	-
pH	BD	--	5.18 (0.51)	5.7 (0.41)	5.27 (0.51)	5.18 (0.6)	5.34 (0.61)	4.9 (0.37)	4.34 (0.47)
	TF	--	5.26 (0.48)	5.4 (0.53)	5.46 (0.43)	5.68 (0.43)	5.8 (0.35)	4.95 (0.79)	5.58 (0.57)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$		0.42	0.30	0.80	0.42	0.33	0.47	0.4
DOC	TF	mg.l ⁻¹	6.88 (3.74)	10.27 (4.45)	9.55 (4.4)	2.52 (2.42)	13.48 (7.04)	9.29 (5.25)	8.29 (5.18)
Al	BD	μmol.l ⁻¹	245.7 (219.3)	169.4 (513.8)	115.8 (72.5)	97.4 (122.3)	150.6 (114.2)	124 (97.4)	142 (157)
	TF		699.5 (612.6)	1263.7 (613.6)	1457.1 (1039.1)	259.3 (114.7)	1615.9 (1013.5)	1019.7 (622.5)	1029 (478)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	2.2	4.3	7.1	1.9	7.9	4.2	4.3
Mn	BD	μmol.l ⁻¹	58.3 (32.7)	38 (62.8)	36.2 (19.3)	41.6 (66.1)	36.9 (30.8)	50.4 (45.1)	43.6 (27.6)
	TF		2441.4 (1533.7)	1522.7 (1307.5)	916.9 (568.6)	752.9 (883.9)	749.3 (353.9)	6050 (2493.6)	1946.2 (1336.6)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	32.0	23.1	14.2	11.5	14.3	61.3	27.1
Fe	BD	μmol.l ⁻¹	74.7 (67.4)	43.1 (141.9)	36.4 (20.7)	33.1 (53.3)	34.7 (31.5)	37.3 (44)	42.7 (44.3)
	TF		183 (110.1)	282.9 (139.6)	173.6 (121.2)	85.1 (27.6)	369.2 (200.9)	197.9 (92.9)	206.9 (71.9)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	1.9	3.8	2.7	2.2	8.2	2.7	2.9
Cd	BD	nmol.l ⁻¹	0.798 (1.258)	0.543 (1.044)	0.164 (0.064)	0.198 (0.136)	0.197 (0.163)	0.246 (0.266)	0.352 (0.348)
	TF		0.442 (0.459)	0.228 (0.081)	0.155 (0.119)	0.171 (0.202)	0.415 (0.258)	0.515 (0.225)	0.314 (0.0186)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	0.4	0.2	0.5	0.6	1.6	1.1	0.5
Cu	BD	nmol.l ⁻¹	13.12 (8.09)	10.72 (7.2)	10.43 (4.8)	9.27 (15.48)	13.47 (13.71)	7.25 (5.72)	10.33 (5.90)
	TF		19.22 (14.17)	27.12 (11.68)	32.13 (20.19)	13.75 (9.51)	34.84 (25.1)	22.95 (14.57)	24.46 (10.29)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	1.1	1.5	1.7	1.0	1.9	1.6	1.4
Ni	BD	nmol.l ⁻¹	8.28 (5.14)	5.76 (12.22)	5.62 (2.08)	4.23 (2.84)	11.25 (14.53)	4.51 (3.17)	6.25 (5.23)
	TF		9.92 (8.96)	8.21 (3.45)	6.99 (4.07)	7.73 (8.69)	13.39 (9.06)	11.71 (5.48)	9.46 (4.05)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	0.9	0.8	0.7	1.2	0.9	1.3	0.9
Pb	BD	nmol.l ⁻¹	3.85 (2.84)	1.00 (0.86)	1.00 (0.63)	1.2 (1.21)	1.06 (0.72)	2.04 (3.21)	1.70 (1.05)
	TF		12.84 (9.32)	15.49 (10.58)	18.99 (16.3)	2.96 (1.36)	34.55 (20.07)	6.94 (5.42)	15.26 (8.59)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	2.6	8.9	10.7	1.6	22.3	1.7	5.4
Sb	BD	nmol.l ⁻¹	1.05 (0.65)	0.44 (0.19)	2.07 (4.02)	1.13 (2.45)	5.31 (12.06)	0.57 (1.06)	0.15 (0.22)
	TF		5.99 (3.08)	7.46 (4.82)	12.61 (4.72)	8.13 (3.88)	9.80 (4.87)	14.53 (9.19)	9.50 (3.57)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$		4.4	9.9	3.4	4.3	1.5	12.9	3.8
Zn	BD	nmol.l ⁻¹	194.9 (127.3)	628.6 (862.4)	120.8 (77.9)	450.9 (566.1)	336.1 (409.9)	217.5 (248.9)	310.8 (292.7)
	TF		298.9 (396.4)	270.2 (142.7)	217.2 (138.8)	154.2 (82.1)	207 (161.6)	507.1 (275.2)	265.4 (161.3)
	$R (F_{TF}/F_{DB})$	--	1.2	0.2	1.0	0.2	0.4	1.2	0.5

In TF, no significant differences in concentrations between sites were observed (Kruskall - Wallis test, $\alpha=0.05$), except for Al, Fe and Pb, which were significantly less concentrated on HET 64. Elemental concentrations were generally higher in TF than in BD. However, concentration modifications through canopy were element specific. As rainfall amount was reduced through canopy, modifications induced by canopy were investigated by flux ratios (R , Table 2) rather than concentration ratios. Some differences appeared between sites. Mn fluxes were the most increased through forest canopy (always more than 10 times). Al, Pb, Fe and Sb fluxes were also greatly influenced by the canopy, with average fluxes increase from 2.9 for Fe to 5.4 for Pb. For, Cd, Cu, Ni and Zn, depending on sites, concentrations were slightly increased or even decreased through the canopy. Even if a similar behavior for each element can be identified, differences between sites can be important. For example, the flux increase through the canopy is particularly high on SP 11 site for Fe ($R=8.2$) and Pb ($R=22.3$) and on SP 57 for Sb ($R=12.9$) (see Table 2). A lower flux increase is noticed for Al, Cu and Pb on HET 64 site. However, the influence of tree species

could not be highlighted from these measurements. Numerous factors, including tree species and therefore canopy structure, tree density in the plot as well as local meteorology can explain these differences between sites.

Crustal enrichment factor for studied elements

The crustal Enrichment Factor (EF_c) (Duce et al., 1975) of an element in precipitation (BD) is the ratio of the concentration of this element to the concentration of a reference element (Al), to the same ratio in the Upper Continental Crust (UCC; McLennan, 2001). The aim is to discriminate natural and anthropogenic sources in precipitation. It is defined as:

$$EF_c = \frac{(X / Al)_{OFP}}{(X / Al)_{UCC}}$$

The results are given in figure 2 for the six studied sites. No significant differences were observed for EF_c between studied sites. For Fe, EF_c was close to 1, indicating a crustal origin for this element, with no anthropogenic input. For the other elements (except Al which is the reference), EF_c was always higher than a factor of 10. In BD, due to local variation in crustal composition, a limit of 10 rather than 1 is preferred (Poissant et al., 1994) to consider a significant anthropogenic enrichment. A limit of 100 (Steinnes and Friedland, 2005) or 500 (Poissant et al., 1994) is chosen to discriminate moderate and high enrichments. With those references, a moderate to high enrichment is considered for Mn, Pb, Ni and Cu and a very high enrichment for Cd, Zn and Sb, indicating a strong anthropogenic influence.

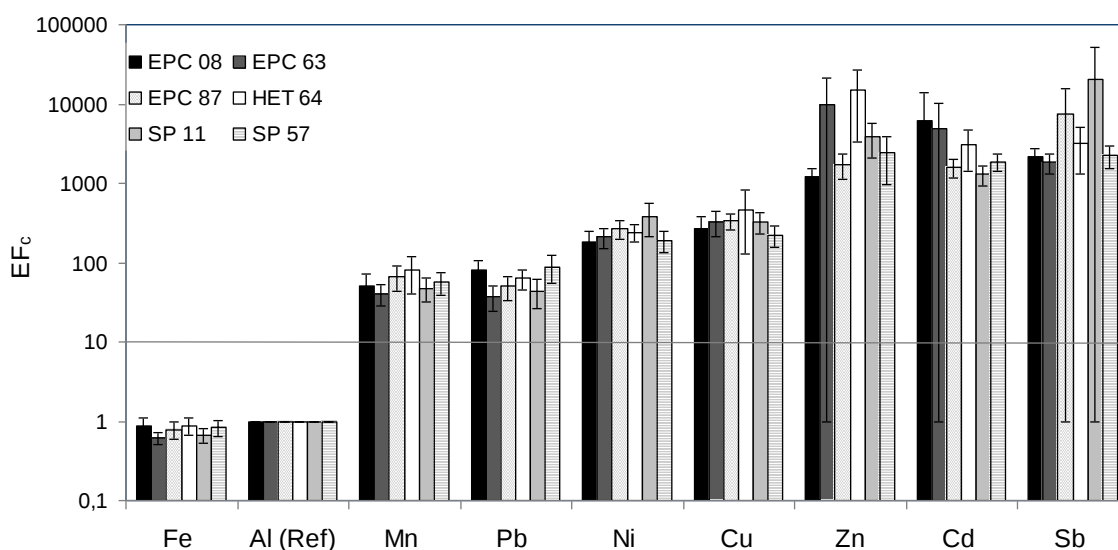


Figure 2. Enrichment Factor (EF_c) in Open Field Precipitation for the considered elements for the different studied sites. Al is taken as a reference.

Correlation analysis

Principal components analysis was performed on element concentrations in BD and TF (Fig. 3a, b and Table 3). Samples from all sites were included. The variables included in the analysis were TM (Cd, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn), rainfall amount and pH in BD and TF. Two analyses were performed for TF, without and with DOC concentrations (the latter only shown in Figure 3b). Both analyses yield similar results.

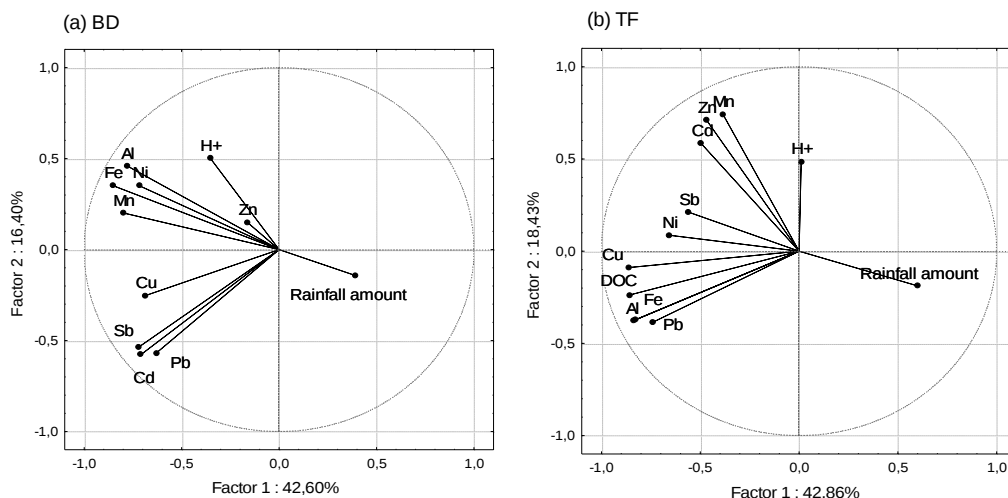


Figure 3. PCA of elemental concentrations in OFP and TF samples. (a) OFP, (b) TF

Table 3: PCA of studied elements concentrations in BD and TF. Variable contribution to the first three factors (F1, F2, F3).

	OFP			TF		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Factor contribution (%)	43	16	12	43	18	9
Rainfall Amount	0,392	-0,142	-0,418	0,602	-0,189	-0,254
H ⁺	-0,353	0,503	-0,375	0,011	0,485	0,208
DOC	--	--	--	-0,859	-0,238	0,104
Al	-0,780	0,460	-0,200	-0,837	-0,376	0,116
Mn	-0,797	0,201	-0,095	-0,384	0,740	0,224
Fe	-0,854	0,352	-0,216	-0,830	-0,373	-0,011
Ni	-0,717	0,351	0,306	-0,659	0,087	0,158
Cu	-0,689	-0,254	0,410	-0,862	-0,089	-0,201
Zn	-0,164	0,151	0,737	-0,469	0,712	-0,306
Cd	-0,709	-0,577	0,012	-0,495	0,584	-0,533
Sb	-0,720	-0,536	-0,112	-0,560	0,212	0,554
Pb	-0,631	-0,570	-0,262	-0,741	-0,386	-0,335

Bulk deposition

In BD, most of the elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Al, Fe, Mn,) contributed to factor 1 (43 % of the data variance) and presented a similar behavior with a negative correlation with rainfall amount (Fig. 3a, Table 3). Groups of elements presented different associations with factor 2. Al, Fe, Mn and Ni were positively linked to each other, whereas Cd, Pb, Sb and to a lesser extent Cu form another group negatively correlated with the second factor (Figure 3a). Zn was less significantly related to other elements and was

well related to factor 3 (Table 3). These associations indicate similar sources, and/or geographic origins, and/or chemical affinity in the atmosphere (Poissant et al., 1994).

Throughfall

In throughfall, correlations between elements were modified with respect to OFP (Figure 3a and b): associated elements in BD are split and other groups were formed. Rainfall amount was a significant variable, which was negatively correlated to the element concentrations. Rainfall amount, DOC, Al, Fe, Cu, Ni and Pb contributed to factor 1 (43% of the variance). Mn, Zn and to a lesser extent Cd and H⁺ were related to factor 2. Al, Fe, Cu and Pb were related to each other and to DOC, whereas Cd, Zn and Mn constituted another group. Ni and Sb were not closely related to other elements, and were located in-between.

Throughfall chemistry

Physical fractionation of DOC

Physical fractionation of DOC in throughfall was similar for the three studied forest cover types (Figure 4a). DOC was composed by about 50% of fine colloidal molecules and 50 % of low molecular weight (< 3 kDa) organic molecules. SUVA index values were similar regarding forest cover (Figure 4b), although lower values were measured in the beech site. Throughfall SUVA index values were in the range (1-6) described for natural waters (Weishaar et al., 2003). However, SUVA indexes depended on the physical fraction. In the colloidal fraction (coarse and fine colloids), comparable SUVA index values were observed. On the opposite, a 50 % drop in SUVA index values was observed after UF step. The percentage of aromaticity (aromaticity (%) = $6.52 \times \text{SUVA} + 3.63$; Weishaar et al., 2003) derived from the SUVA index decreased from a mean value of 21 % in colloidal fraction to 11 % for the low molecular weight organic molecules.

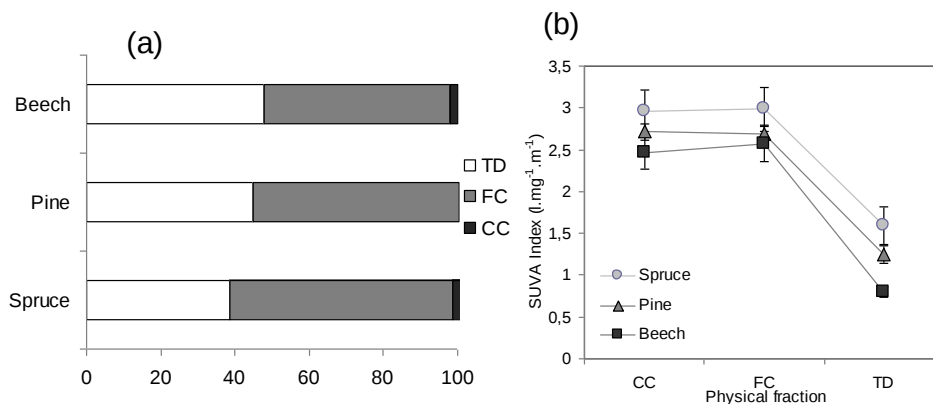


Figure 4: (a) Physical partitioning of DOC in TF between Coarse Colloidal (CC), Fine Colloidal (FC), and Truly dissolved (TD) fractions; (b) Measured values of SUVA index in the different physical fractions according to forest cover.

Physical fractionation of TM

Physical partitioning of the studied elements between Truly Dissolved (<3000 Da), Fine Colloids (3000 Da-0.2 μm) and Coarse Colloids (0.2-1.2 μm) is presented in figure 5. The studied elements were mainly found in the ultrafiltered and fine colloidal fractions. The physical fractionation of elements was not significantly different between sites (Figure 5a and 5b, Mn and Pb, for examples). Mean values for the six studied sites were presented for all studied elements (Figure 5c). The coarse colloidal fraction (0.2-1.2 μm) constituted less than 6 % of the total concentrations for all the studied elements. Physical fractionation between colloidal fraction and truly dissolved phase greatly depended on the element. For Fe, Pb, Al and Cu, the ultrafiltered phase represented less than 26 % of the total concentration, whereas the fine colloidal fraction was the dominant fraction (from 72% Cu to 87% Fe). Zn, Ni, Cd, Mn and Sb were mainly found in

truly dissolved phase (from 48% Zn to 72% Sb). The fine colloidal fraction thus represented less than 50% of the total concentration, with a mean value in the range of 46% for Zn to 24% for Sb.

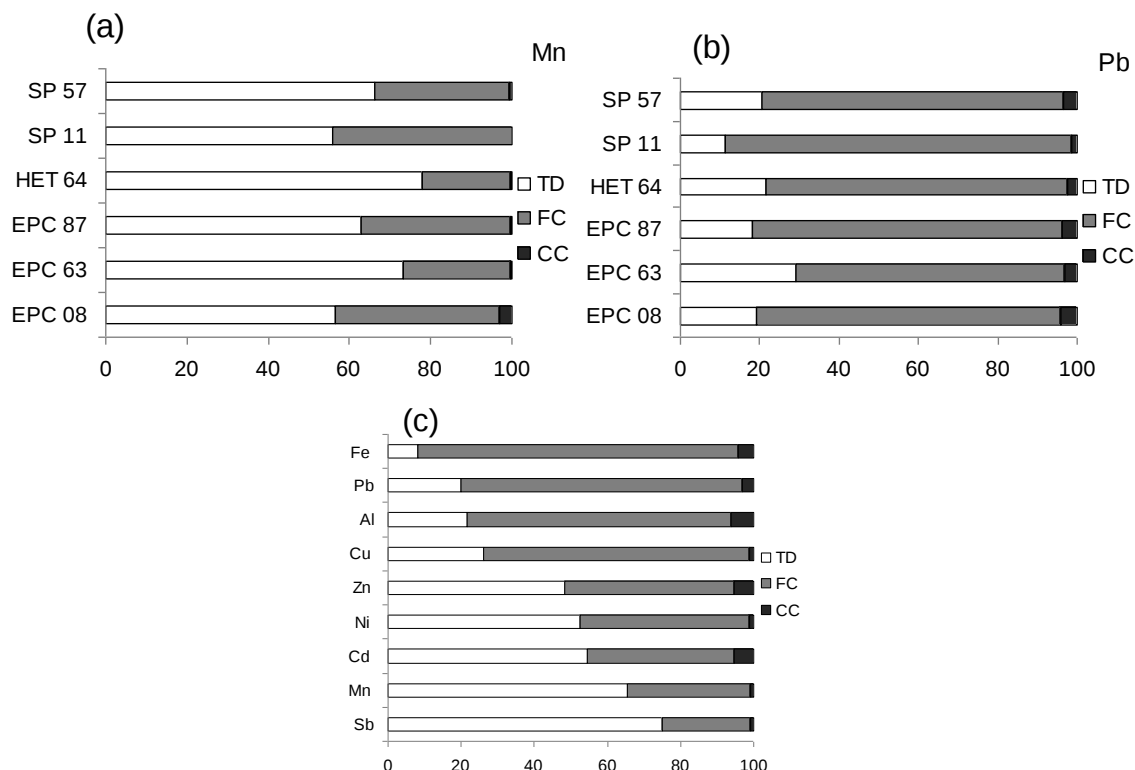


Figure 5: Physical fractionation of studied TM between Coarse Colloidal (CC), Fine Colloidal (FC), and Truly dissolved (TD) fractions. Detailed results on the six studied sites for Mn (a) and Pb (b) and mean results on the six studied sites for all elements (c).

Throughfall speciation predicted by WHAM-VI

The results of speciation calculations performed on throughfall for filtered ($<0.22\mu\text{m}$) and ultrafiltered ($<3\text{kDa}$) samples, are summarized in Figure 6a and b, respectively. In ultrafiltered samples, active carbon content was adjusted so that Free Metal Ion (FMI) concentrations of the studied elements predicted in the filtered ($<0.22\mu\text{m}$) and ultrafiltered ($<3\text{kDa}$) samples match. The adjustment was done by minimizing the square of the difference between FMI concentration predicted in filtered and ultrafiltered solution, for each sample. The percentage of active carbon was then reduced in the ultrafiltered samples compared to filtered samples and finally represented from 100 to 23 % of the active carbon considered in the filtered samples. The proportions of free metal ion, inorganic complexes (hydroxides, Cl , SO_4 and CO_3 complexes) and organic complexes in $0.22\mu\text{m}$ filtered and ultrafiltered samples are indicated for the studied elements (respectively, Figure 6a and b). Al, Cu and Pb were almost completely complexed by Fulvic Acids in both fractions, whereas in filtered samples ($<0.22\mu\text{m}$), between 20 and 40 % of Ni, Zn, Cd and Mn were present as Free Metal Ion (FMI).

In the filtrate ($<0.22\mu\text{m}$), the organic complexed fraction of TM could be divided in two distinct fractions (Fig.6a): Low Molecular Weight (LMW) organic complexes found in the ultrafiltered fraction ($<3\text{kDa}$) and High Molecular Weight (HMW) for the complexes comprised between 3 KDa and $0.22\mu\text{m}$. HMW material is the main binding agent for all studied elements. About 80 % to 90% of Al, Fe, Pb and Cu and 45 to 50 % Mn, Zn, Ni and Cd were complexed by HMW organic complexes.

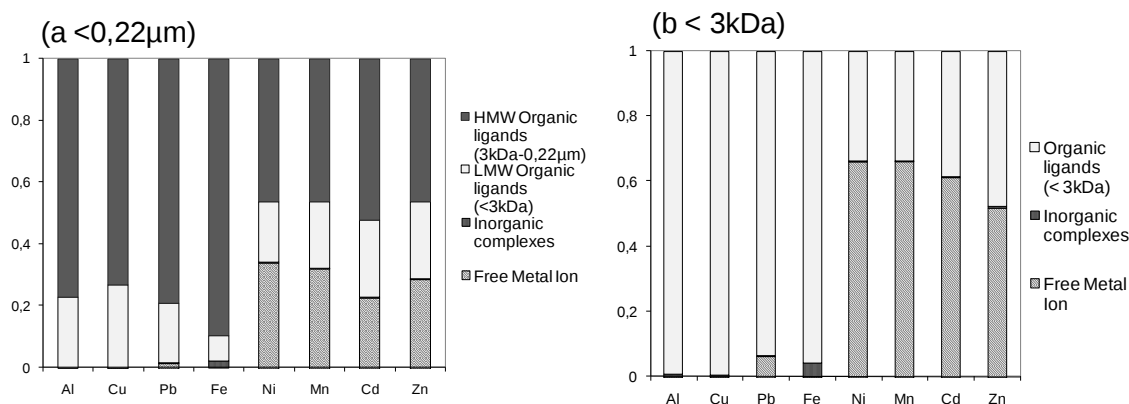


Figure 6: TM speciation predicted by WHAM-VI in 0.22 μm (a) filtered samples and ultrafiltered (<3 kDa) samples (b). In figure (a), the organic ligands in the 0.22 μm filtered samples have been divided in LMW (<3 kDa) and HMW (>3 kDa) complexes.

Relationship between TM and DOC

The relationship between TM and DOC was investigated considering the three size fractions (Coarse Colloids, Fine Colloids and Truly Dissolved) separately for the set of samples which were ultrafiltered. Correlation analysis was also performed on the annual survey samples, filtered at 0.22 μm . Correlation coefficients between TM and DOC for the three fractions are reported in Table 4.

Table 4: Correlation coefficients between TM and DOC in throughfall depending on the physical fraction: <1,2 μm ; <0,22 μm and <3kDa. n=24. "0,2 μm (all samples)" refers to the annual survey samples, (n=84). bold: $p < 0,001$; in italic: $p < 0,05$; n.s = non significant.

	1,2 μm		0,2 μm		0.2 μm (all samples)		< 3000 Da	
	R	p	r	p	r	p	r	p
Al	0,860	<0,0001	0,815	<0,0001	0,809	<0,0001	0,592	<0,01
Mn	<i>0,031</i>	n.s	<i>0,147</i>	n.s	<i>0,260</i>	<0,05	<i>0,131</i>	n.s
Fe	0,890	<0,0001	0,898	<0,0001	0,826	<0,0001	<i>0,337</i>	n.s
Ni	0,814	<0,0001	0,770	<0,0001	0,570	<0,0001	0,755	<0,0001
Cu	0,830	<0,0001	0,776	<0,0001	0,645	<0,0001	<i>0,095</i>	n.s
Zn	<i>-0,031</i>	n.s	<i>0,375</i>	n.s	<i>0,151</i>	n.s	<i>0,142</i>	n.s
Cd	<i>0,003</i>	n.s	<i>0,336</i>	n.s	<i>0,269</i>	<0,05	<i>0,179</i>	n.s
Pb	0,725	<0,0001	0,723	<0,0001	0,655	<0,0001	<i>0,403</i>	n.s
Sb	<i>0,268</i>	n.s	<i>0,336</i>	n.s	<i>0,393</i>	n.s	<i>0,315</i>	n.s

Cd, Mn, Sb and Zn concentrations were not correlated to DOC in any fraction, except Cd, which was weakly but significantly related with DOC in the 0.22 μm filtered samples. Al, Fe, Cu, Pb and Ni were significantly and positively correlated with DOC in colloidal fractions (coarse and fine). Except for Ni (and to a lesser extent Al), the association with DOC was modified in the ultrafiltered fraction. No significant relationship between DOC and Fe, Pb and Cu was observed in this fraction.

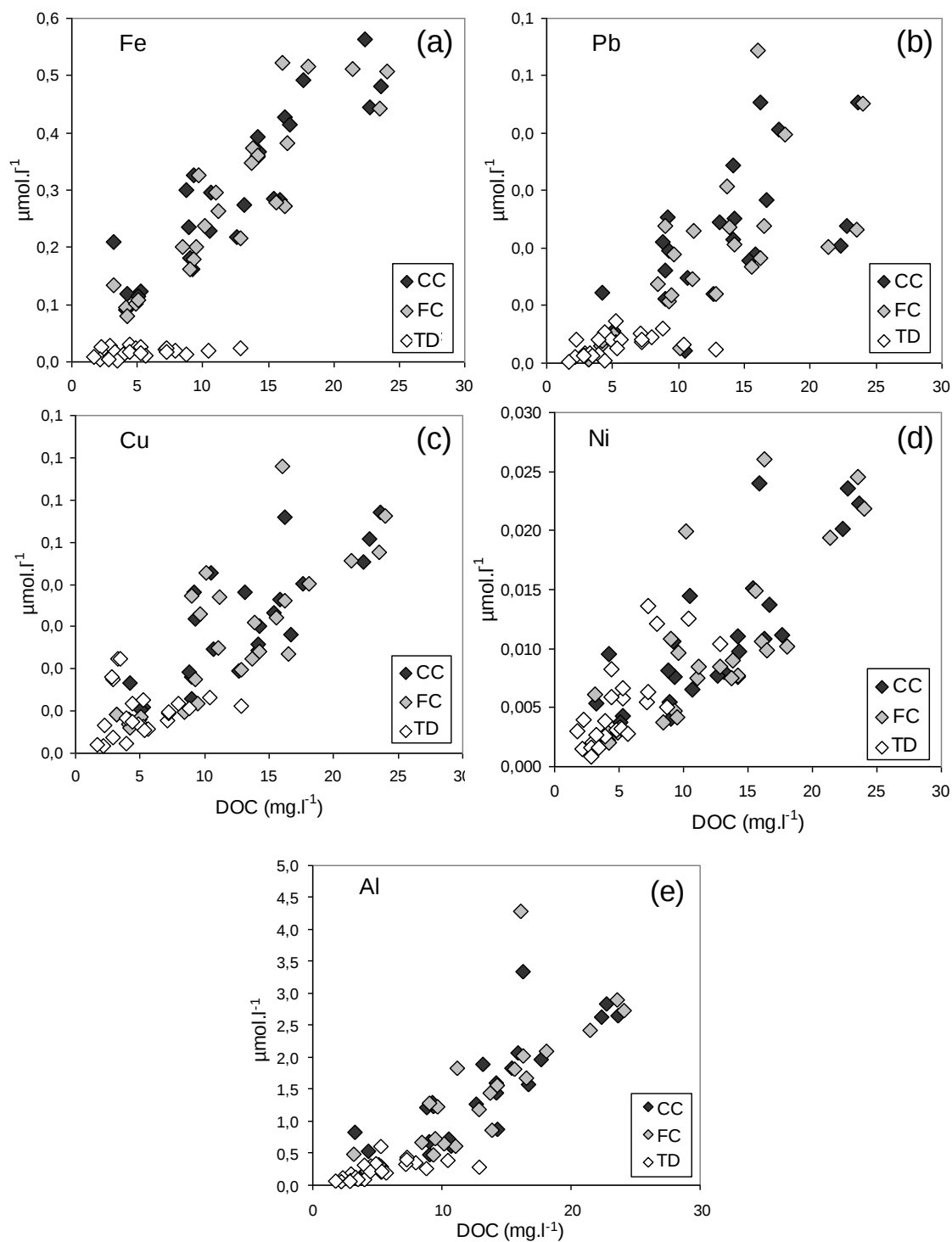


Figure 7: Relationships between TM and DOC concentrations in the different throughfall fractions (CC: Coarse colloids, FC: Fine colloids, TD: Truly Dissolved). (a): Fe, (b): Pb, (c): Cu, (d): Ni, (e): Al.

Discussion:

Influence of DOC on TM speciation in throughfall

DOC origin and composition in throughfall

DOC concentration measured in TF is always higher than DOC concentration in BD (Fillion-Guigues et al., 1999; Peichl et al. 2007). Organic carbon in throughfall comes from foliar leaching (Qualls et al., 2000), microbiological as well as herbivore activity in the phyllosphere (Michalzik and Stadler, 2005). In throughfall, DOC concentration is mainly related to rainfall amount and phytophagous insect activity (Kindlmann and Stadler, 2004).

In this study, no influence of tree species on DOC chemistry in TF was evidenced, as previously observed for acid-base properties (Fillion et al., 1998). In TF, DOC was formed by 50% of HMW (3kDa-1.2 μ m) molecules and 50% of LMW (<3kDa) molecules. Aromaticity content was higher (around 20%) for the HMW molecules as observed in the soil solution (Pédrot et al., 2008). Indeed the aromaticity in TF is related to the presence of polyphenolic compounds such as tannins (Makkar et al., 1991).

Reactivity of DOC with TM in TF

This study showed that DOC partially or totally controls TM speciation in TF. In soil solution, pH is often the main parameter that governs TM speciation (Sauve et al., 2000; Gandois et al., in press). In the studied throughfall solutions, pH was slightly acidic and its variation range was very low (5.26 $\pm$ 0.40), whereas DOC concentration was high (10 $\pm$ 5 mgC.l⁻¹). Moreover, DOC in TF is expected to bear carboxylic and phenolic groups that can complex TM (Hou et al., 2005a). Studied elements showed different affinity for DOC, Mn and Sb having the lowest affinity, as no significant relationship between these element concentrations and DOC was observed, although according to speciation calculation, up to 50% of Mn was associated to DOC. Sb speciation could not be predicted with WHAM-VI but physical fractionation showed that Sb was mostly present in the truly dissolved phase, as observed in rivers and soil solutions (Pokrovsky et al., 2006). Sb is negatively charged in natural waters as it hydrolyzes easily and is expected to present a weak affinity for natural organic matter (Filella et al., 2002). Cd and Zn were not correlated to DOC (Table 4) only partly associated to DOC as predicted by WHAM-VI. Speciation calculations showed that Fe, Al, Cu, Pb were entirely complexed by DOC in TF, and significant correlation between these elements and DOC were observed in colloidal fraction of TF (Figure 7). Correlation between Fe and DOC has already been observed in *Q. Myrtilloides* (Hou et al., 2005a). In the truly dissolved fraction, Al and Ni were the only elements correlated to DOC. For Ni, a similar relationship was observed in all phases (Fig. 7d), whereas for Al (Fig. 7e), the slope in the ultrafiltered (<3kDa) samples was lower, which means that less Al was complexed by the same amount of DOC after ultrafiltration. DOC in ultrafiltered samples was less reactive to TM, in agreement with adjustments that were made for WHAM speciation calculation. HMW organic molecules were found to be the most dominant complexing agents for all studied elements. Thus Fe, Al, Pb and Cu were mainly found in the fine colloidal fraction, associated with the most reactive DOC. High concentrations of total phenolics (aromatic species) are related to high copper complexing capacity in TF (Hou et al., 2005a).

Canopy influence on atmospheric inputs

Origin of trace elements in open field atmospheric precipitation

For all studied elements, except Fe and Al, anthropogenic activities contributed to BD composition, as suggested by calculated EF_c. Concentrations of all elements were negatively correlated to rainfall amount, indicating that “wash-out” processes (i.e. below the cloud scavenging of particles) might be the dominant for rainwater composition modification (Poissant et al., 1994). Nevertheless, various groups of elements could be distinguished. Mn and Ni were associated with Al and Fe in BD and had a moderate EF_c indicating a major natural origin. Soil derived dust might account for over 50 % of Mn and 30 % of Ni emissions in the atmosphere (Nriagu, 1989). Non ferrous metal production (Cd, Cu, Pb and Zn), as well as stationary

fossil fuel combustion (Mn, Ni, Sb), emit substantial amount of metal to the atmosphere (Pacyna and Pacyna, 2001). Combustion of leaded gasoline has been banned since 2000 in Europe, but at a global scale, combustion of leaded and low-leaded gasoline is still the major source of atmospheric Pb emissions, contributing to about 74 % to the total anthropogenic emissions (Pacyna and Pacyna, 2001). For the highly enriched elements (Cd, Zn and Sb), waste incineration might be an important source, although emission inventories have to be improved (Pacyna and Pacyna, 2001). Recent increase of Sb emission has been observed (Krachler et al., 2005).

Specific behaviour of elements in throughfall

Precipitation composition was highly modified through the canopy. These modifications resulted from washoff of dry deposition, as well as uptake and release of elements by the canopy and associated microflora (Lovett and Lindberg, 1984). The associations between elements in BD reflecting a similar origin or reactivity in the atmosphere were completely modified under the canopy (Figure 3a and b). TM concentration and speciation in TF were the result of BD composition and its interaction with canopy. TM speciation in TF is thus a useful tool to understand canopy processes.

Release and assimilation by forest canopy

A net consumption of proton through forest canopy was observed in all studied sites as indicated by the values of the flux ratios (see Table 2). This pattern is opposite to what was observed in the 80's, especially in the north-east of France, where a proton flux increase was measured in throughfall (Probst et al., 1992). This change is linked to a decrease in precipitation acidity as observed in other places in Northern hemisphere (Burns et al., 2008) and Europe (Cooper and Jenkins, 2003) related to sulfur emissions decrease. Proton consumption can be attributed to base cation buffering processes and ion exchange, leading to cation leaching from canopy (Lindberg et al., 1986; Staelens et al., 2008).

Mn was the most enriched element in TF (Table 2b). In TF, Mn was mainly in the truly dissolved fraction, as FMI (30%), and associated with LMW organic molecules. Mn was thus highly labile in TF and its high enrichment in TF has already been attributed to internal cycling (Petty and Lindberg, 1990).

In BD, Ni, Zn and Cd came probably from different sources, with a more important anthropogenic contribution for Zn and Cd (as indicated by EF_c) than for Ni (clearly associated to terrigenous elements Al, Fe). On the opposite, they presented a comparable behaviour in TF, with a slight concentration and flux increase or decrease under canopy (Table 2). Furthermore, in TF, Cd and Zn were significantly correlated to Mn, which is highly leached from canopy. This indicated that these elements were cycled in the ecosystem. Nevertheless, Ni and Zn are micronutrients but Cd has no known biological role, although Mn and Zn substitution by Cd in living cells has been observed (deBaar and LaRoche, 2003). Cd, Zn and Ni were present in TF as labile (small organic molecule complexes) and available (FMI) species and, contrary to Mn, their fluxes slightly changed or even decreased in TF suggesting that direct assimilation by foliar surface and related living organism was more important than recreation processes (Petty et al., 1991; Rodrigo and Avila, 2002; Hou et al., 2005).

Dissolution of dry deposition

In BD, Al, Fe, Cu and Pb had different origins. Al and Fe were naturally present in precipitation. Pb and Cu were moderately enriched in BD and they might have both terrigenous and anthropogenic origin (Nriagu, 1989; Pacyna and Pacyna, 2001). In TF, Pb, Al, Fe and Cu were significantly correlated to each other, reflecting their high affinity to the colloidal aromatic phase of DOC. During dry periods, particulate TM accumulate on canopy (Rodrigo and Avila, 2002). This induces increased concentrations and fluxes under canopy for Al, Fe, Pb and Cu (Petty et al., 1990; Hou et al., 2005; Rodrigo et al., 2003). Dissolution of particles can be a sink of protons and can partly explain proton consumption by the canopy (Lindberg et al., 1986). Since complete complexation of Al, Fe, Cu and Pb by DOC was observed in TF, DOC might also have acted as a solubilising agent of some particles, increasing colloidal fluxes in TF. This has been suggested by Hou et al., (2005), who observed TM leaching from soil particles in contact with TF.

Pb, Cd and Sb were well correlated in BD and might have a similar origin. In TF they had a different behaviour. While Pb flux was increased in TF and was associated to colloidal DOC, Sb flux was also increased but in a truly dissolved form, since Sb was not associated with DOC. Cd, which was more labile, interacted with vegetation. As a result, its flux was not increased in TF.

Element dynamics in forest ecosystems did not depend on their origin but on their chemical properties and affinity for DOC in throughfall.

Conclusions

This study of trace metal deposition in open field bulk deposition and its interaction with forest cover provides new results on present-day trace metal atmospheric pollution in forest ecosystems. French forest ecosystems undergo anthropogenic inputs of TM. Throughfall composition is highly influenced by forest cover. TM concentrations and fluxes are modified in relation to their chemical properties and role for the biosphere. In throughfall, Mn, Sb, Cd, Zn and Ni are mainly found in the truly dissolved fraction, whereas Al, Pb and Fe are found in the fine colloidal fraction, associated to colloidal DOC. Increased fluxes of Mn under canopy was supposed to be from canopy release, whereas direct assimilation of Cd, Zn and Ni was evidenced. Sb and elements which are in the form of colloidal organic complexes (Pb, Al, Fe), are highly enriched under canopy. Accumulation of dry particles and their consecutive dissolution by organic molecules are probable. Forest cover modifies atmospheric inputs both in quantitative and qualitative ways. Indeed, some fluxes might not be modified or even decreased (Zn, Ni, Cd), whereas some others might be considerably increased (Pb, Sb). Moreover, availability of these elements might also be modified, since particle dissolution is enforced by the high concentration of complexing DOC.

Acknowledgments

This project benefited from a financial support by ADEME (French Agency for Environment) and received logistic support from the ONF (French Forest board). The authors warmly thank the ONF staff (Vincent Borthelle, Jean-Pierre Chassagne, Joël Clamart, Gilles Fournel, Jean-Luc Fiol, René Gregoire, Alain Jacquemard, François Mouchot, Florence Pertile, Pierre Trithardt, Jérôme Vany) for great help during field work, Marc Lanier (ONF), Gael Durbe and Alain Alric (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for help in field work and technical assistance in the laboratory, Frederic Candaudap (LMTG, Université de Toulouse, UPS-CNRS-IRD) for ICPMS analysis assistance and Frederic Julien (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for major anion analysis. Laure Gandois benefited from an ADEME fellowship.

VI. Conclusions du chapitre

L'étude des apports atmosphériques d'ETM durant l'année de suivi a été replacée dans le contexte global des apports acidifiants, de soufre et d'azote.

Certains des écosystèmes forestiers étudiés ont subi des apports atmosphériques acidifiants. Aujourd'hui, les apports de protons et de pollution soufrée sont en diminution, mais les apports d'azote restent constants, à l'image de ce qui est observé à l'échelle nationale et internationale. La diminution de l'intensité de la pollution atmosphérique acide a modifié la réponse des écosystèmes à ces apports, puisque l'on n'observe plus d'augmentation des flux acidifiants sous couvert, comparativement aux années 70 et 80.

Les apports atmosphériques **Hors Couvert** d'ETM mesurés durant cette année de suivi sont en accord avec les estimations basées sur la modélisation (réseau EMEP) et les mesures dans les mousses (Réseau Bramm). Elles sont caractéristiques des apports en zones rurales observés dans l'hémisphère nord. Des contrastes régionaux apparaissent, les apports étant plus importants dans le nord est de la France. Cette région, déjà identifiée comme recevant des apports importants d'ETM (Hernandez et al., 2003) est encore la plus impactée.

L'origine anthropique des ETM sur tous les sites étudiés, estimée par le calcul des facteurs d'enrichissement dans les précipitations hors couvert est importante, notamment pour Cd, Zn et Sb.

Le **couvert forestier** modifie fortement les apports atmosphériques d'ETM. Les concentrations, flux et spéciation des ETM sont modifiés sous le couvert forestier. Les **flux** sont globalement diminués pour Cu, Ni, Zn et Cd et globalement augmentés pour Pb, Cr, Sb, Al et Fe. Des différences apparaissent entre les placettes (enrichissement plus important pour SP 11 et moins important pour HET 64). Cependant, ne disposant que d'une année de données, il n'est pas possible de distinguer les effets d'essence des effets météorologiques locaux.

Différents groupes d'éléments peuvent être distingués :

- **Cd, Ni, et Zn.** Les flux de ces éléments diminuent sous le couvert forestier. Ces éléments ne sont pas présents (à l'exception de Cd) dans les cires des aiguilles. Ils sont majoritairement présents dans les pluviollessivats sous forme dissoute (<3kDa), sous forme d'ion libre et associés à des complexes organiques. Ces éléments ne s'accumulent pas à la surface des aiguilles et sont assimilés par le couvert forestier lors de leur dépôt. Ni et Zn sont des micro-nutriments alors que Cd n'a pas de rôle biologique connu. Il est cependant assimilé de la même manière, en analogie avec Zn.
- **Cu.** Les flux de Cu sont légèrement augmentés sous le couvert forestier ou inchangés dans le cas de HET 64. Cu est présent dans les cires des aiguilles, où il est associé à Na et Fe. Dans les pluviollessivats, Cu est entièrement complexé par la matière organique dissoute et il présente une affinité particulière pour les complexes organiques de fort poids moléculaire dans les pluviollessivats. Si comme dans les cas de Ni, Zn et Cu, une fraction des apports de Cu sont assimilés par la végétation, du fait de sa forte affinité avec le COD, il est également transporté dans les pluviollessivats.
- **Pb, Sb, Cr, Al, Fe.** Les flux de ces éléments sont fortement augmentés sous le couvert forestier. Ils sont présents dans les cires des aiguilles (information non disponible pour Sb, Al non présent dans les cires) et y sont associés (pour Pb, Cr et Fe). Dans les pluviollessivats, Pb, Al et Fe sont entièrement complexés par la matière organique colloïdale. Sb en revanche est sous forme dissoute et n'est pas corrélé à la matière organique dissoute. Le fractionnement physique de Cr n'a pu être étudié mais il n'est pas associé au COD dans les pluviollessivats.

L'augmentation du flux de ces éléments, ainsi que celui de Cu est due à l'accumulation de dépôt sec à la surface du feuillage. La dissolution des particules est induite par l'action chélatante des

molécules organiques exudées par le feuillage. Les éléments libérés présentent une forte affinité pour la matière organique dissoute et sont donc complexés dans les pluviolessivats. Le rôle des colloïdes organiques est donc prépondérant pour la dynamique de ces éléments à l'interface entre les précipitations et la végétation. Le cas de Sb et Cr est particulier puisqu'ils ne sont pas présents sous forme complexée par le COD dans les pluviolessivats.

Chapitre 5

Dynamique des ETM à l'échelle de la placette et établissement de charges critiques



I. Bilans d'éléments dans les écosystèmes forestiers

Les émissions atmosphériques de métaux traces sont actuellement en diminution (Pacyna et al., 2009) en Europe et en Amérique du nord mais en augmentation en Asie (Pacyna et Pacyna, 2001).

Les écosystèmes forestiers, du fait de l'interaction de la canopée avec la pollution atmosphérique (Lovett et Lindberg, 1984), sont particulièrement sensibles à ces apports (Cf. Chapitre 4). Ils ont reçus durant des décennies et continuent de recevoir des apports atmosphériques de métaux. L'influence atmosphérique sur la composition en métaux des sols forestiers a ainsi été démontrée au niveau des sols forestiers français (Hernandez et al., 2003), certains éléments ayant tendance à s'accumuler dans les horizons organiques de surface (Steinnes et Friedland, 2005). Dans ce contexte, l'étude des cycles des ETM dans les écosystèmes forestiers est fondamentale puisque les apports atmosphériques sont la source principale pour ce type d'écosystèmes (Bartoli, 1986). Si les ETM ont été étudiés dans de nombreux compartiments des écosystèmes forestiers (Bergkvist, et al., 1989), peu de bilans complets ont été établis (Heinrichs et Mayer, 1977; Bergkvist, 2001; Ukonmaanaho et al., 2001). Il apparaît ainsi nécessaire de mieux comprendre la dynamique de ces éléments au sein des écosystèmes forestiers dans le cadre d'apports atmosphériques anthropiques.

Le bilan à l'échelle de la placette forestière s'écrit (Eq. 5.1), (Bergkvist et al., 1989) :

$$\text{Entrées} - \text{Sorties} + \Delta \text{Stocks} = 0 \quad \text{Eq 5. 1,}$$

$$(\text{Dépôts Atmosphériques} + \text{Altération}) - (\text{Exportation par la biomasse} + \text{drainage}) + \Delta \text{Stocks} = 0.$$

Les modes de calcul des différents termes du bilan ont été explicités au chapitre 2. L'établissement de bilans à l'échelle de la placette permet d'évaluer le sens d'évolution du stock de métal.

Dans ce chapitre, les stocks des éléments dans les différents compartiments (sol, litière, végétation) ont été estimés. Ensuite, les différents flux drainant l'écosystème ont été évalués afin d'établir des bilans à l'échelle des sites. Certains flux ne sont pas directement accessibles (altération) et doivent être estimés. De même, à l'exception de la placette SP 57 pour laquelle les données sont disponibles, les exportations par la biomasse sont basées sur des données de la littérature. Les calculs de flux sont présentés pour Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb et Zn et pour toutes les placettes. Toutefois, les bilans ne peuvent pas être établis pour Sb puisque les flux d'altération ainsi que les flux d'exportation par la biomasse ne sont pas disponibles pour toutes les placettes. De même, les concentrations en Co dans les précipitations hors couvert étant trop faible, et des données de concentration dans la végétation non disponibles, les bilans ne sont pas établis pour cet élément.

Dans le cas de la placette SP 57, l'étude des teneurs en ETM dans les différents compartiments de la végétation a permis d'étudier leur dynamique sein de la végétation et ainsi de préciser le rôle de la végétation dans le recyclage des ETM à l'échelle de la placette.

La première partie du chapitre présente les bilans établis pour toutes les placettes et la deuxième partie le bilan pour SP 57 rédigé sous la forme d'un article, soumis pour publication à *Science of the Total Environment*.

II. Stocks d'ETM dans les écosystèmes forestiers

II.1 Sols

Les stocks en métaux totaux et échangeables sont rapportés pour tous les horizons en Annexe VII.

Les évolutions verticales des stocks dépendent de l'évolution des concentrations dans les phases solides du sol (Chapitre 3), de l'épaisseur des horizons et de leur densité apparente.

Le Tableau 5. 1 présente les stocks totaux en métaux pour 1m de sol, le stock contenu dans l'horizon de surface (dont l'épaisseur dépend du site) et la proportion de métal échangeable dans cet horizon.

SP 57 est la placette avec les stocks d'éléments les plus faibles, du fait du sol sableux et acide. Les stocks les plus importants sont présents sur les placettes HET 64 (Mn, Co, Cr, Pb et Zn), SP 11 (Cd, Zn) et EPC 08 (Sb, Pb). Ainsi, les sols basiques contiennent des stocks d'ETM plus importants que les sols acides. EPC 08 est le site le plus impacté par les apports atmosphériques. En effet, c'est sur ce site que les facteurs d'enrichissement dans le sol sont les plus élevés (Chapitre 3) et de plus il reçoit toujours les apports atmosphériques les plus importants (Chapitre 4).

Les extractibilités des ETM étudiés sont différentes. Ainsi, les proportions de Cd et Zn extractibles sont les plus importantes alors que celle de Cr sont faibles pour tous les sites (Tableau 5. 1). La proportion de métal extractible dépend de l'élément considéré et des conditions physico-chimiques de chaque horizon (Article EJSS). En effet, l'extractibilité des éléments augmente lorsque le pH du sol diminue et diminue avec l'augmentation des teneurs en Fer (notamment dans le cas du Cr). Ainsi, les teneurs extractibles sont plus faibles sur les sites SP 11 et HET 64 (sauf pour Cd), qui sont les sites les plus basiques.

Tableau 5. 1. Stocks en métaux totaux (en $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, sauf pour Cd en $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1}$) pour 1 m de sol et pour l'horizon de surface organique (horizon A de chaque placette, profondeur variable). La proportion de métal échangeable dans l'horizon de surface est également indiquée.

	$\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$	Mn	Cd ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1}$)	Co	Cu	Cr	Ni	Sb	Pb	Zn
EPC 08	Total (1m)	2498	1029	43	314	922	136	22790	340	473
	Total (surface)	157	172	1	11	37	3	1484	43	22
	% Ech en surface	3,88%	35,97%	2,53%	2,28%	0,02%	3,05%		1,45%	11,53%
EPC 63	Total (1m)	8923	1522	126	106	394	169	3992	118	705
	Total (surface)	300	116	4	4	12	5	495	15	28
	% Ech en surface	0,60%	12,64%	0,49%	3,81%	0,004%	0,93%		0,15%	3,32%
EPC 87	Total (1m)	1359	424	26	48	144	65	2937	251	587
	Total (surface)	101	78	1	8	9	3	313	27	36
	% Ech en surface	1,25%	15,43%	2,36%	3,24%	0,03%	1,47%		0,20%	5,36%
HET 64	Total (1m)	9857	2502	170	370	1310	523	13083	337	1271
	Total (surface)	763	126	11	16	67	22	853	26	66
	% Ech en surface	0,54%	35,66%	0,42%	10,39%	0,01%	2,38%		0,61%	10,09%
SP 11	Total (1m)	4404	3949	133	136	1208	500	9285	271	1207
	Total (surface)	842	723	29	24	224	88	1738	55	227
	% Ech en surface	0,02%	0,28%	0,01%	0,59%	0,0009%	0,02%		0,01%	0,02%
SP 57	Total (1m)	2857	149	25	32	159	78	8361	150	250
	Total (surface)	641	35	2	4	16	5	1487	41	21
	% Ech en surface	13,53%	51,22%	5,97%	6,53%	0,08%	3,74%		0,12%	11,72%

II.2 Humus

Les données concernant les litières sont des données collectées dans le cadre du suivi du réseau CATAENAT. Sur chaque placette, des échantillons de sol et de litière sont prélevés au niveau de 5 grappes. Cinq mesures ont donc été effectuées pour l'estimation de la biomasse à l'hectare et pour les analyses chimiques. Une première campagne de mesure, lors de la mise en place du réseau (1995). Une deuxième campagne de mesure a eu lieu en 2007.

II.2.1 Biomasses

Les sites étudiés présentent des types de litière différents (Tableau 2.1). Les placettes EPC 08, EPC 87 et EPC 63 sont des moder ou hemimoder (EPC 63). Ce sont des horizons de matière organique peu transformés. Le turnover est lent, la minéralisation est faible (Duchaufour, 2001). Ainsi, les stocks d'humus sont importants (de 35 à 65 $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$), (Figure 5. 1). Les placettes HET 64, SP 11 et SP 57 sont des

oligomull. Pour ce type de litière à renouvellement rapide et minéralisation importante, les stocks d'humus restent faibles (moins de 10 t.ha⁻¹).

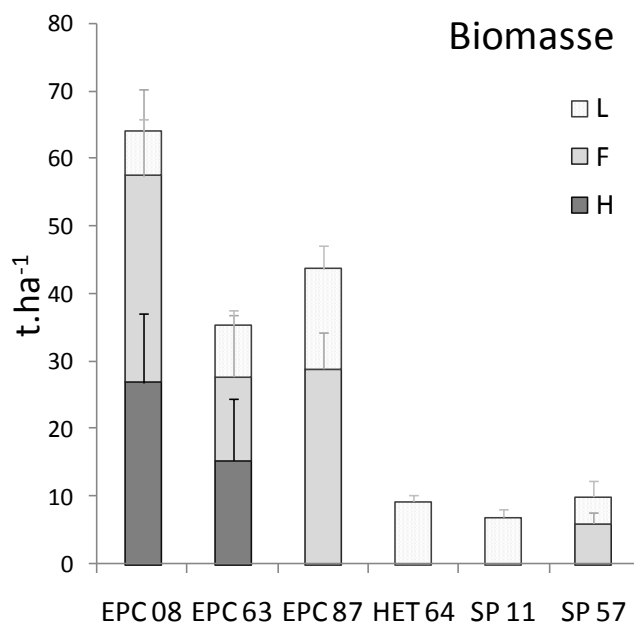


Figure 5. 1. Biomasse des différentes couches de litière. (Données CATAENAT, année 2007). L= couche de résidus non décomposés, F=couche de « fermentation » avec un début de fragmentation, décomposition et humification, H=couche à forte décomposition et humification (Deuxième campagne).

II.2.2 Concentrations et stocks de métaux dans la litière

La couche L n'est pas analysée. Les concentrations en ETM (ici Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) des couches F et H ont été mesurées sur les placettes EPC 08, EPC 63, EPC 87 et SP 5. La Figure 5. 3 présente les concentrations et stocks en ETM des différentes couches de litière.

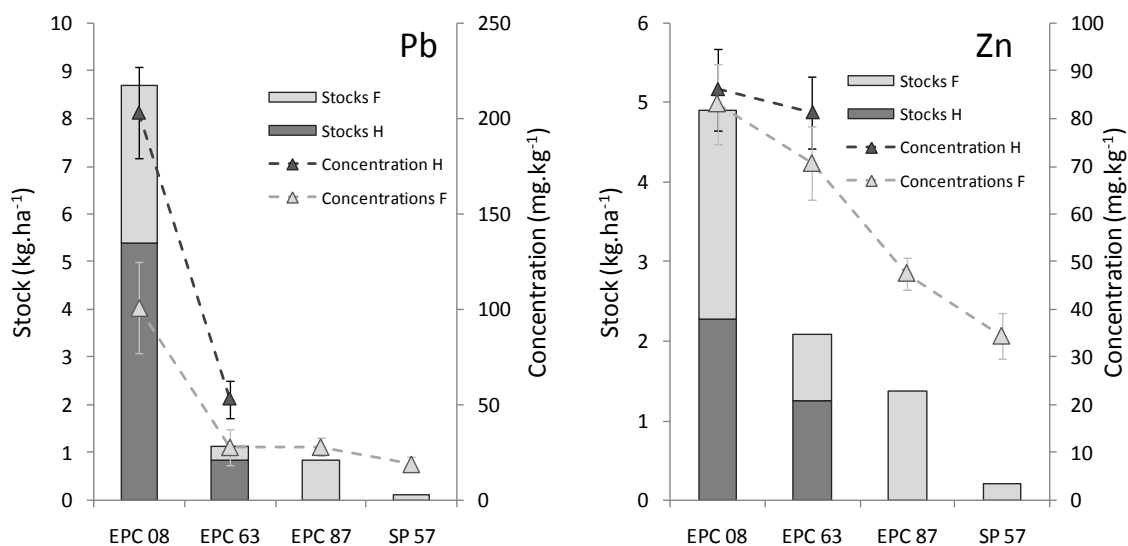


Figure 5. 2. Concentrations et stocks en ETM dans les couches d'humus F et H des sites EPC 08, EPC 63, EPC 87 et SP 57. Données CATAENAT (Deuxième campagne).

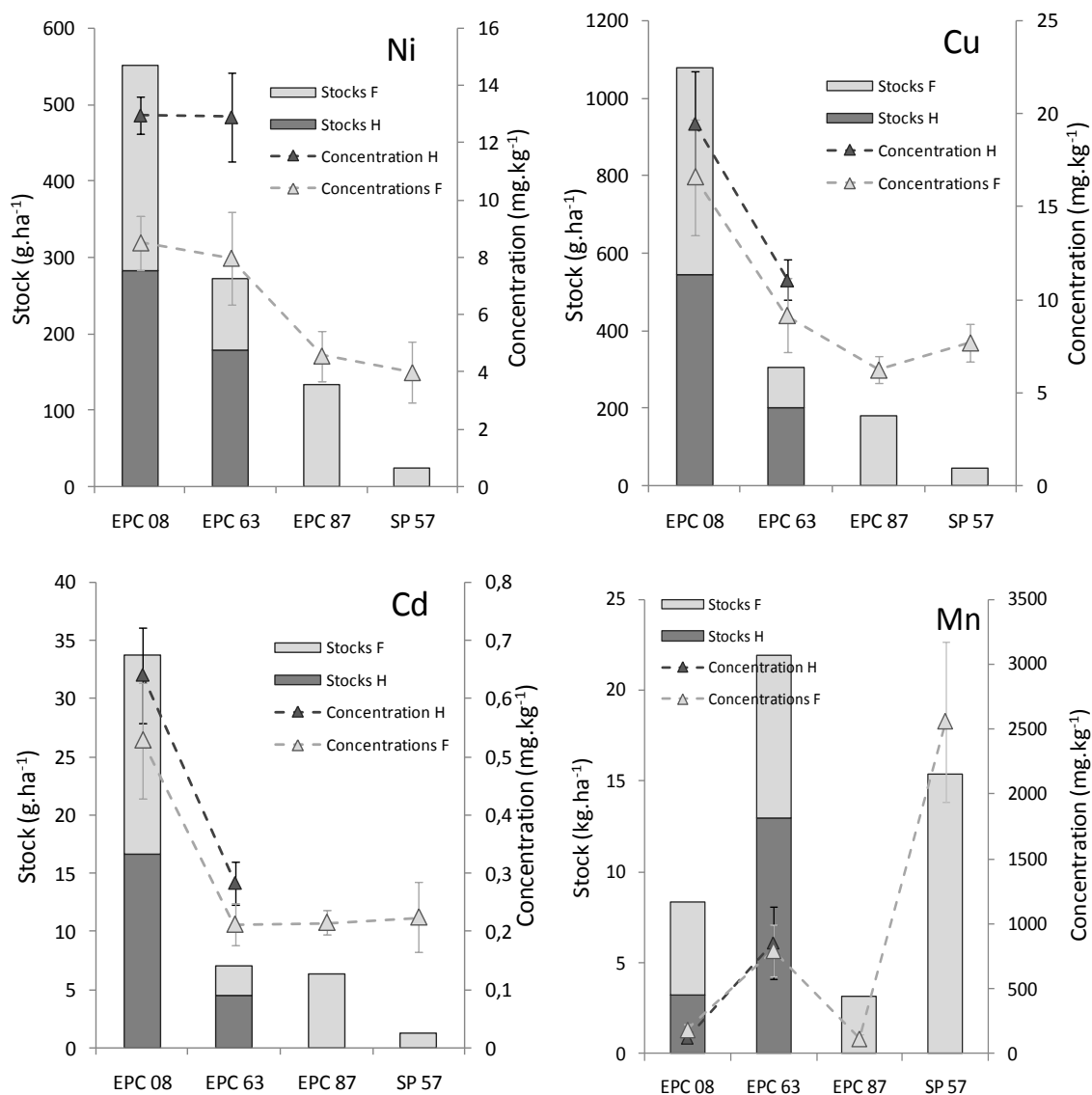


Figure 5. 3 (Suite et fin). Concentrations et stocks en ETM dans les couches d'humus F et H des sites EPC 08, EPC 63, EPC 87 et SP 57. Données CATAENAT (Deuxième campagne).

II.2.2.1 Concentrations

La couche H est toujours, à l'exception du manganèse, plus concentrée que la couche F. La litière sur EPC 08 est plus concentrée en Pb, Ni, Cd, Cu et Zn. Ceci est en accord avec les concentrations mesurées dans les horizons minéraux de sol et le calcul des facteurs d'enrichissement qui montrent une influence anthropique atmosphérique sur cette placette (Chapitre 3). Les teneurs en Pb sur la placette EPC 08 dépassent la valeur moyenne mesurée pour les horizons H des placettes du réseau (Tableau 5. 2) et même la valeur de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ retenue pour la norme sur les épandages de boue, comme cela avait été constaté lors de la première campagne de mesure (Probst et al., 2003). Pour les trois autres placettes, les concentrations, qui présentent peu de différences (sauf pour le cas de Mn qui est considérablement plus concentré sur la placette SP 57) sont inférieures aux concentrations moyennes relevées sur le réseau lors d'une première campagne de mesure (Tableau 5. 2).

Tableau 5. 2. Concentrations moyennes (mg.kg^{-1}) en métaux mesurées dans les horizons H de certaines placettes RENECOFOR, lors de la première campagne. (Ponette et al., (1997)).

	<i>n</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
Population H Renecofor	16	58,16	0,28	7,49	8,04	53,75

II.2.2.2 Stocks

Les stocks sont pour Pb, Cd, Zn, Cu et Ni les plus importants sur EPC 08. En effet, sur cette placette on trouve à la fois les concentrations et la biomasse les plus importantes. Sur les autres placettes, les stocks se classent ainsi SP 57 < EPC 87 < EPC 63. Les concentrations étant comparables, ce sont les quantités de biomasses qui contrôlent les stocks.

Les résultats de Mn sont présentés ici pour décrire le fort recyclage observé au niveau de la placette SP 57. Les stocks les plus importants sont observés pour les placettes EPC 63 et SP 57. EPC 63 combine une concentration et une biomasse importante. Dans le cas de SP 57, bien que l'humus présente une faible biomasse, la concentration très forte induit un fort stock. L'accumulation de manganèse dans les humus a été décrite dans le cas des sapinières des Vosges (Duchaufour et Rousseau, 1959). Cette accumulation peut devenir toxique pour les plantules. Le cas des mull favorise encore la toxicité du fait de teneur en Mn élevées et de fréquents dessèchements. Le manganèse est capté au niveau du sol et concentré dans les aiguilles. Il retombe au sol sous forme de litière et de lessivage dans les pluviollessivats (Hou et al., 2005). Il a été en effet constaté au cours de cette étude un fort enrichissement de Mn dans les pluviollessivats, notamment sur SP 57 (Cf. Chapitre 4).

Les stocks contenus dans les litières sont faibles en comparaison des stocks contenus dans les sols. Ainsi, sur EPC08, ils représentent de 15 (Cu) à 23(Zn)% des stocks contenus dans le premier horizon de surface. Sur les autres placettes ces pourcentages sont inférieurs pour tous les éléments à 5%, sauf dans le cas de Cd sur SP 57 (14%).

II.3 Végétation

Les stocks d'ETM contenus dans le peuplement et ses différents compartiments ont été évalués sur la placette SP 57. Ils sont présentés dans l'article soumis à *Science of the total environment*.

Les stocks d'éléments dans les différents compartiments (Tronc : bois et écorce, Branches : axe principal et ramifications et Aiguilles) de l'écosystème y sont présentés. Il apparaît que la végétation contient un faible stock d'éléments (<2% du total de l'écosystème), sauf pour le cas de Cd, présent sous une forme extractible au sein des sols. Pour cet élément, le stock contenu dans la végétation atteint 10%. La répartition des éléments entre les différents compartiments dépend de l'élément considéré. Pb est contenu à 88% dans le tronc, Cd, Cu et Zn à environ 60% dont une plus forte proportion dans l'écorce (de 30 à 40%) que pour Pb (7%). Ni est faiblement contenu dans le tronc et est présent principalement dans les parties aériennes et les aiguilles (27%).

III. Flux d'éléments dans un écosystème forestier

III.1 Altération

Il n'existe pas de données directes des taux d'altération des métaux dans les sols. Il est habituellement considéré pour les écosystèmes tempérés que ces taux sont faibles en comparaison des autres flux drainant l'écosystème, et ils sont ainsi négligés lors du calcul des charges critiques (de Vries et al., 2005). Ils peuvent cependant devenir importants dans le cas de sols boréaux (Starr et al., 2003).

Les flux d'altération en ETM sont estimés à partir des taux d'altération des cations basiques (estimés sur les sites étudiés avec le modèle PROFILE, (Sverdrup et Warfinge, 1993), par Party, (1999)) et de la relation

avec le taux d'altération des éléments trace (Vrubel et Paces, 1996) et de Vries et al., (2005), décrite au chapitre 2. Ils ont été calculés pour les sites SP 11 et HET 64. Pour les autres sites, les calculs ont été réalisés par Hernandez (2003)

Tableau 5. 3. Taux d'altération en éléments traces pour les sites d'étude ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$)

Placette	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
EPC 08	0,00963	1,41	4,71	0,81	0,48	1,76
EPC 63	0,00454	0,23	0,49	0,09	0,24	1,03
EPC 87	0,0118	0,31	1,70	1,30	0,75	5,07
HET 64	0,06	5,70	17,64	4,56	8,51	20,25
SP 11	0,02	0,52	4,66	0,96	2,10	4,75
SP 57	0,00334	0,08	0,53	0,34	0,25	0,37

Les taux d'altération les plus importants sont calculés pour la placette HET 64 qui présente un taux d'altération des cations basiques élevé mais des teneurs moyennes en cations basiques dans le matériau parental. L'incertitude est importante pour le calcul des taux d'altération. Dans des conditions basiques, une surestimation de ces taux est possible, en effet, la libération des ETM par l'altération des cations basiques peut être suivie par une re-précipitation de minéraux secondaires.

III.2 Apports atmosphériques

III.2.1 Les différents apports atmosphériques en ETM sur les écosystèmes terrestres

Comme il a été défini au chapitre 2, les apports atmosphériques totaux ($DT = \text{Dépôt Total}$) sur les écosystèmes terrestres se font sous forme de Dépôt Sec (DS) et Dépôt Humide (DH) :

$$DT(i) = DS(i) + DH(i) \quad (\text{Eq 5. 2}).$$

Avec:

$DT(i)$ = Dépôt Total de l'élément (i),

$DS(i)$ = Dépôt Sec de l'élément (i),

$DH(i)$ = Dépôt Humide de l'élément (i).

Au niveau d'un écosystème forestier, les précipitations interagissent avec le couvert forestier et le flux sous couvert s'écrit ainsi (Lovett et Lindberg, 1984) :

$$F_{SC}(i) = DT(i) + Echange(i)$$

$$F_{SC}(i) = DS(i) + DH(i) + Echange(i) \quad \text{Eq 5. 3}$$

Où : $F_{SC}(i)$ est le flux sous couvert de l'élément (i), et $Echange(i)$ est le terme d'échange entre les apports atmosphériques et le couvert. Ce terme peut être positif ou négatif, en fonction des mécanismes impliqués.

Le dépôt humide (« wet-only ») est habituellement recueilli par des collecteurs découverts uniquement durant les épisodes pluvieux. Toutefois, la mesure de dépôt total tel qu'il a été mesuré lors de cette étude est utilisée pour l'estimation du dépôt humide. L'utilisation du dépôt total (« bulk ») hors couvert pour l'estimation du dépôt humide conduit à une sur estimation de celui-ci, puisque la mesure prend en compte une partie du dépôt accumulé sur les parois du collecteur pendant les périodes sèches (Staelens et al., 2008). Toutefois, l'utilisation des collecteurs (« wet-only ») peut entraîner une sous-estimation du dépôt en négligeant les premiers instants des épisodes de pluie.

III.2.2 Estimation du dépôt sec

La mesure directe du dépôt sec au niveau des écosystèmes forestiers n'est pas possible, du fait de la complexité de la surface du couvert forestier. La méthode la plus répandue consiste à utiliser la composition des pluviollessivats et la concentration d'un ion n'interagissant pas avec la canopée et utilisé comme éléments de référence (Ulrich, 1983). La méthode de calcul (the « filtering approach ») a été décrite au Chapitre 2 et est rappelée ici :

Le dépôt sec de l'élément ($DS(i)$) est obtenu par l'équation 5.4 où le dépôt sec de l'élément de référence (I), supposé ne pas interagir avec la canopée est calculé par différence du flux sous couvert et du flux hors couvert (Eq 5.5)

$$DS(i) = F_{HC}(i) \frac{DS(I)}{F_{HC}(I)} \quad \text{Eq 5. 4}$$

$$DS(I) = F_{net_{SC}}(I) = F_{SC}(I) - F_{HC}(I) \quad \text{Eq 5. 5}$$

Na est l'élément le plus utilisé (revue par Staelens et al., 2008), mais Ca (Balestrini et al., 2007), Cl (Bouya et al., 1999) et SO_4 (Ignatova et Dambrine, 2000)(Ukonmaanaho et Starr, 2002) ont également été employés. Toutefois, dans le cas de SO_4 et Cl, les dépôts peuvent être influencés le cas échéant par des dépôts gazeux de SO_2 et HCl (Staelens et al., 2008). Dans le cas de Ca, une interaction importante (notamment un lessivage depuis la canopée, (Probst et al., 1992) avec la canopée rend son utilisation comme élément de référence peu pertinente.

Cette méthode a été initialement développée pour le cas des sulfures (Ulrich, 1983) et a été largement appliquée pour de nombreux éléments (Mg, Ca, K, SO_4 , Cl, NO_3 et H^+). Récemment, elle a été appliquée aux éléments traces (Ukonmaanaho et al., 2001). Cela implique un dépôt similaire des particules de Na et des métaux étudiés. Cette dernière hypothèse est *a priori* vérifiée dans le cas de transport longue distance où des particules fines sont impliquées (Ukonmaanaho et al., 2001).

III.2.3 Calcul des différents flux pour les sites d'étude

III.2.3.1 Résultats obtenus avec les différentes méthodes de calcul du dépôt sec

Le dépôt sec a été estimé en utilisant la méthode de l'élément invariant pour Cd, Cu, Cr, Ni, Sb, Pb et Zn. L'utilisation de SO_4 , Cl et Na comme éléments invariants a été testée (Tableau 5. 4). Des pas de temps de calculs différents (quatre semaines ou annuels) ont été utilisés. Le flux net de sulfates étant négatif, SO_4 semble être capté au niveau de la canopée et son utilisation comme traceur n'est pas appropriée.

Le dépôt sec a également été estimé par différence des flux sous et hors couvert pour Cu, Cr, Pb et Sb dont les flux augmentent sous le couvert. En effet, d'après l'équation 5.3, le flux net (eq 5.5) sous couvert s'écrit (si on assimile dépôt humide et précipitations hors couvert :

$$F_{net_{SC}}(i) = F_{SC}(i) - F_{HC}(i) = F_{SC}(i) - DH(i) = DS(i) + Echange(i) \quad \text{Eq 5. 6.}$$

Ainsi, si le terme d'échange est nul (pas d'interaction de l'élément avec la canopée), le flux net est égal au dépôt sec.

Les flux net de Cd, Ni et Zn sont donnés à titre indicatifs. Ces flux nets sous couvert sont négatifs dans de nombreux cas. Ces éléments, apportés par l'atmosphère, interagissent avec la canopée et sont assimilés par la végétation

Tableau 5. 4. Valeurs mesurées des Flux Hors Couvert et Sous Couvert et estimation du Dépôt Sec (DS) par différentes méthodes. F_{HC} = Flux Hors Couvert, F_{SC} = Flux Sous Couvert, $F_{net_{SC}}$ = Flux net sous couvert, DS(Na)an = estimation du dépôt sec en utilisant Na comme élément de référence, sur la base de flux annuels, DS(Na) = estimation du dépôt sec en utilisant Na comme élément de référence sur la base de flux mensuels, DS(Cl) = estimation du dépôt sec en utilisant Cl comme élément de référence sur la base de flux mensuels.

	$g \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$	EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57
Cd	F_{HC}	1,278	0,689	0,308	0,369	0,219	0,335
	F_{SC}	0,542	0,168	0,164	0,203	0,348	0,359
	$F_{net_{SC}}$	-0,74	-0,52	-0,14	-0,17	0,13	0,02
	DS (Na)an	1,026	0,458	0,096	0,064	0,382	0,264
	DS (Na)	1,401	0,757	0,178	0,034	0,324	0,545
	DS (Cl)	2,163	0,776	0,262	0,054	0,505	0,538
Cu	F_{HC}	11,91	7,72	11,07	9,77	8,47	5,6
	F_{SC}	13,34	11,28	19,15	9,35	16,29	9,06
	$F_{net_{SC}}$	1,43	3,56	8,08	-0,42	7,82	3,46
	DS (Na)an	9,56	5,13	3,44	1,7	14,79	4,4
	DS (Na)	9,52	8,16	5,02	0,21	12,63	9,57
	DS (Cl)	21,86	8,34	6,81	1,1	20,12	9,18
Cr	F_{HC}	0,96	0,73	0,91	0,63	0,72	0,68
	F_{SC}	1,43	1,35	8,65	0,58	0,9	0,85
	$F_{net_{SC}}$	0,47	0,62	7,74	-0,05	0,18	0,17
	DS (Na)an	0,77	0,48	0,28	0,11	1,25	0,53
	DS (Na)	0,76	0,95	0,52	0,09	1,22	2,19
	DS (Cl)	1,45	0,85	0,70	0,10	1,61	1,71
Ni	F_{HC}	6,95	3,84	5,52	4,12	6,54	3,22
	F_{SC}	6,37	3,16	3,85	4,82	5,75	4,27
	$F_{net_{SC}}$	-0,58	-0,68	-1,66	0,69	-0,80	1,05
	DS (Na)an	5,58	2,55	1,71	0,72	11,42	2,54
	DS (Na)	5,62	2,69	3,01	0,92	12,19	4,23
	DS (Cl)	10,80	3,18	4,12	0,86	18,46	4,69
Pb	F_{HC}	11,40	2,37	3,47	4,15	2,18	5,15
	F_{SC}	29,07	21,01	36,92	6,61	48,66	8,94
	$F_{net_{SC}}$	17,67	18,64	33,45	2,47	46,48	3,79
	DS (Na)an	9,15	1,57	1,08	0,72	3,80	4,05
	DS (Na)	8,14	3,15	2,36	0,28	3,98	12,73
	DS (Cl)	19,63	3,27	3,27	0,45	5,22	11,42
Sb	F_{HC}	1,82	0,60	4,21	2,29	6,50	0,85
	F_{SC}	7,98	5,94	14,41	9,72	10,07	10,99
	$F_{net_{SC}}$	6,16	5,34	10,20	7,43	3,57	10,14
	DS (Na)an	1,46	0,40	1,31	0,40	11,35	0,67
	DS (Na)	1,35	0,83	2,61	-0,01	3,15	1,34
	DS (Cl)	2,78	0,69	3,42	0,27	8,14	1,46
Zn	F_{HC}	182,2	465,8	132,1	489,1	217,7	172,9
	F_{SC}	213,7	115,7	133,4	104,7	95,2	206,1
	$F_{net_{SC}}$	31,53	-350,04	1,31	-384,41	-122,49	33,20
	DS (Na)an	146,21	309,48	41,02	84,97	380,17	136,06
	DS (Na)	128,5	814,0	87,6	89,2	351,6	342,4
	DS (Cl)	300,8	863,2	104,5	178,4	580,8	313,4

Les résultats présentés dans le tableau sont à la base du choix de la méthode de calcul de dépôt sec : choix de l'élément de référence et du pas de temps.

III.2.3.2 Choix de l'élément invariant

Les estimations de dépôt sec effectuées avec Na et Cl (Tableau 5. 4) sont du même ordre de grandeur, sauf pour les placettes EPC 08 et dans une moindre mesure SP 11, au niveau desquelles les dépôts secs estimés grâce à Cl sont supérieurs à ceux estimés avec Na. En effet, au passage du couvert, les pluvioléssivats s'enrichissent en Cl relativement à Na (Figure 5. 4, EPC 08 à titre d'exemple).

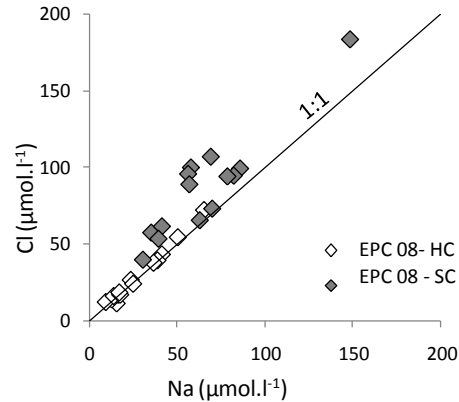


Figure 5. 4. Relation entre les concentrations en Na et Cl dans les pluies Hors Couvert (HC) et Sous Couvert (SC) pour la placette EPC 08.

L'origine principale de Na et Cl dans les précipitations est les sels marins (Ulrich, 1983). Ayant une origine commune, ces deux éléments sont corrélés dans les précipitations hors couvert. Au passage du couvert, le ratio entre ces deux éléments est modifié (Thimonier et al., 2008). Ici, un enrichissement relatif en Cl par rapport à Na est observé dans les pluvioléssivats. Deux hypothèses peuvent être évoquées : le lessivage de Cl ou l'adsorption de Na par la canopée. Il a été observé que Na interagissait très peu avec la canopée (Revue par Staelens et al., 2008). En revanche, le lessivage de Cl de la canopée a été observé dans le cas de feuilles sénescentes (Staelens et al., 2007). Dans le cas de Cl, une origine non marine (industrielle, incinération) est également envisageable (Dambrine et al., 1995).

Ainsi, **Na** semble l'élément le plus adapté pour le traçage des éléments à travers le couvert.

III.2.3.3 Choix du pas de temps de calcul

Le pas de temps considéré influe également sur le bilan (Tableau 5. 4). Dans un premier temps, le calcul du dépôt sec a été effectué sur un pas de temps de quatre semaines (celui des analyses). Le dépôt total annuel a ainsi été calculé en sommant les dépôts secs calculés sur un pas de temps plus court, rapporté au temps de calcul. Le deuxième calcul est annuel, en utilisant les valeurs annuelles de flux hors et sous couvert. Les dépôts basés sur les estimations annuelles sont inférieurs aux estimations mensuelles sauf pour Cd sur SP 11 et HET 64 et Zn sur EPC 08 et SP 11. Dans le cas de SP 57, les écarts importants relevés entre les calculs sur la base annuelle et les calculs sur un pas de temps de quatre semaines sont dus à une surestimation du dépôt sec sur une seule période. Au niveau de cette période, on observe un écart à la corrélation qui existe entre Na et les métaux. L'estimation des dépôts à partir de flux sur une base de temps plus courte est moins fiable (Staelens et al., 2008).

Les estimations de dépôts secs considérées seront celles basées sur Na, pour un **pas de temps annuel**.

III.2.4 Comparaison du flux net sous couvert avec l'estimation du dépôt sec

III.2.4.1 Plomb

Dans le cas de Pb, les résultats présentés au chapitre 4 sur la composition des pluvioléssivats et des aiguilles de sapin montrent peu d'interactions avec le couvert forestier. En effet, les pluvioléssivats sont enrichis en Pb et Pb est accumulé dans les cires des aiguilles. Ceci est en accord avec des résultats précédents (Mayer, 1983). Il est donc possible d'estimer le flux de dépôt sec par la différence des flux hors

et sous couvert forestier. La comparaison des estimations de dépôt par les deux méthodes (Na et différence des flux) montre de fortes différences. Alors que dans le cas de SP 57, les deux estimations sont concordantes ($\approx 4 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ dans les deux cas), des écarts très importants sont observés pour les autres placettes. Les estimations effectuées avec Na sont inférieures aux estimations par la différence des flux. Deux hypothèses peuvent être envisagées.

- (i) Si l'on considère que l'estimation du dépôt sec par Na est correcte, alors l'augmentation des concentrations en Pb dans les pluviollessivats est également due à une exudation de Pb (ayant migré au sein de l'arbre depuis le sol) de la canopée. Il faut alors envisager que du Pb contenu dans les aiguilles ou feuilles soit lessivé, par exemple sous l'action du lessivage conjoint d'acides organiques (Staelens et al., 2008). Cette hypothèse est peu probable puisque l'on a pu constater que dans les aiguilles de sapin, Pb était accumulé dans les cires. De plus, il a été montré que le plomb contenu dans les parties aériennes des arbres avait une origine essentiellement atmosphérique (Hovmand et al., 2008).
- (ii) le dépôt sec insoluble s'accumule au niveau de la canopée et n'est dissout que sous l'action de l'exudation des acides organiques. Ainsi, le flux sous couvert en est augmenté.

En effet, l'utilisation du sodium comme élément invariant suppose que le ratio de Na dans les précipitations humides et sèches est le même que celui de Pb. Cette hypothèse est peu probable dans le cas de Pb qui est peu soluble et dans ce cas, l'estimation du dépôt sec par Na est une sous estimation du dépôt sec total, pour un élément peu soluble comme Pb. Finalement, pour **Pb**, l'estimation du dépôt sec sera basée sur le calcul du **flux net sous couvert**.

III.2.4.2 Cuivre, Chrome et Antimoine

Dans les cas de **Cu**, le flux net sur HET 64 est équilibré (valeurs négatives très faibles). Cela montre qu'une interaction directe de cet élément avec le couvert forestier est possible et ne rend pas pertinente l'utilisation de la différence des flux et l'estimation du dépôt sec sera basé sur **Na** pour ces éléments.

Dans le cas de **Cr**, le flux net est faible sur HET 64. Pour les autres placettes, les estimations par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur, sauf dans le cas du Cr sur EPC 87 dont le flux calculé par différence est largement supérieur à l'estimation par Na. Ceci est dû à des concentrations sous couvert supérieures de novembre à janvier. Cette évolution temporelle des concentrations sous couvert est également observée sur la placette EPC 63 (Figure 5. 5). Ces deux placettes sont proches géographiquement. Un enrichissement sous couvert durant la période de sénescence (automne) des aiguilles est généralement attribuée à un lessivage interne des aiguilles (Staelens et al., 2008). Toutefois, cette hypothèse est peu probable ici puisque cette évolution temporelle n'est pas observée sur les autres placettes. Ainsi, sur EPC 87 et EPC63, une influence locale peut avoir augmenté temporairement le dépôt sec. Ainsi, l'estimation de dépôt sec sera effectuée par le calcul du **flux net sous couvert**.

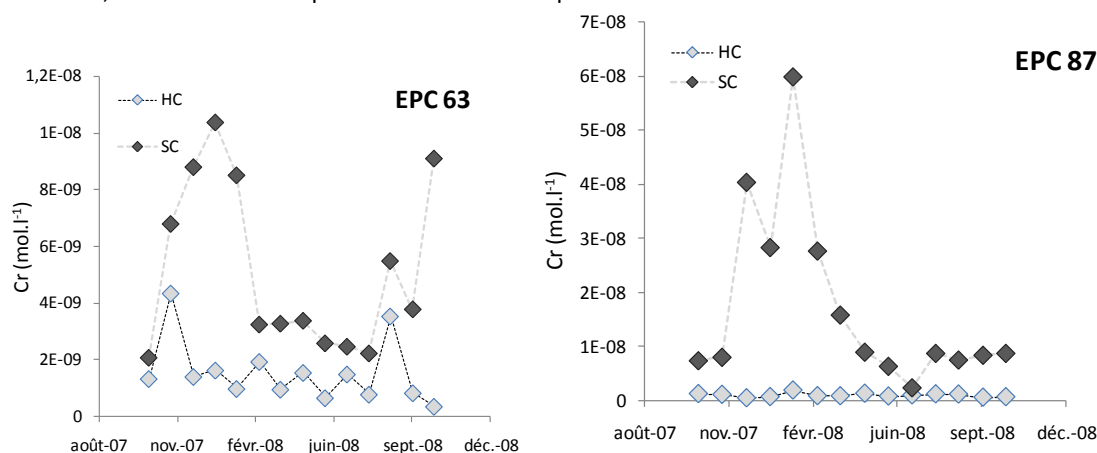


Figure 5. 5. Evolutions temporelles des concentrations en Cr dans les précipitations Hors Couvert (HC) et Sous Couvert (SC) forestier.

Dans le cas de **Sb**, l'estimation du dépôt sec par Na est inférieure à la différence de flux mesurée à travers le couvert (sauf dans le cas de SP 11). Il n'y a pas de données sur le recyclage de Sb dans les écosystèmes forestiers. Toutefois, les analyses de spéciations effectuées dans les pluviollessivats ont montré que Sb était essentiellement présent sous forme « réellement dissoute ». Cependant, une source atmosphérique prépondérante est attendue, du fait du fort enrichissement des précipitations hors couvert (Chapitre 4). De plus, les études menées sur la dynamique de Sb dans les milieux naturels montrent que Sb est transportés par voie atmosphérique sous forme de particules mais qu'il est peu réactif au sein des sols (Filella et al., 2002). Ainsi, l'enrichissement sous couvert de Sb est probablement du à l'accumulation de dépôt sec et non à un recyclage interne.

III.2.5 Proportion du dépôt sec dans les apports atmosphériques

L'estimation du dépôt sec en utilisant Na conduit à la même estimation de la proportion de dépôt sec pour tous les éléments pour un même site. L'utilisation de la différence des flux hors et sous couvert conduit à une autre estimation pour Pb et Cr (Tableau 5. 5).

Cette proportion est la plus faible sur HET 64 pour tous les éléments. En effet, la capacité de capture du dépôt sec des feuillus est inférieure à celle des résineux (Bergkvist, 1989). Le dépôt sec estimé représente de 15 à 91% des dépôts atmosphériques totaux. Ces estimations sont dans la gamme, quoiqu'un peu faibles pour EPC 87 des valeurs de 30 à 50 % estimées par Bergkvist et al., (1989), de 50 % par Ukonmaanaho et al., (2001) et de 40% par Sevel et al., (2009).

Les valeurs pour Pb sont fortes, notamment pour les placettes EPC 63, EPC 87 et SP 11. Des proportions importantes du dépôt sec dans les dépôts atmosphériques ont toutefois été précédemment rapportées : de 80 à 90 (Mayer, 1983).

Tableau 5. 5. Proportion du dépôt sec (%) dans le dépôt atmosphérique total pour les six sites d'étude.

	EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57
Na (tous éléments)	45	40	24	15	64	44
Cr		46	89			
Pb	61	89	91	37	96	42

III.3 Drainage via la solution de sol

III.3.1 Estimation des flux hydriques

Les flux hydriques sur EPC 08 et SP 57 ont été estimés avec le modèle Biljou (Granier et al., 1999). Les données météo, disponibles depuis 15 ans ont été utilisées. En sortie, les teneurs en eau de chaque horizon ont été comparées aux humidités pondérales, mesurées au cours du suivi lors des prélèvements de sol frais. La lame d'eau initiale a été ajustée pour faire correspondre des valeurs de teneurs en eau modélisées par biljou et les teneurs en eau mesurées au cours du suivi.

Pour EPC 63, EPC 87, HET 64 et SP 11, ne disposant pas des données d'entrée nécessaires (météo et densité racinaire au niveau des horizons de sol) à la simulation Biljou, la lame d'eau annuelle a été estimée à partir de la pluie incidente annuelle, selon les relations établies par Badeau et Ulrich, (2008). Les résultats des estimations des lames drainées à 20 et 70 sont reportés au Tableau 5. 6.

Tableau 5. 6. Pourcentages moyens, minimums et maximums de la pluie incidente représenté par les lames d'eau à 20 et 70 cm. Données Badeau et Ulrich, (2008), Annexe 5, utilisation des données RENECOFOR avec données manquantes. Les analyses ont été effectuées durant la période 1995-1999. Les pourcentages sont ensuite appliqués à la pluviométrie de la période de suivi (lame d'eau).

		% de la pluie incidente		Lame d'eau (mm.an^{-1})		Biljou	
		20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm
EPC 08	moy	0,75	0,61	1077,7	872,0	1039	918
	min	0,66	0,49	947,0	706,8		
	max	0,84	0,75	1206,7	1066,0		
EPC 63	moy	0,63	0,46	762,7	559,5		
	min	0,54	0,33	663,2	398,1		
	max	0,69	0,55	838,2	670,3		
EPC 87	moy	0,73	0,56	1205,4	931,3		
	min	0,72	0,51	1188,8	851,7		
	max	0,76	0,60	1258,5	1000,9		
HET 64	moy	0,68	0,56	1126,4	927,2		
	min	0,65	0,50	1084,6	825,6		
	max	0,72	0,62	1202,6	1029,8		
SP 11	moy	0,66	0,45	641,8	441,0		
	min	0,56	0,28	542,2	277,6		
	max	0,74	0,61	721,0	595,5		
SP 57	moy	0,72	0,55	875,2	673,7	842	687
	min	0,66	0,47	796,2	575,5		
	max	0,95	0,94	1155,0	1142,6		

Les estimations de la lame d'eau par les deux méthodes donnent des résultats comparables. Ainsi, l'utilisation des données de précipitation permet d'accéder à des valeurs de lames d'eau fiables.

III.3.2 Estimation des flux d'éléments lessivés

- Dans le cas de EPC 08 et SP 57, le logiciel biljou fourni les lames d'eau au pas de temps journalier. Les concentrations ont été mesurées dans les solutions de sol collectées hebdomadairement et analysées mensuellement (échantillons composites pondérés). Pour obtenir un flux annuel, les concentrations ont été multipliées par les lames d'eau correspondantes et les flux intermédiaires sommés pour obtenir un flux annuel.
- Pour toutes les placettes les lames annuelles estimées à partir de la pluviométrie sont multipliées par la concentration moyenne annuelle.

Les concentrations utilisées sont les concentrations mesurées dans les solutions de sol extraites par bougies poreuses. Les deux types de bougies sont utilisés, sauf dans le cas de Cu, où seules les concentrations mesurées dans les solutions extraites par les bougies en Nylon sont conservées. Dans les cas des horizons où seuls des bougies Téflons ont été installées ou ont fonctionné (EPC 63-20, HET-64 70 et SP-57 20 et 70), les concentrations moyennes mesurées dans les solutions extraites par centrifugation ont été utilisées.

Tableau 5. 7. Flux de métaux dans les eaux de drainage à 20 cm et 70 cm ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Pour les placettes EPC 08 et SP P57, deux estimations des flux de drainage ont été effectuées. La première en utilisant les lames d'eau estimées par biljou et les mesures régulières de concentration. La deuxième en multipliant la concentration annuelle moyenne à la lame d'eau annuelle estimée à partir de la pluviométrie.

	$\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$	Cd	Co	Cu	Cr	Ni	Pb	Sb	Zn
EPC 08	20- biljou	9,7	21,7	8,9	7,2	14,5	16,1	1,3	946
	70 – biljou	6,7	33,9	6,2	1,2	13,9	5,7	0,2	795
	20	10,9	25,4	7,3	7,4	16,1	18,2	1,3	1022
	70	8,2	34,5	5,2	1,2	14,3	7,5	0,2	760
EPC 63	T20	0,12	0,36	5,1	0,3	2,1	0,5	0,38	39
	70	0,074	0,11	0,5	0,09	1,3	0,13	0,15	52
EPC 87	20	0,68	0,07	37,3	3,4	14,6	5,3	1,2	590
HET 64	20	1,7	0,7	15,4	1,4	58,0	1,1	0,17	291
	70	0,2	0,2	3,7	0,5	18,5	0,1	0,03	160
SP 11	20	0,34	2,3	28,7	4,3	20,8	1,9	0,40	58
	70	0,05	0,3	6,1	0,6	3,6	0,4	0,16	13
SP 57	T20 - biljou	1,81	3,92	23,4	3,83	43,0	9,6	2,70	546
	T70 - biljou	1,40	1,78	15,1	3,38	23,9	3,7	1,07	996
SP 57	T20	1,9	3,8	24,3	3,9	59,0	9,0	2,7	617
	T70	1,2	1,5	14,8	2,8	20,1	3,4	0,9	832

Les flux d'éléments sont pour tous les éléments et pour toutes les placettes (sauf dans le cas de Zn sur EPC 63) supérieurs à 20 qu'à 70 cm (Tableau 5. 7). D'une part, les lames d'eau drainées sont supérieures à 20 cm. D'autre part, les conditions physico-chimiques des solutions de sol à 20 cm (plus acides et plus concentrées en COD) induisent une solubilisation favorisée des ETM à 20 cm et ainsi des concentrations supérieures dans la solution de sol (Cf. Chapitre 3).

Les flux d'éléments drainés dans les solutions de sol sont dans la gamme, ou légèrement basses pour Cd, Cu et Pb, des valeurs reportés par Bergkvist et al., (1989) sur la base d'une revue bibliographique, soit pour les flux drainés sous l'horizon de surface : (Cd : $3\text{-}20 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, Cu : $20\text{-}200 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, Cr : $1\text{-}20 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, Ni : $7\text{-}30 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, Pb : $13\text{-}260 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, Zn : $100\text{-}3200 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$).

Les flux les plus importants sont relevés au niveau des placettes EPC 08 et SP 57, qui sont les deux sols les plus acides. Des flux du même ordre sont relevés dans le cas de Ni sur HET 64, alors que les flux sont faibles pour les autres éléments. Cette placette présente des concentrations naturellement élevées en Ni (Cf. chapitre 3, teneurs totales dans les sols).

Pour les placettes EPC 08 et SP 57, deux calculs de flux ont pu être effectués.

- Un calcul « biljou » : des flux sont calculés pour chaque mesure de concentration (mensuelle) et les flux intermédiaires sont sommés pour obtenir un flux annuel
- Un calcul effectué de la même manière que pour les autres placettes, en multipliant la concentration moyenne annuelle à la lame d'eau annuelle estimée à partir de la pluviométrie incidente.

Les écarts entre ces deux calculs de flux sont faibles et ne dépassent que rarement 20% (Tableau 5. 8). L'utilisation de la concentration moyenne annuelle et de la lame d'eau estimée par la pluviométrie n'entraîne ainsi pas d'erreur supérieure à 20 % par rapport à un calcul plus précis, basé sur les concentrations et lames d'eau à un pas de temps plus faible. En effet, les concentrations mesurées dans la solution de sol sont relativement stables.

Tableau 5. 8. Ecart relatifs (%) entre les flux estimés par les deux modes de calcul. Dans le cas de Cu sur SP 57, les concentrations moyennes mesurées dans les solutions de centrifugation ont été utilisées et donc la comparaison n'est pas présentée.

		<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sb</i>	<i>Zn</i>
EPC 08	20	11	15	22	3	10	12	0	7
	70	18	2	19	0	3	24	0	5
SP 57	20	5	3	-	2	27	7	0	12
	70	17	19	-	21	19	9	19	20

III.4 Exportation par la biomasse

III.4.1 Accroissement courant

Dans le cas des peuplements matures étudiés dans le cadre de cette thèse, la biomasse du houppier est considérée constante et l'accroissement ne concerne que le tronc. De plus, lors de la coupe, seuls les troncs sont exportés. Afin d'estimer les flux d'immobilisation par la biomasse (Eq 5.1), les taux d'accroissement du tronc et les concentrations dans ce même compartiment sont nécessaires.

Sur SP 57, l'accroissement a été évalué à partir des inventaires successifs menés sur la placette (Vanderheijden, 2009). Pour les autres placettes, les tables de production (disponibles par essence et par zone géographique), ainsi que la modélisation (HET 64) ont été utilisées pour estimer l'accroissement courant en biomasse. Si plusieurs données d'accroissement sont disponibles, la moyenne est utilisée. Les données de densité de bois n'ont été mesurées que sur SP 57 et SP 11, à l'occasion des campagnes de terrain menées lors de cette étude. Pour les autres placettes, des données de la littérature ont été utilisées (

Tableau 5. 9).

Tableau 5. 9. Données sources et valeurs de l'accroissement courant estimé pour les six sites d'étude. Si plusieurs valeurs sont disponibles, la moyenne est utilisée (indiquée entre parenthèse).

Placette	Source / mode de calcul de l'accroissement	Accroissement courant ($m^3 \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$)	Densité (Source)	Densité ($kg \cdot m^{-3}$)	Accroissement courant ($kg \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$)
EPC 08	Table de production - Epicéa commun nord est/ Cluzeau et al., 1998	15,8 - 11,4	Nys et Ranger, 1981	360	4100/5690 (4900)
EPC 63	Table de production - Epicéa commun ouest du massif central	19,1 - 16,1	Mazet et Nepveu 91	350	5630/6690 (6100)
EPC 87	Table de production - Epicéa commun ouest du massif central	16,2	Mazet et Nepveu 91	350	5670
HET 64	Simulation capsis - Catherine Deleuze	11 - 13	Keller et al., 1976,	550	6000/7100 (6600)
SP 11	Table de production- sapin pectiné des Vosges/ Cluzeau et al., 1998	13,3 - 19,9	Mesures SP 11 INRA Nancy	427 Bois 445 Ecorce	5700/8600 (7100)
SP 57	Gregory Vanderheijden (Inventaires SP 57)	12,4	Mesures SP 57 INRA Nancy	410 Bois 427 Ecorce	5080

III.4.2 Concentrations en ETM dans le bois

Les accroissements courants correspondent à des accroissements du bois de troncs. Afin de calculer les exportations par la biomasse, les données de concentration en ETM dans le bois de troncs sont nécessaires. Elles ont été mesurées sur SP 57, puisque des échantillons des différents compartiments de l'arbre ont pu être échantillonnés (Cf. Chapitre 2). Pour les autres placettes, des données de la littérature ont été collectées. Les données de concentration dans le bois sont toutefois rares (Tableau 5. 10), et à notre connaissance inexistante pour Sb. Dans le cas de SP 57, les concentrations en Sb dans le tronc se sont révélées inférieures aux limites de détection de l'ICP-MS.

Tableau 5. 10. Concentrations mesurées dans le bois de tronc ($\mu\text{g.g}^{-1}$) au cours d'études antérieures et de cette étude.

Source	Type couvert	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Cette étude (moyenne)	Sapin	0,06	0,81	0,52	0,05	1,19	0,06
Schutze et al., 2004	Conifères	0,1-0,5				0,5-10	
	Feuillus	0,05-0,5				0,5-10	
Rossini Oliva et Mingorance, 2006	Pin			0,5-0,8		3,5-4	
Rademacher, 2005 (moyenne)	Hêtre	0,1	1,9	0,5	0,5	0,55	10,5
	Epicea	0,5	0,97	0,63	0,17	5,43	16,3
	Pin	0,3	1,1	0,2	0,6	0,2	12
Morrison et Hogan 1986	Erable/Bouleau	0,19	3,4		0,5	0,3	10
Bowers et Melhuish, 1988	Cyprès/usine de chrome		5,67	10,36	6,62	13,18	36,8

Les concentrations qui ont été considérées pour les estimations d'exportation par la biomasse sont celles de Rademacher, (2005) car ce sont les seules qui correspondent aux essences étudiées, dans le cas de peuplements éloignés de source de pollution directe. Les exportations par la biomasse correspondant à ces estimations de concentrations sont rapportées au Tableau 5. 11.

Tableau 5. 11. Estimation des exportations par la biomasse pour les différentes placettes. L'exportation correspond au produit de l'accroissement courant et de la concentration dans le tronc. Les concentrations sont celles de Rademacher, sauf pour SP 57, où les concentrations ont pu être déterminées lors de cette étude.

Placette	Accroissement courant ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$)	Exportation par la biomasse ($\text{g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$)					
		Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
EPC 08	4896	2,4	4,2	4,4	1,0	8,8	80
EPC 63	6160	3,1	5,2	5,5	1,2	11,1	101
EPC 87	5670	2,8	4,8	5,1	1,1	10,2	93
HET 64	6600	0,7	12,5	3,3	3,3	3,6	69
SP 11	7132	1,3	6,8	2,6	2,3	5,0	191
SP 57	5080	0,6	5,4	2,6	0,5	6,0	48

Les données d'exportation par la biomasse rapportées par Bergkvist et al, (1989) sont extrêmement variables. Selon les types de couvert et de sol, et le contexte de pollution, les estimations d'exportation par la biomasse peuvent varier d'un à deux ordres de grandeur (Cd : de 0,8 à 3,5 g.ha.a^{-1} , Cu : de 3 à 300 g.ha.a^{-1} , Cr : de 0,4 à 65 g.ha.a^{-1} , Ni : de 1 à 88 g.ha.a^{-1} , Pb : de 2 à 76 g.ha.a^{-1} , Zn : de 80 à 900 g.ha.a^{-1}), les valeurs les plus élevées sont toujours relatives à la même étude (Mayer 1986, site du Solling, extrêmement impacté).

Les estimations effectuées ici pour les sites étudiés sont dans la gamme basse.

IV. Bilans d'éléments sur les différentes placettes

IV.1 Etablissement des bilans pour les placettes d'étude

Les différents flux qui ont été détaillés sont utilisés pour l'établissement de bilans à l'échelle des sites d'étude (

Tableau 5. 12). Pour l'établissement des bilans, les flux à 70 cm de profondeur sont considérés. En effet, cela permet de considérer la plus grande colonne de sol possible et d'intégrer au mieux dans le bilan la zone où les racines peuvent capter de la solution de sol.

Tableau 5. 12 . Bilan d'éléments (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) pour les six sites d'étude ('-'= pas de mesures). FHC = Flux Hors Couvert, DS (Na)= Dépôt Sec estimé avec le sodium. Un bilan positif montre une accumulation de l'élément dans la placette, alors qu'un flux négatif montre une perte de cet élément.

			EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57
	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$							
Cd	F_{HC}	(1)	1,28	0,69	0,31	0,37	0,22	0,34
	DS (Na)	(2)	1,03	0,46	0,10	0,06	0,38	0,26
	Flux d'altération	(3)	0,010	0,005	0,012	0,060	0,020	0,003
	Drainage (70 cm)	(4)	-6,7	-0,074	-	-0,2	-0,05	-1,4
	Exportation par la biomasse	(5)	-2,4	-3,1	-2,8	-0,7	-1,3	-0,6
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		-6,8	-2,0	-	-0,4	-0,7	-1,4
Cu	F_{HC}	(1)	11,9	7,7	11,1	9,77	8,5	5,6
	DS (Na)	(2)	9,6	5,1	3,44	1,7	14,79	4,4
	Flux d'altération	(3)	1,4	0,23	0,3	5,7	0,5	0,08
	Drainage (70 cm)	(4)	-6,2	-0,2	-	-3,9	-6,1	-15,1
	Exportation par la biomasse	(5)	-4,2	-5,2	-4,8	-12,5	-6,8	-5,4
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		12,5	7,6	-	-0,7	10,9	-10,4
Cr	F_{HC}	(1)	1,0	0,7	0,9	0,6	0,7	0,7
	DS (Na) ou F_{netSC}^*	(2)	0,8	0,6	7,7	0,1	1,2	0,5
	Flux d'altération	(3)	4,7	0,5	1,7	17,6	4,7	0,5
	Drainage (70 cm)	(4)	-1,2	-0,09	-	-0,5	-0,6	-3,4
	Exportation par la biomasse	(5)	-4,4	-5,5	-5,1	-3,3	-2,6	-2,6
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		0,8	-3,8	5,3	14,6	3,5	-4,2
Ni	F_{HC}	(1)	6,9	3,8	5,5	4,1	6,5	3,2
	DS (Na)	(2)	5,6	2,5	1,7	0,7	11,4	2,5
	Flux d'altération	(3)	0,5	0,2	0,8	8,5	2,1	0,2
	Drainage (70 cm)	(4)	-13,9	-1,3	-	-18,5	-3,6	-23,9
	Exportation par la biomasse	(5)	-1,0	-1,2	-1,1	-3,3	-2,3	-0,5
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		-1,9	4,1	-	-8,5	14,1	-18,4
Pb	F_{HC}	(1)	11,4	2,37	3,47	4,15	2,2	5,2
	F_{netSC}	(2)	17,7	18,6	33,4	2,5	46,5	3,8
	Flux d'altération	(3)	0,8	0,09	1,3	4,6	0,96	0,3
	Drainage (70 cm)	(4)	-5,7	-0,13	-	-0,1	-0,4	-3,7
	Exportation par la biomasse	(5)	-8,8	-11,1	-10,2	-3,6	-5,0	-6,0
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		15,4	9,9	-	7,5	44,2	-0,4
	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$		EPC 08	EPC 63	EPC 87	HET 64	SP 11	SP 57
Zn	F_{HC}	(1)	182	465	132	489	218	173
	DS (Na)	(2)	146	309	41	85	380	136
	Flux d'altération	(3)	1,8	1,0	5,1	20,3	4,8	0,37
	Drainage (70 cm)	(4)	-795	-52	-	-160	-13	-996
	Exportation par la biomasse	(5)	-80	-100	-92	-69	-190	-48
	Bilan (1)+(2)+(3)+(4)+(5)		-545	624	-	365	399	-735

Les bilans sont également présentés à la Figure 5. 6.

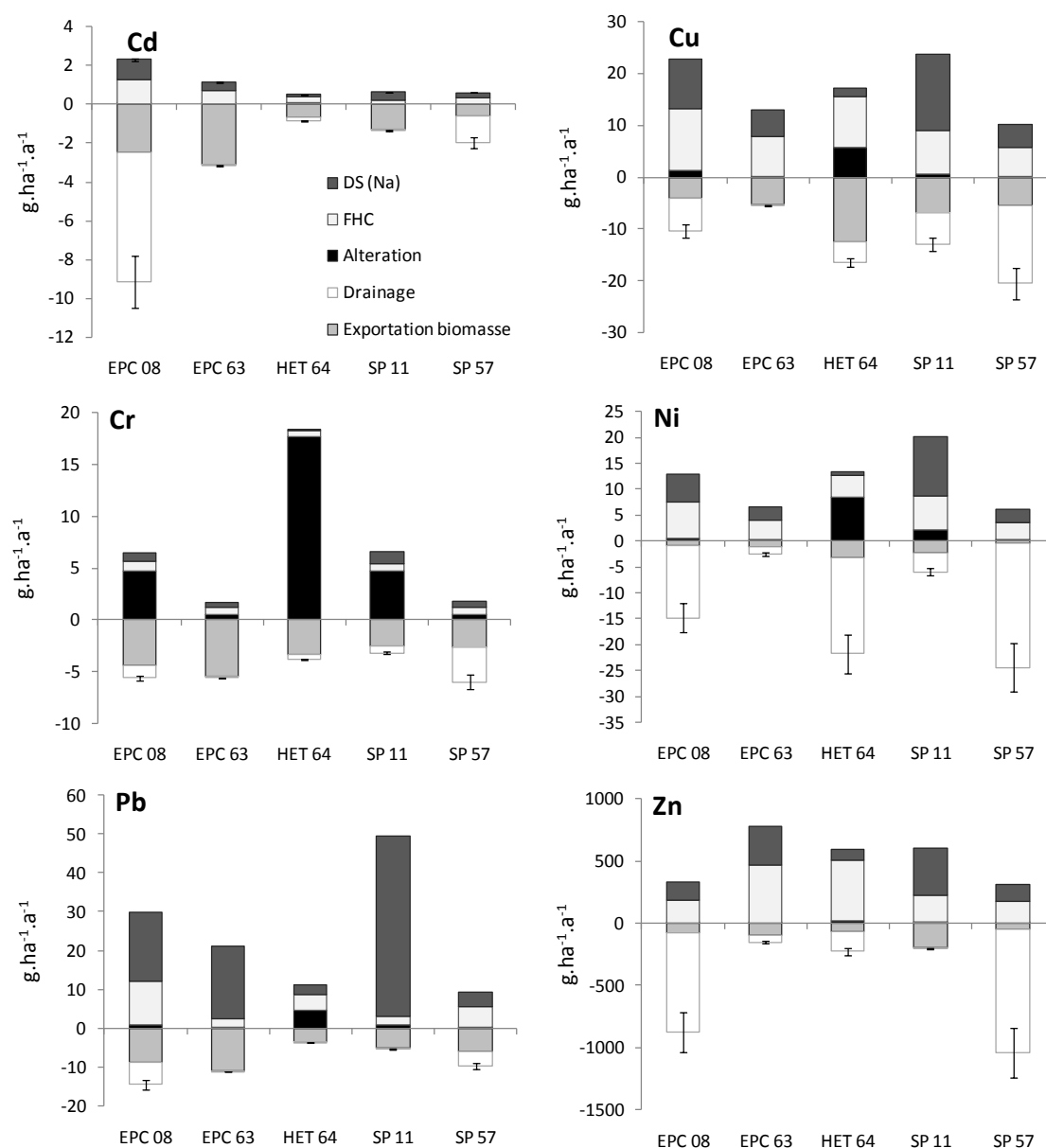


Figure 5. 6. Comparaison des flux annuels intervenant dans le bilan hydrochimique Les barres d'erreur sur le flux de drainage correspondent à une oncertitude de $\pm 20\%$.

Les bilans ne sont pas présentés pour la placette EPC 87 pour laquelle des flux de drainage à 70 cm ne sont pas disponibles. Pour les flux de drainage, une marge d'erreur de 20% (écart maximum relevé entre les estimations des flux de drainage par les deux méthodes) est indiquée par les barres d'erreurs.

IV.2 Importance relative des différents flux

- Les flux d'ETM issus de l'**altération** sont faibles en comparaison des autres flux considérés, sauf dans le cas de Cr pour toutes les placettes et de Cr, Ni, Cu et Pb dans le cas de la placette HET 64. Pour Cr, le flux d'altération est supérieur aux flux atmosphériques sur EPC 08, HET 64 et SP 11. Sur les autres placettes, s'il reste faible, il n'est pas négligeable. La méthode de calcul des taux d'altération peut induire une surestimation de ce flux. Il est reconnu que les incertitudes sur les calculs des taux d'altération sont grandes (de Vries et al., 2005). Ainsi, le flux d'altération de Cr semble largement sur-estimé puisque qu'il est contenu dans des minéraux plutôt résistants à l'altération (Kierczak et al., 2007). De plus, la libération de Cr des minéraux primaires par l'altération est probablement suivie, surtout en conditions basiques de sa re-précipitation sous forme de minéraux secondaires.
- Les **apports atmosphériques** constituent le principal flux d'entrée de l'écosystème, à l'exception de Cr. Il a été discuté auparavant que les apports atmosphériques sont constitués de 15 à 91% (dans le cas du Pb) de dépôt sec. En termes d'impact sur l'écosystème, se pose la question de la disponibilité de ces apports.
- Les flux **d'exportation par la biomasse** ne sont pas systématiquement pris en compte (Bergkvist et al., 1989) dans l'établissement des bilans à l'échelle des écosystèmes forestiers. Ils sont même parfois négligés (Fevrier-Vauleon, 2000; Ukonmaanaho et al. 2001). Les résultats obtenus ici montrent que le flux d'exportation par la biomasse n'est négligeable pour aucun élément, à l'inverse de ce qui avait été supposé auparavant. Son importance dans le bilan dépend de l'élément considéré (Tableau 5. 13). Pour toutes les placettes, il est relativement plus important pour Cd, Cu, et surtout Pb et Cr que pour Zn et Ni. En effet, les résultats obtenus dans les différents compartiments du sapin (Cf. Article STOTEN SP 57) montrent que Cd, Cu et particulièrement Zn et Ni sont transloqués de façon importante du bois de tronc vers les parties supérieures de l'arbre, alors que Pb et Cr sont localisés au niveau du tronc. Ainsi, les éléments les plus mobiles (Cd, Cu, Zn et Ni) sont assimilés par la végétation puis recyclés (pluiolessivats et chute de litière). Leur immobilisation dans le tronc et donc leur exportation de l'écosystème est plus faible que pour Pb et Cr.

Ce résultat est également dépendant du type de sol. En effet, les flux d'exportation par la biomasse sont relativement plus importants sur les placettes EPC 63 et SP 11, sur lesquelles les flux de drainage sont faibles, du fait des très faibles concentrations en solution. A l'inverse, l'exportation par la biomasse est relativement plus faible sur les placettes EPC 08 et SP 57, dont les sols sont acides, entraînant des concentrations en solution et donc des drainages plus forts. Les sites étudiés présentent des pluviométries importantes comparativement à l'échelle nationale. Le flux d'exportation par la biomasse serait comparativement plus important dans le bilan dans le cas de sites au drainage plus faible.

Tableau 5. 13. Proportion du flux d'exportation par la biomasse dans le flux de sortie total de l'écosystème (%)

	EPC 08	EPC 63	HET 64	SP 11	SP 57
Cd	27	98	77	96	29
Cu	40	96	76	53	26
Cr	79	98	87	81	43
Ni	7	49	15	39	2
Pb	61	99	97	92	62
Zn	9	66	30	94	5

- Les flux de **drainage** diffèrent de façon importante d'une placette à l'autre. Alors que les lames drainées ont une amplitude de 440 mm (SP 11) à 930 mm (HET 64), les flux d'éléments drainés varient sur plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, ce sont les fortes différences de concentration observées dans les solutions de sol des différentes placettes qui induisent les différences de drainage entre les placettes. Ainsi, au niveau des sols acides (EPC 08 et SP 57), les flux sont plus importants qu'au niveau des sites plus basiques. Les exceptions à cette observation sont les flux importants de Ni sur HET 64. Dans ce cas, c'est le flux de drainage qui contrôle l'exportation de l'écosystème.

IV.3 Dynamique des éléments

Les bilans diffèrent selon les éléments et les placettes considérées. Cd présente un bilan négatif (exportation d'éléments de la placette) pour tous les sites, alors que Pb présente un bilan positif sur toutes les placettes (équilibre sur SP 57). Pour les autres éléments, les bilans dépendent des placettes considérées. Pour Cu, les bilans sont négatifs (SP 57) et positifs ou équilibrés (HET 64) sur les autres sites. Pour Cr, ils sont négatifs sur EPC 63, EPC 87 et SP 57. Pour Ni, ils sont négatifs sur EPC 08, HET 64 et SP57. Enfin, pour Zn, ils sont négatifs sur EPC 08 et SP 57.

Il apparaît que sur les sites acides EPC 08 (sauf Cd et Cu) et SP 57, et à l'exception de Pb, les bilans d'éléments sont négatifs suite à des flux de drainage importants (Figure 5. 6). C'est un résultat observé au niveau des sites acides, qui constituent des sources de métaux pour les eaux souterraines (Bergkvist et al, 1989 ; Ukonmaanaho et al., 2001).

En revanche, à l'exception de Cd, les bilans sur l'andosol (EPC 63, sauf pour Cd et Cr), et les sites les plus basiques (HET 64, sauf Ni et SP 11) sont toujours positifs. Les flux de drainage sont très faibles sur ces placettes. Ces sites accumulent des métaux.

Si les taux de perte (ratio flux d'exportation ou d'accumulation sur stock total) sont de l'ordre de 1% pour Cd, les taux d'évolution des métaux (pertes ou accumulation dans l'écosystème) sont considérablement plus faibles pour les autres éléments (<0,01%). L'évolution du stock de métaux dans les sites étudiés est donc extrêmement lente. Ce sont des valeurs inférieures à celles de 3% pour Cd rapportées par Bergkvist, (2001).

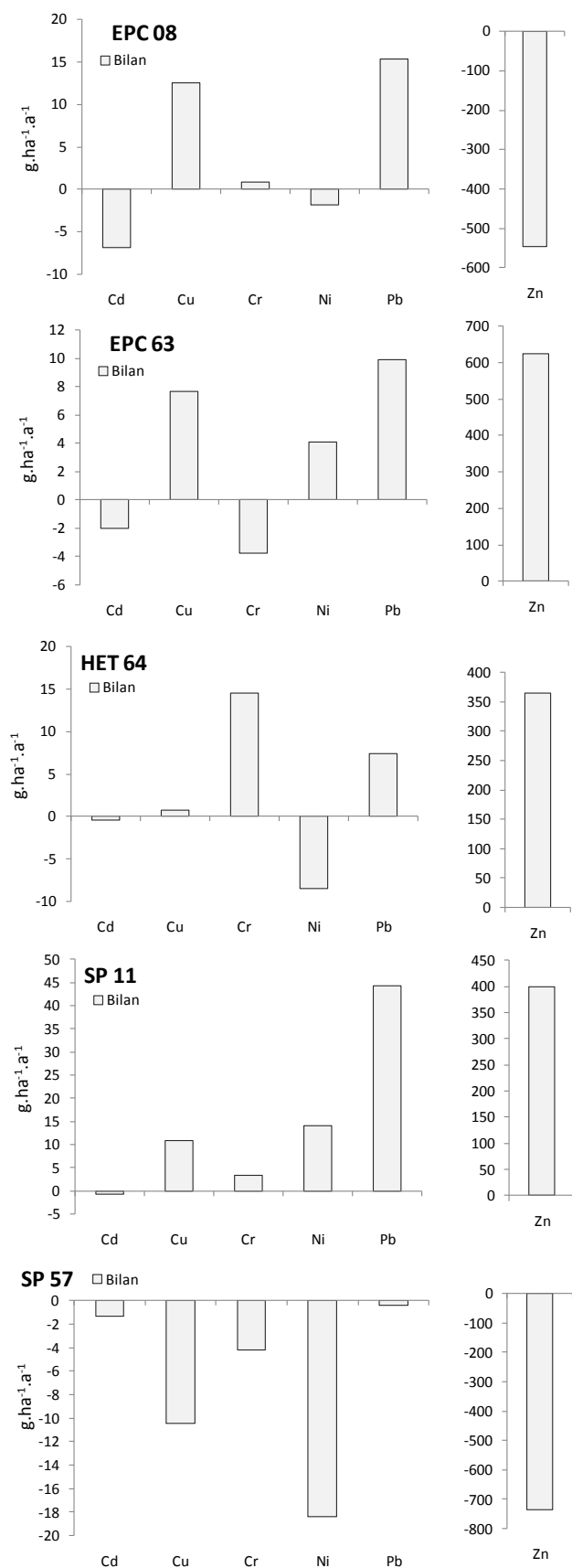


Figure 5. 7. Bilans d'ETM par placettes. g.ha⁻¹.a⁻¹.

IV.4 Incertitudes sur l'établissement des bilans

Les bilans établis ici doivent être considérés avec précaution. En effet, les flux d'altération et de dépôts sec n'ayant pas été mesurés, ils ont du être estimés.

L'incertitude sur le calcul des flux d'altération ne peut pas modifier les bilans pour tous les éléments, sauf pour Cr, pour lequel le flux d'altération est important.

Les flux de dépôt sec en revanche sont probablement sous estimés pour tous les éléments et surestimés dans le cas de Pb. Toutefois, un calcul de bilan incluant une diminution de 20% du flux de dépôt sec pour Pb et une augmentation de 20 % pour les autres éléments ne modifie pas la dynamique des éléments, sauf dans le cas de Ni sur EPC 08, qui passe d'un bilan négatif à l'équilibre. Ainsi, le bilan de Ni sur EPC 08 serait plutôt proche de l'équilibre.

Les deux estimations du flux de drainage n'ont pas montré de différences supérieures à 20 %. Ainsi, une incertitude minimale de 20 % a été portée pour ce flux sur la Figure 5. 6. Là encore, cette incertitude ne modifie pas le bilan global des éléments.

Une incertitude difficile à quantifier provient du fait que l'étude a été effectuée sur une seule année de suivi, du fait des contraintes matérielles et temporelles du travail de thèse. Des résultats plus fiables seraient obtenus si plusieurs années étaient considérées et ainsi la variabilité interannuelle prise en compte.

V. Bilan d'éléments complet sur la placette SP 57 : Importance de la mobilité des ETM au sein de la végétation dans l'établissement des bilans.

Des mesures de concentration en ETM dans les différents compartiments du sapin sur la placette SP 57 ont permis d'étudier la dynamique des ETM au sein des différents compartiments de la végétation. La mobilité des éléments entre ces différents compartiments varie d'un élément à l'autre. Alors que Ni est fortement transloqué vers les parties aériennes de l'arbre et est ainsi peu accumulé dans le tronc, Pb est majoritairement stocké dans le tronc. Les flux d'exportation par la biomasse ont ainsi une importance relative différente dans le bilan à l'échelle de la placette. Alors que l'exportation de Cd, Cu, Ni et Zn est essentiellement due au drainage, l'exportation par la biomasse représente plus de la moitié de l'exportation totale pour Pb. Les bilans à l'échelle de la placette sont négatifs pour Cd, Cu, Ni et Zn et équilibré pour Pb. La prise en compte de l'exportation par la biomasse lors de l'établissement de bilans d'éléments traces dans les écosystèmes forestiers est indispensable à une évaluation correcte de la dynamique des éléments.

Article soumis à *Science of the Total Environment* «Trace element budget in a forest stand (North-Eastern part of France). Role of vegetation ».

Trace element budget in a forest stand (north eastern part of France): Role of vegetation

Gandois L.^{a,b}, Nicolas M.^c, VanderHeijden G.^d, Probst A.^{a,b*}

^a Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France

^b CNRS; EcoLab; F-31326 Castanet-Tolosan, France

^c ONF, Direction technique RENECOFOR, Bd de Constance 77300 Fontainebleau

^d INRA, centre de Nancy. Equipe BEF. 54280 Champenoux.

*corresponding author

Abstract

Trace Metal (TM: Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) behaviour (stocks and annual fluxes) has been evaluated in a forest stand from the North-East of France. TM concentrations were measured in different tree compartment in order to assess TM behaviour in trees. Inputs included atmospheric deposition (both wet and dry) and weathering, and output included leaching and biomass exportation. Atmospheric deposition is the main input flux, and is constituted of about 40% of dry deposition. Biomass exportation is a crucial term when evaluating TM budget. Accurate study of TM mobility between tree compartments (stem wood and bark, branches and needles) indicated that Pb was mainly stored in stem, whereas Zn and Ni and in a lesser extend Cd and Cu were translocated to aerial parts of the tree and recycled in the ecosystem. Relative importance of leaching and biomass exportation for ecosystem exportation depends on the element. For Zn and Ni, leaching is the main output flux (>95% of the total output) and the plot budget (input-output) is negative, whereas for Pb, biomass exportation represents 60 % of the outputs and the budget is balanced. Cd and Cu have intermediate behaviour, with respectively 18 % and 30 % of the total output relative to biomass exportation, and the budgets are negative.

Key-Words: Trace Metal, forest ecosystem, stand budget, stocks, fluxes, vegetation uptake

Introduction

Forest ecosystems located in the North-East of France have suffered from diverse types of atmospheric pollutions, including acidic (Probst et al., 1990) and Trace Metal (TM: Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) deposition (Hernandez et al., 2003). Nowadays, both acidic (Cooper and Jenkins, 2003; Rogora et al., 2006) and metallic (Pacyna et al., 2009) deposition are decreasing in Europe. However, long term atmospheric deposition has highly influenced forest soil composition. Modifications include decrease of soil pH and base saturation (Nilsson and Tyler, 1995) as well as increase of TM content (Steinnes and Friedland, 2005). Prevailing soil acidification will increase mobility and potential impact of TM in forest soils. Soil pH is the main parameter that rules TM availability and solubility (Sauve et al., 2000, Gandois et al., 2010a).

In this context, TM budgets for forest ecosystems have to be studied in order to evaluate the rate and direction for change of TM pools in forest soils, and whether forest ecosystems are sinks or sources of TM (Sevel et al., 2009). Mineral budgets for forest ecosystems have been extensively studied for major elements, mainly in the context of acidification and forestry management (Paces, 1985; Probst et al., 1992; Ranger et al., 1997). TM budgets were less investigated (Heinrichs et Mayer, 1977; Bergkvist et al., 1989; Ukonmaanaho et al., 2001; Sevel et al., 2009).

TM budgets are usually established considering TM fluxes in solution draining the ecosystems (atmospheric deposition and soil leaching), but vegetation is rarely taken into account (Bergkvist et al.,

1989), or even neglected (Ukonmaanaho et al. 2001), although vegetation uptake is of major importance when considering elemental mass balance (Moncoulon et al., 2004). Indeed, cycling by vegetation can be of major importance for TM dynamics in forest ecosystems. Forest cover interacts with atmospheric inputs and modifies their composition (Mayer, 1983; Lovett and Linberg, 1984; Gandois et al., 2010b). Micro nutrients TM (Cu, Ni, Zn) as well as non essential elements (Cd, Pb), are cycled by vegetation, via root assimilation and return to soil via litterfall (Bergkvist et al., 2001; Sevel et al., 2009). In this study, we propose to investigate deeply TM cycles (stocks and fluxes) in a forest stand, including a precise assessment of TM distribution and behaviour in tree compartments.

The objectives of the study are to:

- assess TM dynamics in trees (mobility between tree compartments) by precise vegetation budgets,
- determine the role of vegetation in TM behavior in forest ecosystems,
- evaluate TM stocks and fluxes at the plot scale in order to establish TM budgets at forest stand scale.

Material and methods

Studied site

The study site is located in the north-east of France, in the Vosges Mountains (48°N, 7°E). This site belongs to the French RENECOFOR network (Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers, i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystems, Ulrich et al. 1995), managed by the ONF (Office National des Forêts, i.e. French Forest Board). This network is a part of the European network ICP Forest (level II).

The main sites properties are summarized in Table 1. The silver fir (*Abies Alba Miller.*) stand is matured (70 years). The soil is a sandy dystic cambisol (VWR) derived from colluvion of vosgian sandstone, which is mainly composed of quartz. The humus is of oligomull type. The soil is acidic (Table 1), and moreover, this studied site is located in the Vosges area, which has undergone for decades acidic atmospheric inputs (Probst et al., 1990, 1995). Acidification of soils and soil solution has occurred, without recovery since the beginning of the last century (Moncoulon et al., 2007; Van der Heijden et al., submitted). The mean (1993-2007 period) average precipitation is 1380 mm.

The trace metal content in soil has been determined and an atmospheric contribution has been proved using enrichment factor calculation ($EF > 2$), especially for Pb and Cu (Gandois et al., 2010b).

Table 1: Studied site properties

Forest stand (age)	Humus/ Soil type	Layer	Mean depth (cm)	Texture	pH ¹	OC ² g.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Cu	Ni	Pb	Zn
Abies Alba M. (70 years)	Oligomull	F	0.2	Sand	4.4	299.2	0.226	7.72	4.00	18.94	34.48
		A	0 - 5		3.9	26.2	0.021	3.73	2.18	23.95	12.55
	Dystic Cambisol	A/S	5 - 15		4.3	9.7	0.025	1.85	2.55	18.65	11.12
		S1	15 - 70		4.7	4.3	0.022	2.64	6.38	10.35	22.20

Data from (Brêthes et al., 1997), except TM concentration from (Gandois et al., 2010b)

Sampling procedure and sample treatment

Sampling

Two soil pits (described in Brêthes and Ulrich, 1997) were sampled after having been refreshed with clean plastic tools. Each soil layer was sampled for chemical analyses and bulk density measurement. Forest floor (humus F layer) was sampled in five pits on the studied sites. Biomass was evaluated by sampling and weighting a precise surface of litter after drying to constant weight (65°C). In June 2007, a thinning was performed on the studied site. Twelve trees were selected in order to represent the class diameter variation of the stand. For each tree, 5 disks of stem wood, and three branches were sampled. Branches were sorted between principal axis, ramification and needles. For each tree, a composite sample for stem wood and stem bark was made by pooling the five disks on a weighted average basis. Bulk Precipitation (BP) and Throughfall (TF) were collected weekly during one year (from September 2007 to October 2008). Sampling procedure is based on the ICP (<http://www.icp-forests.org/>) protocol, currently applied on these sites. BP was collected in a clearing located next to the forest sites using a 20 cm diameter high density polyethylene (HDPE) funnel linked to a 2 l polypropylene (PP) bottle. The funnel was changed every four weeks. TF was collected using three PVC gutters connected to a 20 l HDPE drum. All equipments used to collect and store samples were thoroughly rinsed with 1N HCl and ultra pure MilliQ water. Immediately after being collected, samples were sent to the laboratory in refrigerated tanks and stored in a cold room (4°C) before being analyzed within a few days. During the same period, soil solutions were sampled at two depths (20 and 70 cm) with Teflon suction cups (Prenart equipment Aps). Two suction cups were connected to a HDPE bottle at each depth. Samples were collected weekly and the bottles placed under vacuum with hand operated vacuum pumps. Analyses were performed on volume averaged composite samples every four weeks.

Sample treatment

- Soils and forest floor

In the laboratory, soil samples were dried at room temperature, sieved with a 2 mm nylon mesh and kept in polypropylene bags before analysis of total metal content, extractable pool and main soil parameters. The main soil parameters, as well as forest floor total metal content of trace (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) and major (Ca, Na, K, Mg, Al, Fe) elements (after HF/HClO₄ dissolution procedure) and Si content (after alkaline fusion dissolution), were analyzed at the INRA Laboratory of Soil Science-Arras (France) following standardized methods (<http://www.arras.inra.fr/>).

Exchangeable content of soil samples was investigated using 0.01M CaCl₂ extraction (Houba et al. 1996; Menzies et al., 2007) according to the protocol described by Houba et al. (2000). Three grams of dried soil (<2mm fraction) were shaken for two hours with 30 ml of 0.01 M CaCl₂ in polypropylene tubes (previously rinsed with 0,1N HCl and extra pure water). Each tube was centrifuged for 20 minutes at 3000g. The supernatant was removed. An aliquot was used for pH measurement. The supernatant was then filtered (SFAC filters, 0.2 µm) and acidified (2% ultrapure HNO₃) for analytical work.

- Vegetation

Samples were dried (65°C) and weighed for biomass estimation. Then samples were grinded either in an agate or in a stainless steel grinder. A comparison of analytical results obtained for the sets of samples grinded with the two kinds of grinders showed no contamination.

H₂O₂/HNO₃ digestion of samples was performed in a microwave at 220°C and 20 bars. Blanks showed no contamination during the digestion process: measured concentrations were always below the detection limits of the ICP-MS. The repeatability of the method was checked by mineralisation and analysis of triplicates. Coefficients of variation were less than 5%. The precision of the methods was estimated by analysing trace elements of a standard certified material (1575a, pine needles). Twelve analytical replicates of the standard showed a slight underestimation of TM concentration (-18% for Ni, -7% for Cu, -

13% for Zn, -21 % for Cd and -2%for Pb). These values are typical of deviation from certified values of 5 to 30 % as reported by Feng et al., (1999) during analysis of certified vegetation materials.

- Solutions

After pH and conductivity measurements, all samples were filtered through a 0.22 µm nitrocellulose filter.

Chemical analysis

Trace elements were measured in solutions and digested samples by ICP-MS (7500 ce, Agilent Technologies). Solution samples were acidified (2%) with ultrapure HNO₃ prior to ICP-MS analysis and kept in frozen chamber. ¹¹⁵In was used as an internal standard and SLRS-4 (River water certified for trace elements) as a reference material for each run and accuracy (recovery>95%) was checked. Quantification limits were 0.5 µg.l⁻¹ for Fe and Al, less than 0.05 µg.l⁻¹ for Mn, Ni, Cu and Zn and less than 0.005 µg.l⁻¹ for Cd, Zn and Pb. Dissolved Organic Carbon (DOC) analyses were performed on HCl acidified samples kept in glass devices with a Shimatzu apparatus TOC 5000. Quantification limit was 0.7mgC.l⁻¹.

Calculations

- Biomass and mineral mass

Biomass and mineral-mass models (equations predicting biomass or mineral-mass of a given nutrient from a tree measurement, in our case, diameter at breast height) were established. To estimate the growth of above-ground biomass and the increase in mineral-mass, the equations were applied to regular inventories that had been performed during the past 15 years (Van der Heijden et al., Submitted).

- Stocks

Stocks of elements in vegetation compartments and forest floor were calculated by multiplying element concentration by biomass and are expressed in g or kg by hectares.

Stocks of elements in soils were calculated by multiplying element concentration by the apparent density and the depth of the soil layer. They are expressed in g or kg by hectares.

- Fluxes

Atmospheric input flux is the sum of wet and dry deposition. Total Deposition (TD) is the sum of wet atmospheric inputs and canopy interception of Dry Deposition (DD). BD represents wet and a small undefined fraction of dry deposition on funnels. Although wet-only precipitation measurements are more appropriate, BD data are often used as input for the canopy budget model (see the review by Staelens et al. (2008)).

The additional TM dry deposition intercepted by the canopy has been shown to be important (Bergkvist et al., 1989; Ukonmaanaho et al., 2001) and thus has to be taken into account in TM budgets in forest ecosystems. Direct measurement of dry deposition is quite impossible in forest ecosystems. Indirect estimations, such as the filtering approach (Ulrich, 1983) are used. Na, which is supposed not to interact with the canopy, is chosen as a reference ion (Ulrich, 1983; Bredemeier et al., 1988; Ukonmaanaho et al., 2001). DD for Na is calculated by the difference between TF and BD.

$$DD(Na) = F_{TF}(Na) - F_{BP}(Na) \quad \text{Eq.1,}$$

Where $DD(Na)$ is the flux of dry deposition for Na (g.ha⁻¹.a⁻¹), $F_{TF}(Na)$ is the throughfall flux of Na (g.ha⁻¹.a⁻¹), and $F_{BP}(Na)$ is the BD flux of Na (g.ha⁻¹.a⁻¹). Calculation is made on an annual basis.

Dry deposition of a given element (i) was then calculated by the product of DD for Na with bulk input of the element and Na.

$$DD(i) = F_{BD}(i) * \frac{DD(Na)}{F_{BD}(Na)}, \quad \text{Eq.2,}$$

Where $DD(i)$ is the flux of dry deposition for i ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$) and $F_{BD}(i)$ is the Open Field precipitation flux of i ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$).

In the case of Pb, which is supposed not to interact with the canopy (Mayer, 1983; Gandois et al., 2010), the additional dry deposition is estimated by the difference between TF and BD (Eq. 1).

Element immobilization by vegetation was considered for the harvestable parts of the tree (i.e. the stem) in this type of forest. It was estimated by multiplying the current increase of wood by stem wood and bark element concentration, taking into account their biomass proportion.

Drainage water fluxes were calculated with the BILJOU model (Granier et al., 1999). The model was calibrated with monthly measurement of soil moisture during the survey (Van der Heijden et al., submitted). The drainage amount of water was multiplied by the corresponding measured mean concentrations in soil solution. The calculated fluxes were summed to obtain the annual elemental flux.

Weathering fluxes were based on major cation weathering fluxes estimation (Profile, model (Sverdrup and Warfinge, 1993). Weathering rates of trace elements were assumed to be proportional to weathering rates for major element (Paces, 1998).

Results

TM concentrations in precipitation and soil solution

Mean TM concentrations in atmospheric inputs and soil solutions are reported in table 2. Rainfall TM concentrations change as the water percolates through forest cover, as a result of all the processes occurring at the canopy level (exchange with canopy and accumulation of dry deposition (Lovett and Lindberg, 1984). The investigations on TM speciation in throughfall allowed to identify the main processes involved for each element (Gandois et al., 2010b). Ni, Cd and Zn are mostly found in throughfall in a labile form, and are thus possibly assimilated by vegetation. Pb and Cu are strongly complexed by DOC in throughfall and their increased concentration under canopy is supposed to result from the dissolution of accumulated dry deposition (Hou et al., 2005).

Soil solution pH, as well as Ni, Cu and Cd concentrations are not significantly (Kruskal Wallis, $\alpha=0.05$) different in soil solution at 20 and 70 cm. Pb concentrations are significantly higher at 20 cm in relation with the higher DOC concentration. below the organic layer might have enhanced Pb solubility (Gandois et al., 2010a). Zn concentrations are higher in the deep layer following total zinc concentration in soil, which increases with depth.

Trace element in vegetation

Concentrations

Mean concentrations measured in all studied tree compartments are presented in table 3., The lowest concentrations of Cd, Cu, Ni and Zn are found in the stem wood, whereas the lowest concentrations of Pb are in needles. The highest concentrations are measured in branches (ramification) for Cu, Pb and Zn, in needles for Ni and in bark for Cd. A concentration increase is observed for all elements in branches from principal axis to ramification. These elemental repartitions between tree compartments are similar to what was observed by Morrison and Hogan (1986) in a sugar maple birch stand.

Measured concentrations are in the range (or even below) of concentrations measured in non contaminated sites for various tree species, including sugar maple and yellow birch (Morrison et Hogan,

1986), pine, spruce, oak and beech (Rademacher, 2005); Italian stone pine and oleander (Rossini Oliva and Mingorance, 2006).

Ratios between TM concentrations in tree compartments (Figure 1) relative to concentration in wood, were calculated in order to evaluate element accumulation and movement in the tree (Rossini Oliva and Mingorance, 2006). The ratios for bark are above 1 for all elements, except Pb (Figure 1). The same results are observed for the ratios Branche-Axis/Stem-Wood and Needles/Stem-Wood. Higher concentrations of TM are measured in the crown compared to the stem (except for Pb in branches axis and needles). Calculated ratios for Ni are particularly high, as a result of very low Ni concentration in stem. The standard deviation is high but all measured ratio are far above 1.

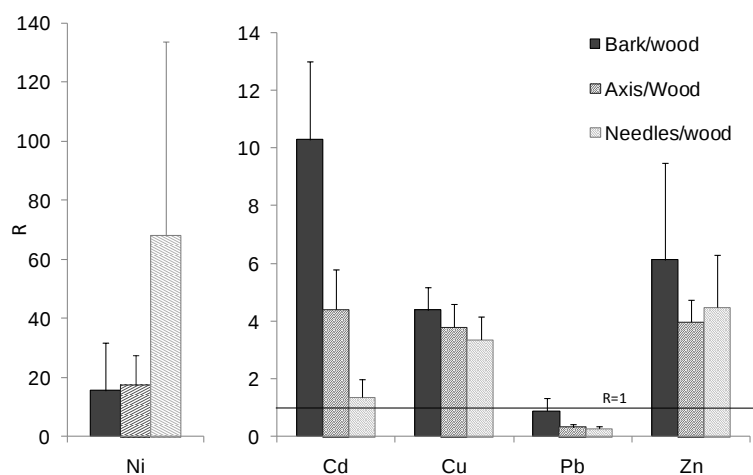


Figure 1. Ratio of TM concentrations measured in bark to wood, branches to wood and needles to wood. n=12.

Table 2: Mean and standard deviation of element and Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations, pH measured in the different solutions of the plot.

		DOC mg.l ⁻¹	pH	Cd	Cu	Ni µg.l ⁻¹	Pb	Zn
Atmospheric Inputs	Bulk	--	4.6±0.4	0.028±0.030	0.46±0.36	0.27±0.19	0.42±0.67	14.2±16.3
	Throughfall	9.3±5.2	4.7±0.5	0.058±0.030	1.46±1.02	0.69±0.35	1.44±1.10	33.2±20.6
Soil solution	20 cm	10.3± 2.0	4.2±0.2	0.211±0.050	4.13±1.94	6.75±7.61	1.02±0.37	70.5±53.5
	70 cm	6.7± 1.6	4.4±0.4	0.176±0.040	2.98±1.44	2.99±0.65	0.51±0.36	123.4±36.0

Table3: Biomass Biomass, mean and standard deviation of TM concentrations measured in the different compartments of tree.

Vegetation compartment	Biomass t.ha ⁻¹	Ca µg.g ⁻¹	Mg	K	Na	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Stem-Bark	118.17	4838±546	253±39	2254±217	17±4	0.63 ±0.16	3.62±0.53	0.58±0.6	1.04±0.47	41.5±32.5
Stem-Wood	12.13	387±65	56±8	625±147	4±1	0.06 ±0.03	0.79±0.26	0.04±0.03	1.19±0.48	6.3±2.22
Branche-Axis	13.29	1951±299	174±27	1644±495	9±3	0.27±0.08	3.11±0.54	0.68±0.31	0.38±0.06	26.4±9.54
Branche-Ramification	6.29	2997±357	308±44	3379±703	23±6	0.40 ±0.07	5.76±0.76	1.83±0.68	2.30±0.94	51.0±11.9
Needles	12.13	5455±666	416±77	4851±458	33±11	0.08±0.04	2.76±0.66	2.75±1.05	0.33±0.11	28.4±9.5

Elemental correlation analysis in vegetation

A correlation analysis was performed between trace and major elements concentrations in all tree compartments. Significant ($p < 0.01$) spearman coefficients are reported in Table 4.

No significant correlations are observed between TM in stem. However, some significant correlations are observed in the upper tree compartments, revealing joint dynamics for TM (Table 4). Significant positive correlations are observed between Ni, Cu and Zn concentrations in branches ramifications and in needles, and between Ni and Cu concentrations in branches axis. Zn is positively correlated to Cd and Cu in needles (Figure 2a).

Studied TM are also strongly positively associated with major elements (Table 4). Zn and Cd are positively correlated with Ca in branches and needles. Mg is positively correlated to Ni, Cu and Zn in branches (Figure 2b, branches ramifications given as examples) and to Zn and Cd in needles. K is positively correlated to Ni and Cu in branches and to Cu in stem. Na shows a positive correlation with Ni and Cu in branches and negative significant correlation with Cu, Zn and Cd in needles.

Table 4. Spearman correlation coefficients ($p < 0.01$) between TM and major element concentrations in the different tree compartments. Br-A=Branches-Axis, Br-R=Branches-Ramification, Stem-W=Stem-Wood. $n=12$ in each compartment.

	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Na	Br-Ax (0.67) Br-R (0.68)	Br-Ax (0.64) Needles (-0.73)	Needles (-0.63)	Needles (-0.64)	
Mg	Br-Ax (0.65) Br-R (0.79)	Br-R (0.72)	Br-Ax (0.60) Br-R (0.58) Needles (0.86)	Needles (0.77)	
K	Br-Ax (0.60) Br-R (0.60)	Stem-W(0.85) Br-Ax (0.84) Br-R (0.81)			
Ca			Br-Ax (0.77) Br-R (0.69) Needles (0.80)	Br-Ax (0.67) Br-R (0.66) Needles (0.82)	
Ni		Br-Ax (0.64) Br-R (0.65) Needles (0.65)	Br-R (0.66)		
Cu			Needles (0.66)		
Zn				Needles (0.93)	
Cd					
Pb					

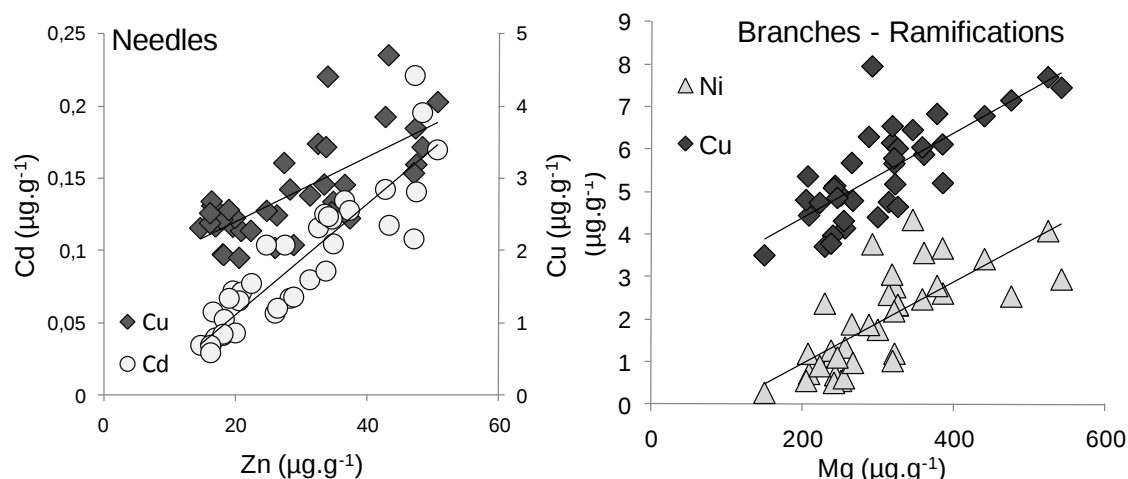


Figure 2. (a) Relationship between Zn and Cd and Cu concentrations in pine needles. (b) Relationship between Mg and Cu and Ni in branches ramifications

Stocks of Trace Metal in the ecosystem

Humus and soils

Total element storage in litter, total soil (<2mm) and exchangeable pool for the different soils layers are reported in Table 5.

Table 5. Biomass, litter and soils stocks of total (Tot) and exchangeable (Ech.) elements according to the soil layer.

Layer	Depth Min -Max (cm)	Biomass t.ha ⁻¹		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
				Tot	Ex	Tot	Ex	Tot	Ex	Tot	Ex	Tot	Ex
F	0.2	10.1	g.ha ⁻¹	1.323	n.a	46.3	n.a	24.06	n.a	111.44	n.a	202.0	n.a
A	0 - 5			0.017	0.007	2.4	0.05	1.72	0.085	21.25	0.428	9.7	1.4
A/S	5 - 15			0.028	0.015	2.1	0.19	2.86	0.088	21.17	0.171	12.5	1.1
S1	15 - 70		kg.ha ⁻¹	0.114	0.028	14.5	2.17	38.26	0.153	58.3	0.105	127	5.9

Litter stocks are small compared to total soil stocks. Humus is of oligomull type with a quick turnover and therefore the forest floor is very thin. Consequently its low mass (around 10 t.ha⁻¹) represents a low metal storage compartment. TM content in the forest floor is in the order: Zn>Pb>Cu>Ni>Cd. In soil, the element stocks are in the order: Zn>Pb>Ni>Cu>Cd. In soil layers, stocks increase with depth as layer thickness increases too. Exchangeable metal stocks vary from one element to another, but generally increase with depth, except for Pb (decrease with depth) and for Zn (constant).

The respective percentages of the element stocks in trees, forest floor, soil exchangeable and non exchangeable TM in soil, are mentioned in figure 3. Soil is the most important compartment storage in the ecosystem for trace metal. The element proportion in surface (A and A/S) layers is significant for Pb (42% of the total soil content) and in a lesser extend for Cd and Cu (20%). Ni and Zn are mainly stored in the deeper layer. Exchangeable TM represents 27 % of the total metal stock for Cd, 13 % for Cu, 6% for Zn and less than 1% for Ni and Pb. Percentages of elements stored in vegetation and humus are low (<2%), except for Cd (9% in vegetation). Indeed, Cd is the most extractable studied element (Rieuwerts et al.,

2006; Gandois et al., 2010a). The observed high availability to vegetation is therefore linked to exchangeability in soil.

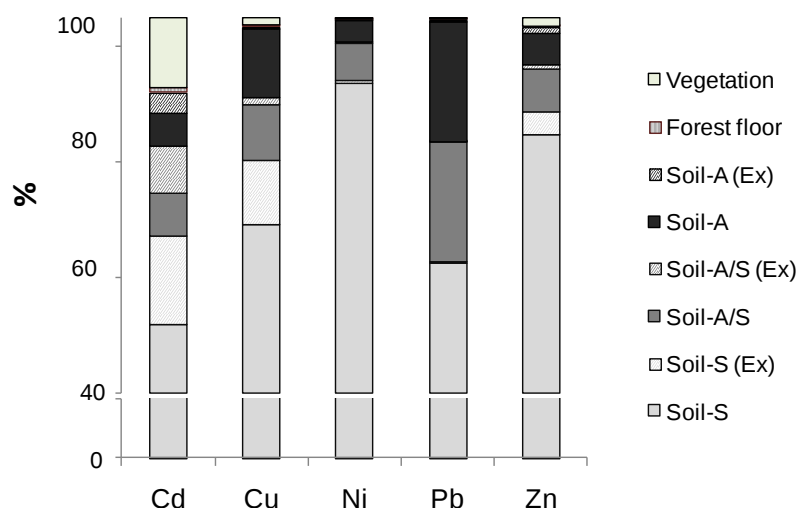


Figure 3. Percentages of TM stocks contained in vegetation, forest floor, exchangeable and non exchangeable pools of soils. The soil stocks are given for the three layers (A, A/S and S).

Vegetation

Vegetation biomass is mainly composed of stem wood biomass (Table 3). Total stocks of elements in the trees depend on the element. The stocks are in the order: $Cd < Ni < Pb < Cu < Zn$ (Figure 4). Except for Ni, stem wood is the main storage compartment: from 36% for Cd to 82 % for Pb. Entire stem (wood+bark) represents from 59 to 87 % of the total elemental stock in vegetation. This is in the range of the 70% of the total stock reported in stem by Morrison and Hogan (1986). Branches (principal axis and ramifications) constitute from 11% (Pb) to 27 % (Cd) of the stock. Needles stand for a small pool of TM, from less than 1% (Pb) to 6% (Zn) of the total element stock. Nevertheless, Ni is an exception; needles reach 26% of the total vegetation storage.

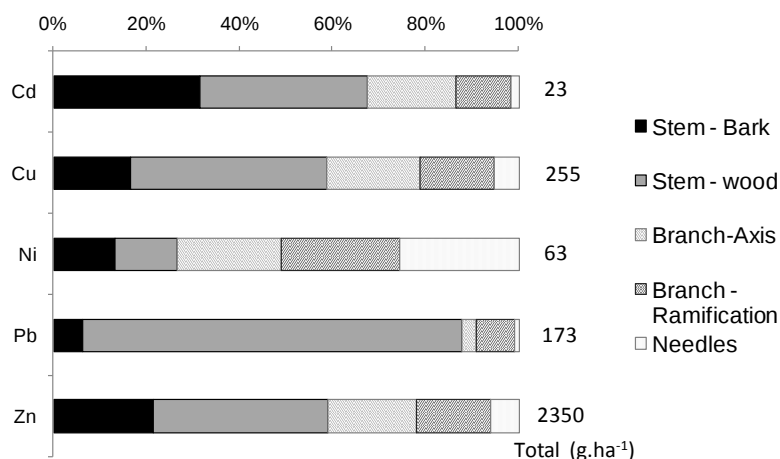


Figure 4: Stock of TM in vegetation and distribution between tree compartments

TM budget at the stand scale

At the equilibrium, the hydrochemical budget at a catchment or a stand scale can be written as follows (Bergkvist et al., 1989) (Eq 3):

$$\text{Inputs} - \text{Outputs} + \Delta\text{Stocks} = 0$$

$$(\text{Atmospheric Inputs} + \text{Weathering}) - (\text{Leaching} + \text{Biomass Exportation}) + \Delta\text{Stocks} = 0$$

The fluxes estimated as described in section 2 are summarized on figure 5 and Table 6. Atmospheric inputs include BD and estimation of DD. The stand scale budget is established considering the leaching flux at 70 cm, in order to include roots. Indeed 80% of the fine roots are located above 70 cm (Brêthes and Ulrich, 1997). A budget is also established considering the leaching flux at 20 cm. This allows to study the surface soil layer behavior.

Table 6. Element budget at the stand scale. Budget is calculated as input-output. BD: Bulk Deposition; DD: Dry Deposition

	g.ha ⁻¹ .an ⁻¹	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Input	OFP	0.33	5.6	3.2	5.2	173
	DD	0.26	4.4	2.5	3.8/4.1*	136
	Weathering	0.0033	0.08	0.25	0.34	0.4
Output	Leaching (20 cm)	1.81	23.4	43.0	9.6	546
	Leaching (70 cm)	1.40	15.1	23.9	3.7	996
	Biomass exportation	0.57	5.4	0.5	6.0	48
Budget	20 cm	-1.77	-18.7	-37.5	-6.1	-284
	70 cm	-1.37	-10.4	-18.4	-0.2	-735

**(TF-OFP)/Estimation based on Na

Weathering input fluxes are weak compared to other fluxes (one or two order of magnitude lower). In temperate climate, weathering fluxes are often insignificant compared to other fluxes (de Vries et al., 1998). Although, in boreal soils weathering fluxes were found to be in the order of magnitude of other considered fluxes in the corresponding catchment (Starr et al., 2003).

Consequently, the major TM inputs in the forest ecosystem come from the atmosphere. Dry deposition (DD) constitutes almost half of the total atmospheric inputs. Both methods used to estimate dry deposition of Pb (net flux and filtering approach) provide similar results (3.9 g.ha⁻¹.a⁻¹ for the filtering approach 4.1 g.ha⁻¹.a⁻¹ for the net flux).

Leaching fluxes are higher for Cd, Cu, Ni and Pb at 20 cm compared to 70 cm, as a result of the drainage water flux decrease from 20 to 70 cm (840 to 690 mm). These elements are thus immobilized through the soil column (Table 6). On the opposite, Zn fluxes are higher at 70 cm, in relation with higher Zn concentration in soil solution in the deep layers.

Leaching fluxes at 70 cm are the main output fluxes for Cd, Ni, Cu and Zn. High leaching of TM due to acidic conditions in soils has been reported (Bergkvist et al., 1989).

Biomass exportation constitute less than 5% of the output fluxes from the ecosystem for Ni and Zn, 18 % for Cu, 30 % for Cd and 60% for Pb.

All budgets are negative if calculated for the upper layer (20 cm). The calculated budget for the whole soil column (70 cm) is almost balanced for Pb (Fig.5), whereas it is negative for Cd, Cu, Ni and Zn. The site is a net source for these latter elements.

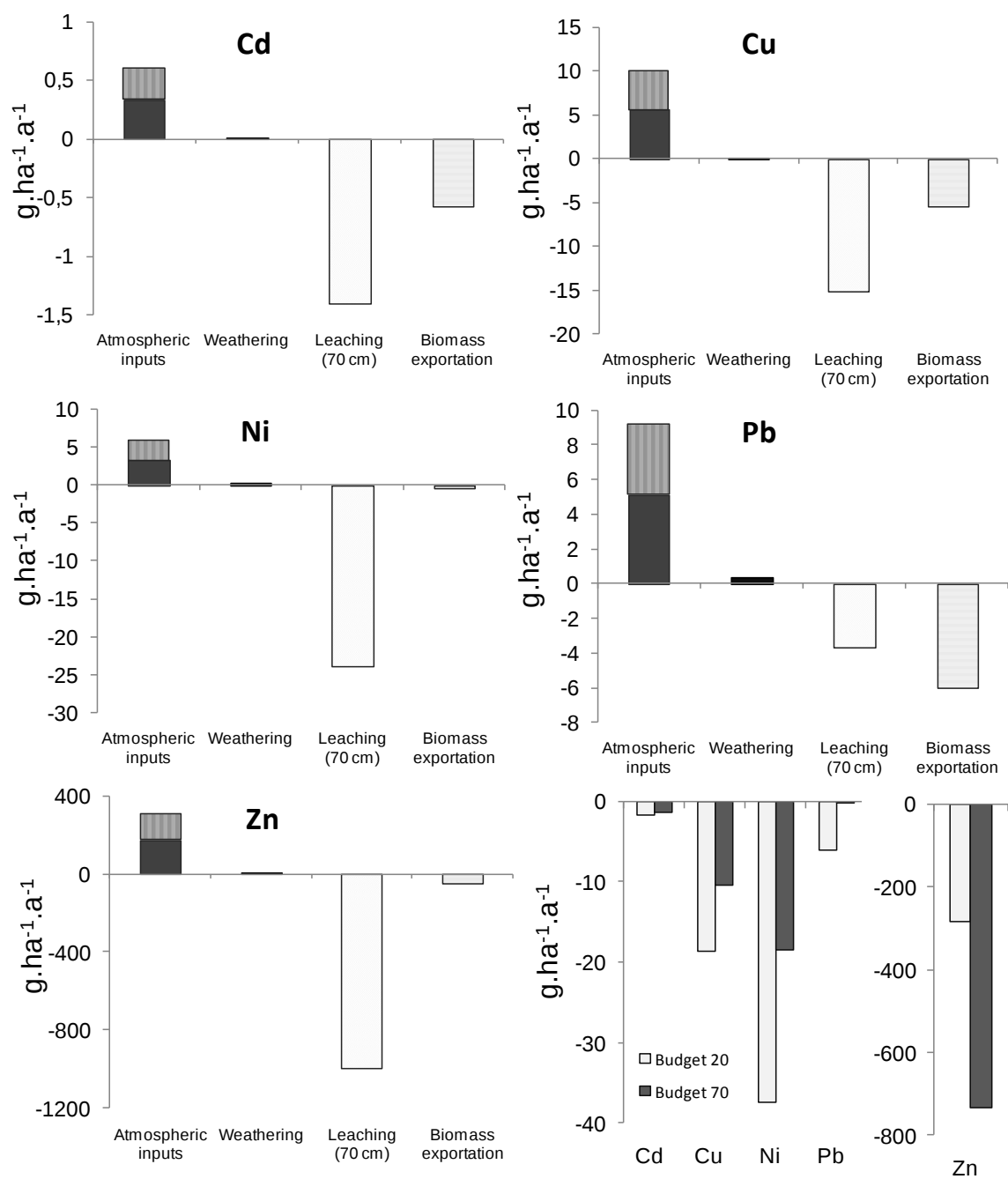


Figure 4. Element budget at the plot scale

Discussion

Role of vegetation in element cycling and controlling atmospheric deposition of TM

Element mobility in silver fir tree

Cu, Cd, Ni and Zn concentrations were correlated with major elements (K, Ca, Mg) in tree compartments. K, Ca and Mg are known to be highly recycled in forest ecosystems. These macro-nutrients are taken up from soil by trees and are translocated from older to new tissues (Bartoli, 1986; Ranger et al., 1997). Due to canopy exchange with atmospheric cations and protons, they are leached from canopy (Probst et al., 1992; Hou et al., 2005) and are enriched in throughfall. They are therefore greatly cycled in the ecosystem. It is thus expected that Cd, Cu, Ni and Zn, whose concentrations were higher in branches and needles compared to stem wood (high ratio of branches and needles/wood, see figure 1), are mobile and enriched in the crown (Rossini Oliva and Mingorance, 2006). Indeed, 50% of the amount of Cd and Zn taken up from soil by the trees returns to the soil either by needle leaching or from litterfall (Bergkvist et al., 1989). Cu, Ni and Zn are micronutrients and are therefore included in the tree cycle. Strong correlation between Zn, Cu and Cd were observed in needles. However, Cd has no known biological role (Kabata-Pendias and Pendias, 2001), although Zn substitution by Cd in living cells has been observed (deBaar and LaRoche, 2003).

The values of the ratio of concentration in bark to concentration in wood were above 1 for all elements, except Pb (Figure 1). This ratio is used to determine the atmospheric origin of elements in bark in polluted areas (Rossini Oliva and Mingorance, 2006). In the present case study, an internal source in the ecosystem (leaching from canopy) might be the cause for higher concentrations in bark for Cd, Cu, Ni and Zn. These elements are cycled in the ecosystem and leached in throughfall and stemflow (Avila and Rodigo, 2003; Gandois et al., 2010b).

Pb concentration was not correlated to any macronutrients in tree compartments and its concentrations did not increase from stem to crown (except branches ramifications). Thus Pb mobility in trees appeared to be very low. Pb behaviour in trees is not well understood (Klaminder et al., 2005). In many plants, it has been observed that Pb accumulates in roots and is not or slightly translocated to the above ground biomass (Kabata-Pendias and Pendias, 2001, Probst et al., 2009).

Pb concentrations were similar in bark and in stem wood. Element uptake by wood through bark is possible but constitutes a minor route (Watmough and Hutchinson, 2003). It is thus unlikely that Pb was translocated from bark to wood in a greater extent than the other elements. High concentrations in stem wood might rather be explained by an absence of Pb translocation to the crown. Pb measured in branche ramifications and needles might have both soil and atmospheric origin (Klaminder et al., 2005). Although in the upper part of trees, lead from atmospheric origin is predominant (Hovmand et al., 2008).

In this study, roots were not sampled. They might constitute an important pool in the ecosystem, especially for the less mobile elements. Indeed, it has been shown in the case of vegetation grown on contaminated soils that TM accumulated in roots (Brunner et al., 2008; Probst et al., 2009). In this case study, this compartment was not considered in the budget since roots are not harvested. TM contained in roots stay in soil when stump decompose.

Interception of dry deposition

The estimation of dry deposition for Cd, Cu, Ni was based on “the filtering approach” and therefore relied on strong assumptions. Na uptake and leaching from canopy was supposed to be low, which has already been verified (Dambrine et al., 1998; Staelens et al., 2008). TM particular deposition is supposed to follow the same aerodynamic pathway as for Na. In the case of long range atmospheric transport, small particles which correspond to these assumptions are involved (Ukonmaanaho et al., 2001). However, in the case of Pb, which does not interact in a large extent with the canopy, dry deposition can be estimated by the

difference of BD and TF fluxes. In the present study, both methods gave similar results. Calculations on other sites (not shown) demonstrated that estimations based on Na could underestimate DD. Nevertheless, uncertainties on dry deposition would not significantly modify the global budget, as for Cd, Ni, Cu and Zn leaching fluxes are much greater than atmospheric inputs.

For all elements, the DD fluxes were estimated to constitute about 45 % of the total atmospheric inputs. This is in agreement with previous estimation of 30 to 50 % reported by Bergkvist et al. (1989), 50 % estimated by Ukonmaanaho et al. (2001) and 40% estimated by Sevel et al. (2009)

Importance of the different fluxes in forest stand budget: has vegetation a key role?

At the plot scale, a negative budget was observed for Cd, Cu, Ni and Zn, whereas the budget was balanced for Pb (Figure 4). Cd, Cu, Ni, and Zn were greatly leached in soil solution under the rooting zone, and thus the ecosystem behaved as a net potential source of these elements for ground waters. Similar budgets have been observed in acidic catchments (Bergkvist et al., 1989). Pb is less sensitive to acidic conditions and has a greater affinity to organic matter (Bergkvist, 2001; Gandois et al., 2010a) in soils. Consequently, Pb leaching is moderate (Bergkvist, 1987).

Indeed, in the studied site the soil stock will evolve very slowly. For Pb, the soil stock remained unchanged, since the budget was balanced. The estimated annual losses represented less than 1% of the soil stock for Cd, and less than 0.1% for the other elements (Cu, Ni, Zn). This is similar to the 1% estimated for a spruce stand and 3% for an acid birch stand estimated by Bergkvist (2001). If the surface layer alone is considered, the percentages of loss increase: 10% for Cd, 3% for Ni and Zn. These elements might migrate from the surface layer to deeper ones.

The exportation of TM in biomass is rarely considered in plot scale budget (Bergkvist et al., 1989) and often even neglected (Ukonmaanaho et al., 2001). Indeed, biomass exportation represents a small proportion of the soil elemental stock (less than 0.5% for all elements). Biomass exportation cannot be considered as a remediation mean, but biomass exportation is of great importance when considering TM budget in a forest stand.

Our results showed that biomass exportation represented less than 5% of the output flux for Ni and Zn, but 18 % for Cu, 30 % for Cd and 60% for Pb. It is thus a significant flux for Cu and Cd and a major flux in the case of Pb. Stem only (wood + bark) was considered for biomass exportation in a mature stand. The importance of biomass exportation flux in the budget depended on element mobility in trees. In the case of Zn, Cu and Ni, biomass exportation was low since these elements were highly labile in trees and did not accumulate in stem. They return shortly to the soil by throughfall and litterfall as stated by Ukonmaanaho et al. (2001). Cd had a similar behaviour but its high concentration in bark induced a more important biomass uptake. On the opposite, Pb was not mobile in the tree and it accumulated in the stem.

Biomass uptake is thus significant and it greatly contributes to Pb immobilisation and exportation from the stand. Neglecting biomass uptake, especially in the case of Pb would lead to incorrect conclusion about its dynamic at the plot scale in such silver fir forest.

Conclusions

This study provides new results on the importance of vegetation for TM cycling in an acidic forest ecosystem. The precise localisation and dynamics of TM between tree compartments was evaluated.

At the plot scale, TM are mainly located in the soil. Forest floor and vegetation stocks are small. Mobility of TM in the ecosystem depends on their extractability in soil. Cd, which is the most extractable element, is mainly located in the vegetation.

The studied elements have different concentration patterns in the vegetation. Cd, Cu, Ni and Zn are more concentrated in the crown, whereas Pb is more concentrated in stem bark and wood. Stem constitutes from 60 to 80 % of the vegetation stock for Cd, Cu, Pb and Zn, but only 25 % for Ni, which is located in the

crown and in the needles (>20%). This reflects the different TM behaviours in trees: Cd, Cu, Zn, Ni are mobile and translocated between tree compartments, whereas Pb immobilized in the stem.

Elemental budgets at the plot scale were negative for Cd, Cu, Ni and Zn, but the elemental stock evolve very slowly. Budget is balanced for Pb. The major TM input flux to the ecosystem was the atmospheric input, constituted of about half of dry deposition. The major output flux in this acidic soil context is the leaching flux. Although, exportation by biomass represents less than 5% of the output flux for Ni and Zn, but 18% for Cu, 30% for Cd and 60% for Pb. This flux must be taken into account, as it is far from being negligible, especially for elements with a low mobility.

Acknowledgments

This project benefited from a financial support by ADEME (French Agency for Environment) and received logistic support from the ONF (French Forest board). The authors warmly thank the ONF staff (Marc Lanier, Vincent Borthelle, Jean - Pierre Chassagne, Joël Clamart, Gilles Fournel, Jean Luc Fiol, René Gregoire, Alain Jacquemard, François Mouchot, Florence Pertile, Pierre Trithardt, Jérôme Vany) for great help during field work, Marc Lanier (ONF), Gael Durbe and Alain Alric (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for help in field work and technical assistance in the laboratory, Frederic Candaudap (LMTG, Université de Toulouse, UPS-CNRS-IRD) for ICPMS analysis assistance and Frederic Julien (EcoLab, Université de Toulouse, UPS-CNRS-INP) for major anion analysis.

Laure Gandois benefited from an ADEME fellowship.

VI. Définitions de charges critiques pour les écosystèmes terrestres

Dans le cas de la définition de charges critique en métaux pour des écosystèmes forestiers, le compartiment à protéger est le sol (20 premiers cm) et la concentration critique est une concentration en ion libre dans la solution de sol. En effet, la solution de sol est considérée comme le vecteur principal des métaux vers la biosphère (Lofts et al., 2004). Le calcul des charges critiques est basé sur un bilan stationnaire d'éléments à l'état critique (Paces, 1998; Shütze et al., 2004) et a été décrit au chapitre 2.

Dans ce chapitre, dans le but d'évaluer la sensibilité des sites d'étude vis-à-vis des apports atmosphériques de métaux, les limites et charges critiques seront établies. Les concentrations critiques seront comparées aux concentrations effectivement mesurées dans les solutions de sol, et les charges critiques seront comparées aux dépôts actuels, afin d'évaluer :

- la situation actuelle des sites d'un point de vue du risque écotoxicologique
- les conséquences potentielles des apports actuels.

VII. Limites critiques et état actuel des solutions de sol

De façon concertée au niveau européen et afin d'assurer une protection maximale des écosystèmes, les limites critiques sont établies pour la solution de sol à 20 cm de profondeur (Schütze et al., 2004). L'établissement de limites et charges critiques concerne Cd et Pb, qui ont été désignés comme des éléments prioritaires du fait de leur forte toxicité.

VII.1 Etablissement des limites critiques

VII.1.1 Méthodes de détermination des concentrations critiques en solution

Les limites critiques sont des concentrations maximales admissibles en solution sans effet toxicologiques. La concentration en ion libre en solution (F.M.I: Free Metal Ion) est considérée comme étant le meilleur indicateur de la toxicité des métaux dans les sols, du moins pour les organismes pour lesquels l'adsorption de métal se fait via la solution de sol. Les concentrations critiques ont été définies pour protéger 95% des espèces considérées. Sur la base des données d'études toxicologiques publiées, il a été établi une relation entre les concentrations critiques en ion libre en solution et le pH du sol (Lofts et al., 2004). Cette relation prend ainsi en compte les effets protecteurs vis-à-vis du récepteur des cations (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) présents dans la solution de sol. En effet, ces derniers sont en compétition avec les cations métalliques pour l'adsorption (Lofts et al., 2004). Les fonctions utilisées sont les suivantes (Shütze et al., (2004)) :

$$\log(Cd)_{free,crit} = -0,32 * pH_{ss} - 6,34 \quad \text{Eq 5. 7}$$

$$\log(Pb)_{free,crit} = -0,91 * pH_{ss} - 3,80 \quad \text{Eq 5. 8}$$

Où $(M)_{free,crit}$ est la concentration critique en ion libre dans la solution de sol ($\mu g.l^{-1}$) et pH_{ss} le pH de la solution de sol.

L'établissement des charges critiques est basé sur un bilan à l'échelle de l'écosystème en métal total. Il nécessite donc la connaissance des concentrations totales dans la solution de sol à l'état critique. Le passage des concentrations en ion libre critiques déterminée grâce aux équations 5.7 et 5.8 aux concentrations totales en solution a été effectué grâce au modèle numérique WHAM-VI. Des simulations ont été effectuées à différents pH, taux de matières en suspension et pressions partielles de CO_2 . Elles sont reportées dans des tables (« look-up tables »), qui indiquent, pour une combinaison de paramètres donnés, les concentrations critiques totales dans les solutions de sol (Shütze et al., 2004).

Dans le cadre de notre étude, deux méthodes ont été appliquées pour l'établissement des concentrations critiques totales :

- Utilisation des tables (Schutze et al., 2004) à partir des données de pH et de concentration en COD de la solution de sol (Exemples Annexe VIII). Deux séries de données sont obtenues, en incluant ou non un taux arbitraire de matière en suspension de 50 mg.l^{-1} . Les incertitudes sont grandes lors de l'utilisation de ces tables, puisque les concentrations critiques ne sont disponibles que pour certaines valeurs ponctuelles des paramètres du sol et de la solution de sol et que des interpolations sont nécessaires.
- Calcul des concentrations critiques en ion libre à partir des équations 5.7 et 5.8, puis transformation des concentrations en ion libre en concentration totale à partir des calculs de spéciation en solution effectués sur les solutions étudiées lors de cette étude.

Les concentrations critiques en ion libre et totales établies sont reportées à la

Figure 5. 8.

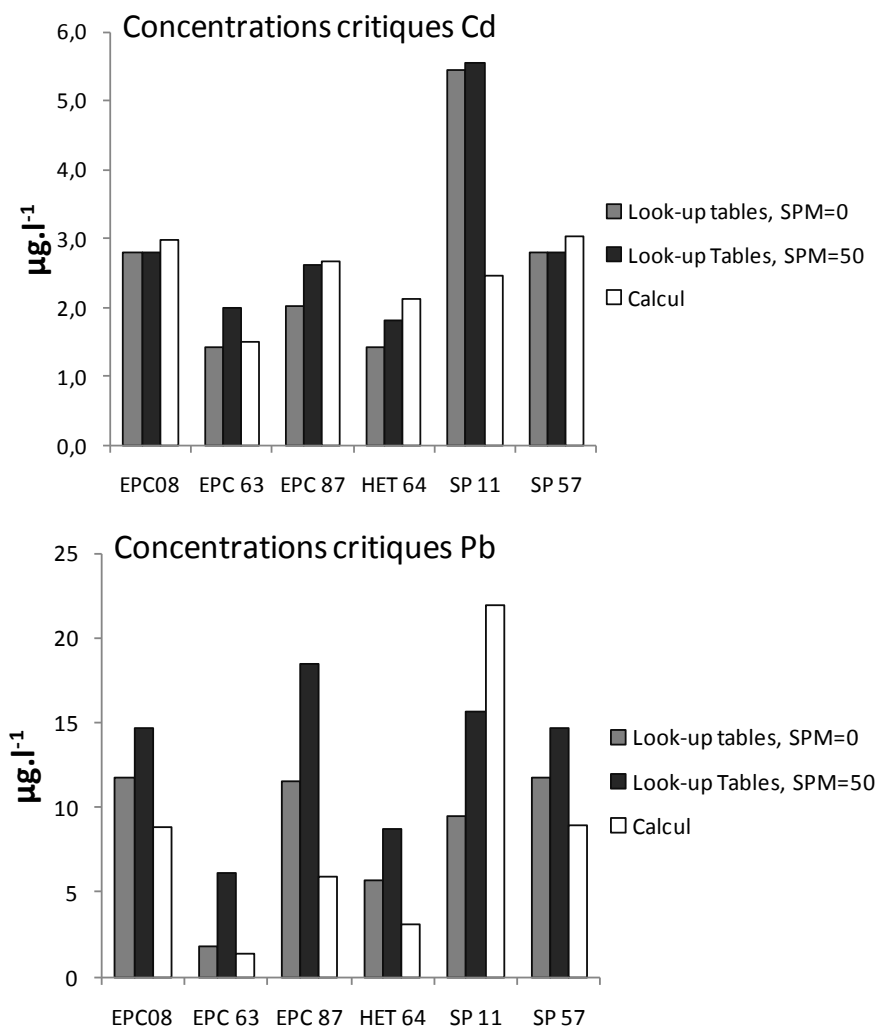


Figure 5. 8. Concentrations critiques en Cd et Pb total dans la solution de sol. Pour chaque site, trois concentrations sont données. Deux concentrations obtenues à partir des « look-up tables », en prenant en compte ou non un taux de matières en suspension (SPM) (look-up tables, SPM=0 et SPM=50). Une troisième concentration est obtenue par le calcul des concentrations critiques en ion libre à partir des équations 5.7 et 5.8 et de la conversion de ces concentrations en ion libre en concentration totale par calcul de spéciation avec WHAM-VI.

Pour Cd, peu de différences apparaissent entre les différentes méthodes de calcul de la concentration critiques, sauf dans le cas de SP 11, où les concentrations estimées à partir des tables sont deux fois supérieures aux concentrations calculées. La prise en compte de matières en suspension a peu d'influence sur les concentrations critiques. Pour le Pb, la prise en compte des matières en suspension augmente la concentration critique. En effet, plus de plomb est considéré associé à ces matières en suspension et donc non disponible, ce qui augmente la concentration critique. Les concentrations critiques totales calculées à partir des concentrations en ion libre sont plus proches de celles estimées sans les matières en suspension, sauf dans le cas de Pb sur SP 11, où la prise en compte des matières en suspension permet de s'approcher des concentrations critiques calculées.

Ce sont les concentrations critiques calculées qui sont considérées ici. En effet, elles sont plus précises car basées sur l'étude de la spéciation des solutions, incluant les mesures des concentrations en solution de tous les paramètres. De plus, l'utilisation des look-up tables demande une interpolation entre les valeurs données pour certaines valeurs des paramètres.

VII.1.2 Influence du pH de la solution de sol

Les concentrations critiques en ion libre et totales en solution dépendent des paramètres du sol et de la solution de sol et notamment du pH (voir Figure 5. 9).

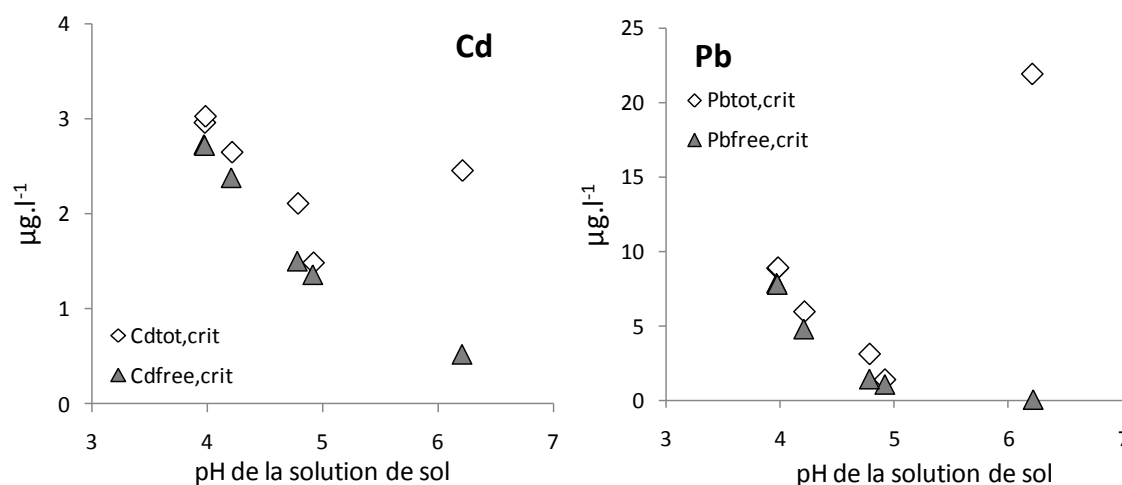


Figure 5. 9. Evolutions des concentrations critiques en ion libre et totales en fonction du pH de la solution de sol pour Cd et Pb.

En effet, les concentrations critiques en ion libre sont plus élevées sur les sites acides que sur les sites basiques, du fait des relations dépendantes du pH.

Les concentrations totales en revanche diminuent avec le pH jusqu'à pH 5 puis ré augmentent. En effet, pour les pH les plus élevés (SP 11), les métaux sont présents essentiellement sous forme complexée par la matière organique, (cf chapitre 3, étude de spéciation en fonction des sites). Ainsi, les concentrations totales correspondantes aux concentrations critiques en ion libre sont élevées.

C'est la concentration en ion libre qui est prise en compte comme indicateur de la toxicité, et seules les études concernant des organismes en contact direct avec la solution de sol ont été considérées pour l'établissement des limites critiques (Lofts et al., 2004). Ainsi, la complexation des métaux est considérée comme un élément protecteur vis-à-vis de la toxicité, et des concentrations totales élevées en solution correspondant à des concentrations en ion libre faibles ne seront pas considérées comme critiques. Ainsi, la potentielle bioaccessibilité de ces complexes à l'intérieur des organismes n'est pas prise en compte, alors que la disponibilité de certains complexes organo-metalliques a été démontrée (Brandt et al., 2008). De plus, la pertinence de l'utilisation de la solution de sol seule pour la détermination de la disponibilité des métaux pour la biosphère est mise en cause (van Gestel, 2008). Des études plus approfondies devraient être menées pour la définition des limites critiques, notamment dans le cas des pH élevés. Ainsi,

une étude toxicologique menée en laboratoire (Bur, 2008) a montré la toxicité de Cd dans le cas de sols à pH basiques était amplifiée (effet sur la reproduction des collemboles) et que les limites à considérer dans ce cas devraient être abaissées (Bur et al., 2010).

VII.2 Comparaison des limites critiques et des concentrations mesurées en solution

Les concentrations critiques totales ont été comparées aux concentrations totales mesurées en solution dans le cas des concentrations totales. Les concentrations critiques en ion libre ont été comparées aux concentrations en ion libre en solution modélisées (WHAM-VI) à partir de la composition de la solution de sol (Figure 5. 10).

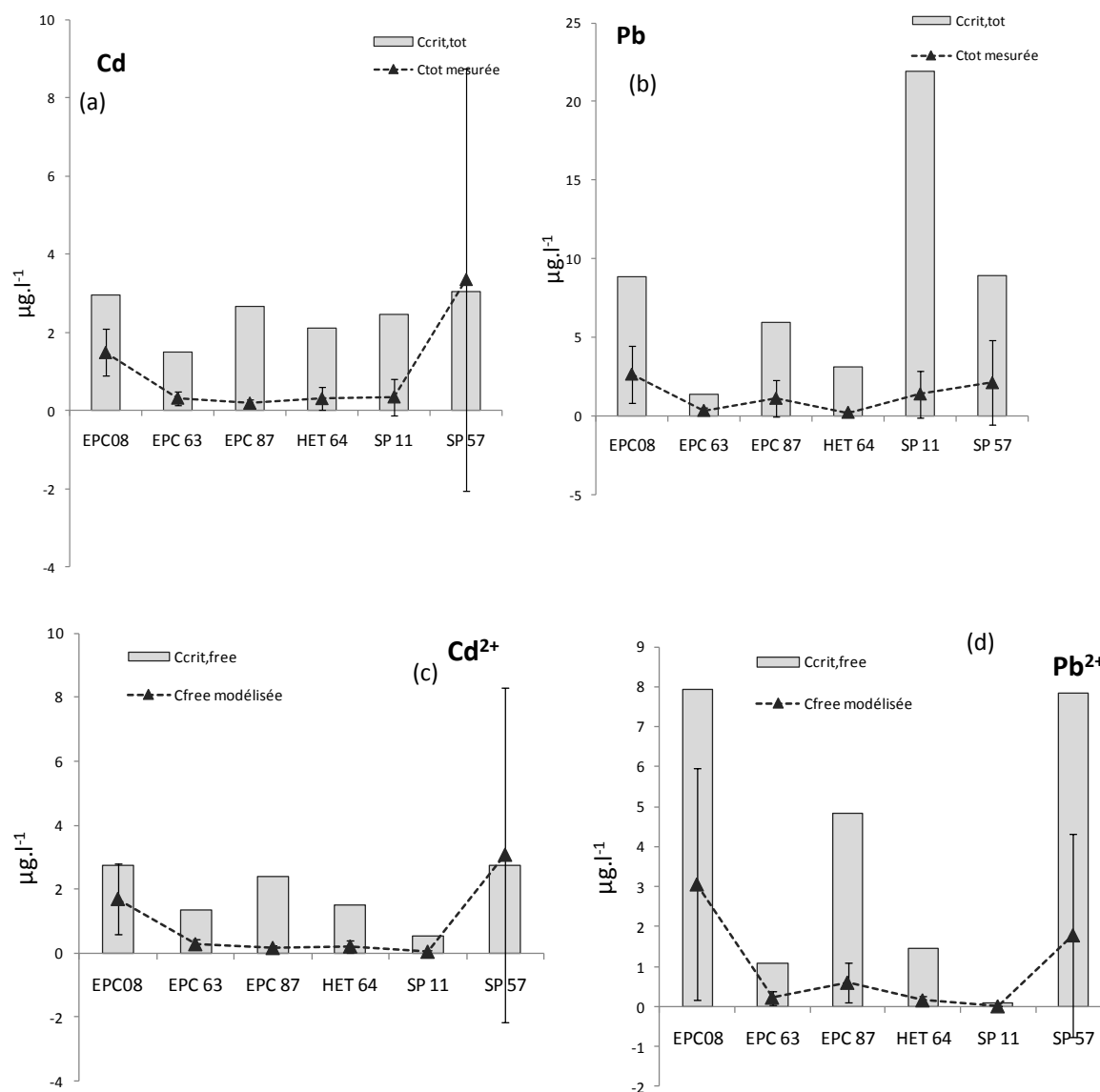


Figure 5. 10. Concentrations critiques totales (Ccrit tot) et comparaison avec les concentrations mesurées (Ctot mesurée) en solution pour (a) Cd et (b) Pb. Concentrations critiques en ion libre (Ccrit,free) et comparaison avec les concentrations modélisées (WHAM-VI) en ion libre (Cfree modélisée) pour (c) Cd et (d) Pb.

Les concentrations totales mesurées en solution sont inférieures aux concentrations critiques totales. De même, les concentrations en ion libre modélisées en solution sont inférieures aux concentrations critiques en ion libre, sauf pour le cas de Cd sur SP 57. Les solutions de sol des sites forestiers étudiés ne présentent donc pas aujourd'hui de risque écotoxicologique, tel qu'il a été défini dans le cadre des charges critiques (Lofts et al., 2004). Toutefois, sur SP 57 dans le cas de Cd, les concentrations présentent une forte variabilité et de forts pics. Ainsi, les concentrations habituelles ne dépassent pas la concentration critique, mais celle-ci peut être dépassée sur des événements ponctuels, comme il a été observé dans le cas de Al (Boudot et al., 1995).

Dans le cadre de l'évaluation de l'impact des ETM sur les écosystèmes forestiers, si les concentrations en solution ne sont pas connues, elles sont estimées par les fonctions de transfert à partir des paramètres du sol. L'estimation des concentrations en solution doit être la plus précise possible afin de ne pas aboutir à des diagnostics erronés. Dans le cas de ce travail, des fonctions de transfert adaptées aux sols forestiers français ont été établies (Chapitre 3).

VIII. Etablissement des charges critiques

VIII.1 Calcul des charges critiques pour les sites d'étude

Les charges critiques pour les écosystèmes forestiers sont établies pour des concentrations totales critiques dans la solution de sol estimées à partir des concentrations critiques en ion libre et de l'étude de la spéciation.

La charge critique est calculée sur la base d'un bilan stationnaire (eq 5.1), à l'équilibre ($\Delta\text{stocks} = 0$). La charge critique représentant le flux anthropique maximal admissible par l'écosystème, elle est égale à la somme des flux sortants de l'écosystème à l'état critique.

$$CC(i) = Mu(i) + Mle(i) \quad \text{Eq 5.9}$$

Où $Mu(i)$ = Muptake, flux d'exportation par la biomasse de l'élément i,
et $Mle(i)$ = Mleaching, flux de drainage à la concentration critique de l'élément i.

Ces flux sont calculés comme lors de l'établissement des bilans. Les flux d'exportation par la biomasse sont ceux considérés précédemment et les flux de drainage sont établis en considérant la concentration critique. La lame est estimée à partir de la pluviosité moyenne 1993-2007.

Les deux flux, ainsi que la charge critique correspondante pour les différentes placettes sont reportés au Tableau 5. 14.

Tableau 5. 14. Flux d'exportation par la biomasse (Mu) et de drainage (Mle) à l'état critique pour les sites étudiés et charge critique correspondante. Tous les flux sont en $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$. ($CC = Mu + Mle$).

	Mu Cd	Mu Pb	Mle crit Cd	Mle crit Pb	CC (Cd)	CC (Pb)
EPC08	2,4	8,8	31	94	34	102
EPC 63	3,1	11,1	11	10	14	21
EPC 87	2,8	10,2	27	61	30	71
HET 64	0,66	3,63	20	30	21	33
SP 11	1,3	5	18	163	20	168
SP 57	0,6	6	30	89	31	95

Les charges critiques établies pour les sites d'étude se situent dans la gamme haute de celles établies précédemment pour les écosystèmes forestiers français (Probst et Moncoulon, 2005). Le flux de drainage est toujours largement supérieur au flux d'exportation par la biomasse. Les pluviosités des sites sont importantes en comparaison des observations pour le territoire français (Daum et al., 1996).

En revanche, elles sont, pour Cd, inférieures aux estimations de (Posch et de Vries, 2009), (de 38 à 68 g.ha⁻¹.a⁻¹) pour les sols néerlandais, et sont du même ordre, voire supérieures pour Pb (21 à 46 g.ha⁻¹.a⁻¹ pour Pb).

La charge critique permet d'évaluer la sensibilité d'un écosystème vis-à-vis de la pollution atmosphérique considérée. Plus la charge critique est faible, plus l'écosystème est considéré comme sensible.

Dans le cas de Cd, le site le plus sensible aux apports atmosphériques est EPC 63, alors qu'EPC 08, EPC 87 et SP 57 présentent les charges critiques les plus élevées. En effet, les flux de drainages sont les plus importants pour ces sites, alors que ce flux est faible sur EPC 63.

Dans le cas de Pb, le site le plus sensible est encore EPC 63, et des charges critiques importantes sont estimées dans les cas de EPC 08 et SP 57. La charge critique la plus forte est évaluée pour SP 11.

La charge critique visant à protéger les 20 premiers centimètres du sol, les placettes présentant des flux de drainage importants ne sont pas considérées comme sensibles. Toutefois, les flux exportés par le drainage peuvent gagner les eaux souterraines ou de surface et donc impacter de manière globale l'écosystème.

Le site SP 11 n'est pas considéré comme sensible du fait des caractéristiques chimiques du sol et de la solution de sol. Ainsi, le pH élevé de la solution de sol induit une complexation importante des éléments métalliques en solution et ainsi de très faibles concentrations en ion libre, pour des concentrations totales en solution importantes (Figure 5. 9). Ce site n'est donc pas considéré comme sensible vis-à-vis des apports atmosphériques de métaux, notamment du plomb, puisque le plomb en solution n'est pas considéré comme disponible. Toutefois, se pose la question de la bioaccessibilité du plomb dans ces milieux.

VIII.2 Comparaison des charges critiques et des apports actuels

Les charges critiques sont comparées aux flux hors et sous couvert forestier à la Figure 5. 11. Pb et Cd sont deux éléments peu excrétés au niveau de la canopée (Chapitre 4). Ainsi, les flux sous couvert reflètent dans le cas de Cd, le flux incident diminué de la captation directe, et dans le cas de Pb, le flux incident augmenté du dépôt sec. Il apparaît ainsi plus pertinent de comparer pour Pb les charges critiques aux flux sous couvert, puisqu'il inclut le dépôt sec et pour Cd au dépôt total, soit le dépôt hors couvert augmenté de l'estimation du dépôt sec. Pour la comparaison avec les flux incidents, deux estimations de charges critiques sont proposées, basées sur deux estimations de la limite critique (calcul et look-up tables). Les concentrations sont considérées pour SPM=0, sauf dans le cas de SP 11.

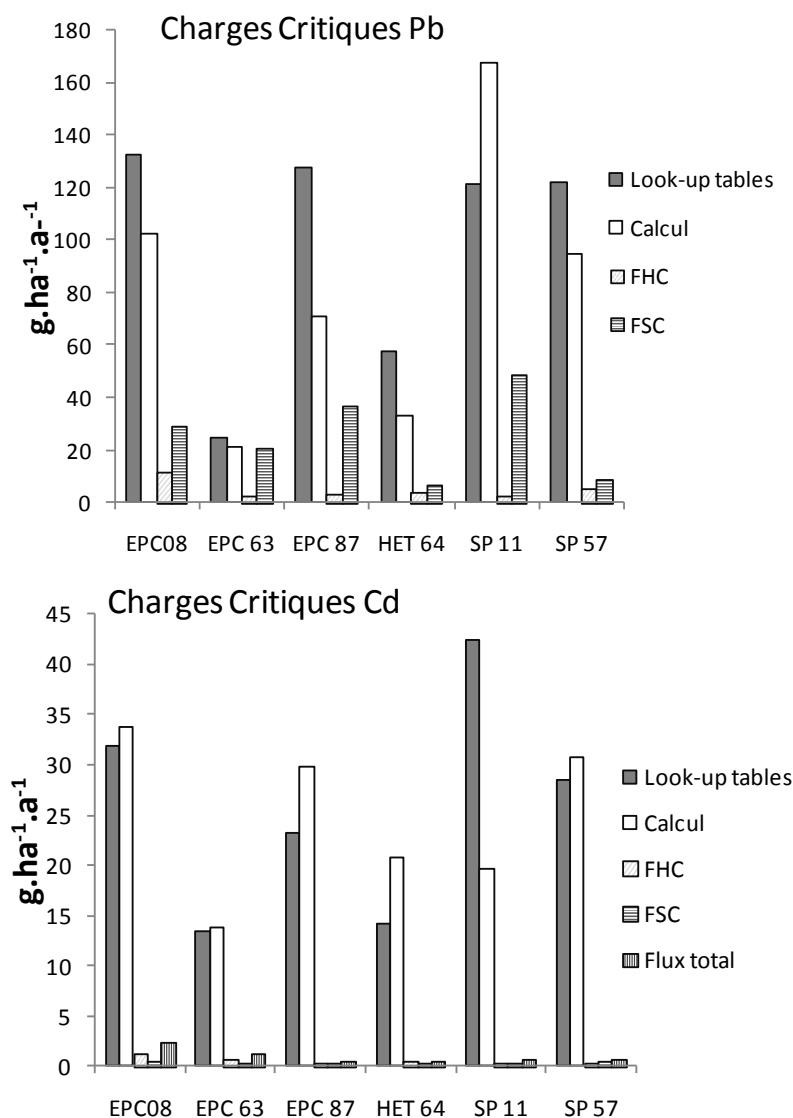


Figure 5. 11. Valeurs des charges critiques calculées à partir de deux valeurs de concentrations critiques (look-up tables et calcul) pour les six sites d'étude. Les flux incidents hors (FHC) et sous couvert (FSC) forestiers sont indiqués.

Les valeurs de charges critiques estimées à partir des deux valeurs de concentration critique (look up tables et calcul) sont comparables dans le cas des sols acides pour Cd. En revanche, sur SP 11 pour Cd et pour tous les sites dans le cas de Pb, l'utilisation des concentrations critiques peut induire un facteur 2 de différence entre les différentes estimations de la charge critique. Les différences ne sont pas systématiques. Ainsi, sur EPC 87, la charge critique estimée est supérieure en utilisant les look-up tables pour Pb et inférieure pour Cd. Cela montre les incertitudes liées au calcul des charges critiques, qui ne peuvent être considérées comme une valeur absolue mais plutôt comme une indication de l'ordre de grandeur du dépôt à ne pas excéder.

Les comparaisons des flux incidents avec les charges critiques calculées avec les deux méthodes aboutissent aux mêmes conclusions.

Les flux incidents en Cd sur les placettes sont largement inférieurs (de 25 à 100 fois) aux flux critiques estimés. Les apports actuels en Cd au niveau des écosystèmes forestiers s'ils n'augmentent pas, ne devraient pas conduire à un dépassement de la charge critique.

Pour Pb, l'écart entre les flux incidents et la charge critique est moins important. Les flux sous couvert en Pb sont de l'ordre de la charge critique dans le cas de EPC 63. Pour les autres sites, les flux incidents sont inférieurs (de 2 à 10 fois) aux charges critiques.

Ainsi, les apports atmosphériques en plomb doivent continuer à diminuer (Pacyna et al., 2009) afin de ne pas conduire à des dépassements.

L'établissement de charges critiques suppose l'établissement d'un état stationnaire. Cet état est hypothétique et l'échelle de temps à laquelle il s'établit est difficile à évaluer. La recherche s'oriente vers la modélisation dynamique, prenant en compte la variation temporelle du stock de métal (Posch et de Vries, 2009).

IX. Conclusions du chapitre

Les **stocks** d'ETM dans les écosystèmes sont localisés principalement dans les sols. La litière et la végétation contiennent une fraction très faible du stock total de l'écosystème. Dans le cas d'un sol acide et très pauvre (SP 57), et pour un élément comme Cd très extractible, la végétation correspond à 10% du stock total.

Le **flux principal d'entrée** dans l'écosystème est le **flux atmosphérique**. Il est constitué de 15 à 91 % de **dépôt sec**. La proportion de dépôt sec dépend de l'essence et est plus faible dans le cas des feuillus (hêtre).

Le flux apporté à l'écosystème par l'**altération** est difficile à estimer (notamment pour Cr et pour les sols considérés comme les plus altérables), mais il est plus faible que le flux atmosphérique.

L'importance relative des deux flux de sortie de l'écosystème (**drainage** et **exportation par la biomasse**) dépend d'une part, du type de sol et d'autre part, de l'élément. L'exportation par la végétation est relativement plus importante dans le bilan dans le cas des sols les plus basiques, pour lesquels les flux de drainage sont plus faibles. Pour toutes les placettes, le flux d'exportation par la biomasse est plus important dans le cas de Pb et Cr, peu mobiles au sein de l'arbre et immobilisé dans le tronc que pour Zn, Cu, Cd et surtout Ni, fortement transloqués vers les parties aériennes de l'arbre.

Le flux d'exportation par la biomasse est un terme à prendre en compte lors de l'établissement de bilans à l'échelle de la placette forestière.

De fait, les placettes présentent des fonctionnements différents. **SP 57**, dont le sol est **acide** et qui possède **peu de matière organique** en surface présente des bilans **négatifs** pour tous les éléments, sauf pour Pb. **EPC 08** est également un sol acide mais plus riche en matière organique. Ainsi, elle **accumule Cu et Pb**. A l'inverse, **SP 11** (sauf Cd) et **HET 64** (sauf Ni) dont les sols sont les plus **basiques**, **accumulent nettement tous les éléments**. EPC 63 accumule également les ETM, sauf Cr et Cd.

L'établissement des limites et charges critiques pour les sites d'étude a permis de constater que les concentrations dans les solutions de sol des sites d'étude ne dépassaient pas les limites critiques. De plus, sauf dans le cas de Pb sur EPC 63, aucun dépassement des charges critiques en Cd et Pb n'est observé. Toutefois, des incertitudes apparaissent, notamment dans le cas des sols les plus basiques sur l'établissement des limites critiques en solution.

Chapitre 6

Conclusions – Perspectives

La dispersion atmosphérique des Eléments Traces Métalliques (ETM : Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Zn) suite à des processus naturels et aux activités anthropiques entraîne leur déposition sur des écosystèmes *a priori* éloignés des sources de pollution atmosphérique, comme les écosystèmes forestiers. La composition en métaux des sols forestiers témoigne de cette influence atmosphérique. Les écosystèmes forestiers sont sensibles à la pollution atmosphérique, puisque le couvert forestier constitue une surface d'interaction importante avec l'atmosphère. Les flux atmosphériques constituent un flux d'entrée majeur au niveau des écosystèmes forestiers, qui peuvent être modifiés au passage du couvert. La protection de ces écosystèmes vis-à-vis de la pollution atmosphérique est basée sur la définition de charges critiques. L'impact de ces éléments potentiellement toxiques sur les écosystèmes est directement lié à leur labilité, soit la possibilité de passage d'une phase à l'autre, notamment la solution de sol, en effet, cette dernière constitue un vecteur essentiel vers la biosphère et les eaux de surface et souterraines.

Toutefois, les études complètes concernant les ETM dans les écosystèmes forestiers sont rares. Des travaux de recherche alliant suivi de terrain, expérimentation et modélisation concernant les ETM dans les apports atmosphériques hors et sous couvert forestier, les sols et solutions de sol, ainsi que la végétation au niveau de six placettes forestières du réseau RENECOFOR ont permis de:

- (i) Etudier la dynamique des ETM au sein des sols et la partition solide/solution. En particulier, la paramétrisation de ce partage et la spéciation en solution ont été considérées.
- (ii) Evaluer les apports actuels en ETM sur les écosystèmes forestiers et l'influence du couvert sur ces apports. Les processus ayant lieu au niveau du couvert forestier ont notamment été identifiés par l'étude de la spéciation dans les pluiolessivats et la localisation des ETM dans les aiguilles de sapin.
- (iii) Déterminer la dynamique et les bilans en ETM à l'échelle des placettes forestières étudiées, afin de distinguer les fonctionnements des écosystèmes.
- (iv) Déterminer les limites et charges critiques pour les sites d'étude afin d'évaluer l'impact actuel et potentiel des ETM.

Les paramètres du sol et de la solution de sol régissent la solubilité des ETM

A l'interface solide/solution : rôle du pH

La partition des métaux entre les phases solides totales, extractibles et la solution de sol dans les sols forestiers faiblement contaminés étudiés dépend fortement du pH du milieu. En effet, il a été montré lors de cette étude que l'extractibilité des métaux (sauf Cu et Cr) était pour les pH inférieurs à 6, significativement corrélée au pH du sol. De même, les concentrations dans la solution de sol peuvent être prédites par le pH du sol, combiné à d'autres paramètres, comme la teneur en carbone organique ou en fer et la teneur totale en métaux. Le processus régissant le partage des ETM entre les phases du sol et la solution de sol est un mécanisme de compétition entre les cations métalliques et les protons pour l'adsorption sur les phases porteuses des métaux en solution. Ce mécanisme est prépondérant pour les fortes concentrations en protons (sols acides). Pour les conditions plus basiques, les interactions dans la solution de sol contrôlent la solubilité des ETM.

En solution : rôle des phases colloïdales

La spéciation des ETM (prédite par le logiciel WHAM-VI) dans les solutions drainant les écosystèmes (solution de sol et pluiolessivats) est fortement dépendante du pH. La gamme de pH existant dans les solutions des sols étudiés est grande et ainsi, différentes spéciations sont observées. Pour les sols les plus acides, les ETM sont présents majoritairement sous forme d'ion libre (à l'exception de Cu). Pour les solutions de sol basiques, une forte complexation par des **colloïdes organo-métalliques** (association de COD et d'hydroxydes de Fer) est observée pour certains éléments (Cu, Pb, Cr, Sb). Dans les pluiolessivats,

les variations de pH sont faibles et la spéciation des ETM est fortement liée à la présence de composés organiques exudés par le couvert forestier. Tous les éléments étudiés sont complexés au minimum pour moitié par le COD. Une affinité particulière pour les **composés organiques colloïdaux** (isolés par ultrafiltration) est observée. Ainsi, dans les pluviollessivats, les ETM sont intégralement ou en partie associés à des colloïdes organiques.

La spéciation des ETM dépend de l'élément considéré

Les éléments étudiés ont une dynamique et une spéciation propres, du fait de leur sensibilité aux paramètres et de leur affinité pour les phases porteuses.

Ainsi, **Cd** et **Zn** sont des éléments sensibles à l'effet du pH pour la solubilisation et ne sont partiellement associés à la matière organique dissoute que dans le cas des solutions de sol les plus basiques (SP 11). Dans les pluviollessivats, ces éléments, qui sont par ailleurs positivement corrélés sont faiblement associés au carbone organique. Ces deux éléments présentent une dynamique couplée dans l'écosystème, puisqu'ils sont positivement corrélés dans de nombreux compartiments (solution de sol, pluviollessivats, végétation)

L'extractibilité de **Co** et **Ni** est fortement liée au pH du sol. Toutefois, l'effet du pH sur la mise en solution de ces éléments est moins net. Ces éléments sont faiblement associés (de la même manière que Cd et Zn) au COD dans les solutions de sol. En revanche, dans les pluviollessivats, Ni (Co n'ayant pas pu être étudié) est associé au COD, avec une affinité équivalente pour les composés organiques de faibles et forts poids moléculaires.

Pb et surtout **Cu** sont moins sensibles à l'effet du pH. Leur extractibilité est faiblement (Pb) ou pas (Cu) corrélée au pH du sol. Ces éléments sont fortement associés au carbone organique en solution et ce pour tous les pH de la solution de sol dans le cas de Cu. Pour les pH élevés, une forte complexation par des colloïdes organo-métalliques induit une augmentation des concentrations en solution. Dans les pluviollessivats, Cu et Pb sont intégralement complexés par des colloïdes organiques (>3kDa).

Cr et **Sb** ont une spéciation plus complexe puisqu'elle dépend de leur degré d'oxydation. Leur extractibilité (cas de Cr) ne dépend pas du pH du sol mais de la teneur en fer du sol. Leur spéciation n'a pas pu être prédite par WHAM-VI. Ils montrent une forte augmentation de concentration dans le cas des solutions basiques en association avec les concentrations en Fe et COD. Sb est essentiellement sous forme dissoute dans les pluviollessivats, sans association avec la matière organique dissoute.

Prédiction de l'extractibilité et des concentrations en ETM en solution

Les paramètres du sol (pH, teneurs en CO et Fer) peuvent efficacement prédire l'extractibilité et les concentrations et métal total et en ion libre en ETM en solution pour tous les éléments étudiés. Des fonctions de transfert ont pu être établies pour la prédiction des concentrations totales et en ion libre en ETM dans la solution de sol. La prédiction est améliorée si les sols acides (pH<6) seuls sont considérés. La prise en compte du COD permet également d'améliorer la prédiction de la concentration en métal total pour Pb, Cu, Cr et Sb. Dans le cas de sols forestiers faiblement contaminés ; la teneur en métal du sol n'est pas toujours un paramètre significatif pour la prédiction de concentrations totales en solution (sauf dans les cas de Cu, Cr, Ni et Sb) et n'est jamais significatif pour la prédiction des concentrations en ion libre en solution. L'application des fonctions de transfert de la littérature aux données de cette étude a montré qu'elles étaient peu sensibles, ayant été calibrées avec des données incluant des concentrations plus élevées en métaux. Cette étude a permis d'établir des fonctions de transfert adaptées aux écosystèmes forestiers étudiés ici, pour tous les éléments étudiés.

L'étude de la spéciation en solution a montré l'importance des fractions colloïdales (organiques et organo-métalliques) dans la dynamique des ETM. Ces fractions sont dominantes dans le cas des pluviollessivats. Dans les solutions de sols, elles sont prépondérantes pour les pH basiques et induisent une solubilité accrue des ETM. L'étude de leur composition, ainsi que les types d'association avec les ETM permettrait de mieux

appréhender leur potentiel impact écotoxicologique. Toutefois, les faibles concentrations rencontrées dans les solutions de sol sont limitatives pour l'utilisation de techniques exploratoires spectroscopique.

La végétation constitue une interface dynamique entre l'atmosphère et le sol

Le couvert forestier capte et recycle les apports atmosphériques

Le couvert forestier modifie de façon importante les apports atmosphériques d'ETM, en termes de **concentration**, **flux** et **spéciation**. Les ETM sont déposés sous forme de dépôt sec de 15 à 95%. Le devenir des ETM au niveau du couvert dépend de l'élément considéré.

Cd, **Zn**, **Ni** et **Cu** sont en partie assimilés par la végétation. Ainsi, ils n'ont pas ou peu (Cd, Cu) été détectés dans les cires des aiguilles d'une placette de sapin, et leur flux sous le couvert sont inchangés (Cu) ou diminués (jusqu'à 80%).

Pb, et **Cr** sont accumulés dans les cires des aiguilles et leur flux est augmenté (de 2 à 20 fois) sous couvert. Ils ne sont ainsi pas assimilés par la végétation lors du dépôt. Les molécules organiques exudées par le couvert forestier induisent une dissolution des particules déposées sur le couvert et une augmentation des flux sous couvert, sous la forme de complexes organiques colloïdaux. Dans le cas de **Sb**, une augmentation du flux sous couvert est constatée, probablement due à une accumulation de dépôt sec.

Ainsi, le couvert forestier induit une modification complète des apports atmosphériques. Des éléments déposés de façon simultanée au niveau du couvert, comme Cd, Pb et Sb, fortement corrélés dans les pluies hors couvert ont un devenir totalement différent dans l'écosystème. Cd, du fait de sa labilité est assimilé par la végétation. Pb s'accumule dans les cires et est ensuite lessivé dans les pluviollessivats, en association avec le carbone organique émis par le couvert. Sb est également lessivé dans les pluviollessivats mais sans association avec la matière organique.

Une proportion importante du dépôt atmosphérique d'ETM a lieu sous forme de dépôt sec. Dans le cadre de cette étude, il a dû être estimé indirectement. Une meilleure estimation du dépôt sec est nécessaire. L'étude de la composition des mousses, intégrant le dépôt total, peut permettre une meilleure compréhension des types de dépôt. Notamment, la spéciation et ainsi la disponibilité potentielle de ce dépôt doit être mieux connu pour évaluer plus précisément son impact potentiel sur les écosystèmes.

Recyclage et exportation de l'écosystème

La végétation joue un rôle primordial dans la dynamique des ETM dans les écosystèmes forestiers. Tous les ETM sont assimilés, dans des proportions différentes par la végétation. Cependant, leurs répartitions et dynamiques diffèrent grandement d'un élément à l'autre. Ni et Zn et dans une moindre mesure Cd et Cu sont transloqués vers les parties aériennes. Pb et Cr sont en revanche accumulés dans le tronc. Cette dynamique est de première importance pour l'établissement des bilans à l'échelle de la placette, la fraction d'ETM contenue dans le tronc étant exportée hors du système lors de l'exploitation.

Le flux d'exportation par la biomasse représente de 2 à 99% du flux d'exportation totale de l'écosystème. Il est plus important pour Pb et Cr (de 43 à 99%) que pour Zn, Ni, Cu et Cd. Pour tous les éléments, ces flux sont plus importants relativement aux flux de drainage sur les placettes aux sols les plus basiques, sur lesquelles les flux de drainage sont faibles.

Ainsi, notamment dans le cas de sols basiques, le flux d'exportation par la biomasse est une sortie importante de l'écosystème. Celle-ci serait d'autant plus importante dans le cas de site à la pluviométrie et donc au drainage faible. Il doit être pris en compte lors de l'établissement de bilans afin d'évaluer une dynamique correcte des ETM dans les écosystèmes forestiers.

L'étude de la dynamique des ETM dans les différents compartiments du sapin demande un échantillonnage extrêmement lourd pour être fiable et n'a pu être réalisé que dans le cas de la placette SP 57. Des résultats similaires sur d'autres types de sols et d'essence permettraient encore de mieux caractériser la dynamique des ETM dans les différents compartiments de l'arbre.

Les écosystèmes forestiers français étudiés sont faiblement contaminés en ETM

Contamination actuelle des sols

Les teneurs en ETM dans les sols des sites d'étude montrent une influence atmosphérique avérée au niveau des horizons de surface, notamment pour les sites de l'Est et du Nord de la France (EPC 08, EPC 63, SP 57), confirmant le constat établi par Hernandez et al., (2003). Toutefois, les gammes de concentrations en ETM rencontrées dans les sols correspondent à des sites faiblement contaminés.

Apports actuels et fonctionnement des écosystèmes

Le contexte atmosphérique global a évolué durant les vingt dernières années. Ainsi, les apports acides et de soufre sur les écosystèmes terrestres ont largement diminué. Dans le cas des apports d'azotes, les tendances ne sont pas claires et dépendent des zones concernées.

Actuellement, les apports atmosphériques en ETM sur les sites d'étude sont modérés et représentatifs des dépôts à longue distance en zone rurale en Europe. Ils sont en accord avec les estimations des réseaux MERA et BRAMM. Le calcul des facteurs d'enrichissement a montré que ces apports sont d'origine anthropique.

L'évolution du stock d'ETM dans la placette vis à vis de ce dépôt atmosphérique dépend du fonctionnement actuel de l'écosystème. Les flux atmosphériques sont les flux d'entrée les plus importants dans l'écosystème. Les sorties (drainage et exportation par la biomasse) ont des importances relatives différentes en fonction des éléments et des sites d'étude. Les bilans sont négatifs pour Cd et positifs pour Pb sur tous les sites d'étude. Pour les autres éléments, le bilan dépend des sites, de leur fonctionnement spécifiques. Des fonctionnements globaux des sites peuvent être identifiés puisque les sites les plus basiques accumulent des ETM, alors que les sites acides sont des sources nettes d'ETM (SP 57).

Les bilans ont été établis pour une année d'étude. Un suivi sur plusieurs années permettrait la prise en compte de la variabilité inter-annuelle et ainsi une estimation plus précise des autres termes importants du bilan, le dépôt sec et le drainage.

Les sources d'ETM (naturelles et anthropiques) pourraient être précisées par l'utilisation d'outils isotopiques, notamment dans le cas de Pb.

Charges critiques en ETM des écosystèmes étudiés

L'établissement des limites critiques a montré que les concentrations mesurées actuellement dans les solutions de sol étaient inférieures à ces limites. Les apports actuels ne dépassent pas les charges critiques, sauf dans le cas de Pb sur EPC 63.

L'utilisation de différentes méthodes de calcul amène à des estimations de charges critiques pouvant varier d'un facteur 2. L'estimation de la limite critique est une étape cruciale. En particulier, dans le cas des sols basiques, des limites critiques très élevées sont estimées, du fait de la considération des seules concentrations en ion libre pour la toxicité.

La comparaison des charges critiques avec le flux sous couvert dans le cas de Pb permet de prendre en compte une partie du dépôt sec solubilisé par les exudats du couvert forestier et ainsi de mieux considérer le dépôt effectif sur les écosystèmes forestiers.

Dans le cas des écosystèmes forestiers, une fraction du dépôt sec peut être solubilisée par le couvert forestier. Ainsi, il devrait être pris en compte lors de la comparaison avec les charges critiques.

Les limites critiques basées sur l'ion libre en solution amènent à considérer des charges critiques élevées pour les sols basiques. La question de la bioaccessibilité des complexes organiques en solution doit être précisée afin de ne pas surestimer la charge critique pour ces sites.

Bibliographie

- Atteia O. et Dambrine E. 1993. Trace element dynamics in throughfall of 2 spruce forests of French Switzerland, with low pollution levels. *Annales des sciences forestières*, 50(5): 445-459.
- Amery F., Degryse F., Degeling W., Smolders E., Merckx R. 2007. The Copper-Mobilizing-Potential of Dissolved Organic Matter in Soils Varies 10-Fold Depending on Soil Incubation and Extraction Procedures. *Environmental Science & Technology*, 41(7): 2277-2281.
- Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Strobel B.W., Hansen H.C.B. 2002. Adsorption of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc to a Poly(tetrafluorethene) Porous Soil Solution Sampler. *J Environ Qual* 31(1): 168-175.
- Aran D., Gury M., Jeanroy E. 2001. Organo-metallic complexes in an Andosol: a comparative study with a Cambisol and Podzol. *Geoderma*; 99(1): 65-79.
- Aten C. F., Gupta S. K. 1996. On heavy metals in soil; rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *Science of The Total Environment*; 178(1-3): 45-53
- Aubert D., Probst A., Stille P. 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*; 19(6): 899-916.
- Avila A., Rodrigo A. 2004. Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment*; 38(2): 171-180.
- Azimi Sam. 2005. Sources, flux et bilan de retombées atmosphériques de métaux en ile de France. Thèse de l'Université Paris XII. 336p.
- Badeau V., Ulrich E. 2008. *Etude critique de la faisabilité sur: la comparabilité des données météorologiques "RENECOFOR" avec celles de Météo France, l'estimation de la réserve utile en eau du sol et le calcul des volumes d'eau drainée en vue du calcul de bilan minéraux sur les placettes du sous-reseau CATAENAT*. ONF, Direction technique et commerciale Bois. 108p. ISBN : 978-2-84207-323-7.
- Baize D. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. INRA Edition. Paris. 409p.
- Balestrini R., Galli L., Tagliani A., Tartari G. 1998. Study on throughfall deposition in two north Italian forest sites (Valtellina, Lombardy). *Chemosphere*; 36(4-5):1095-1100.
- Balestrini R., Arisci S., Brizzio M.C, Mosello R., Rogora M., Tagliaferri A. 2007. Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmospheric Environment*; 41(4): 745-756.
- Bartoli F. 1986. Les cycles biogéochimiques dans les écosystèmes forestiers. *Sci. Geol. Bull*; 2: 195-209.
- Basta N.T., Pantone D.J., Tabatabai M.A. 1993. Path analysis of heavy metals adsorption by soil. *Agronomy Journal*; 85(5): 1054-1057.
- Beier C., Gundersen P., Rasmussen L. 1992. A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26, 9: 1553-1559.
- Benedetti M., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Kinniburgh D.G., Gooddy D.C., Milne C. J. 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60; 14: 2503-2513.
- Bergkvist B. 1987. Leaching of metals from forest soils as influenced by tree species and management. *Forest Ecology and Management*; 22(1-2): 29-56.
- Bergkvist B., Folkesson L., Berggren D. 1989. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water, Air, & Soil Pollution*; 47: 217-286.
- Bergkvist B. 2001. Changing of Lead and Cadmium Pools of Swedish Forest Soils. *Water, Air, & Soil Pollution*; 1(3): 371-383.

- Borken W., Y.-J. Xu, R. Brumme, Lamersdorf N. 1999. A Climate Change Scenario for Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon Fluxes from a Temperate Forest Soil: Drought and Rewetting Effects. *Soil Sci Soc Am J.*; 63(6): 1848-1855
- Boudot J.P., Becquer T., Merlet D., Rouiller J., Ranger J., Dambrine E., Mohamed A.D.. 1995. Potential role of Aluminium toxicity in nutrient deficiencies as related to forest decline: An assessment of soils solution data from the vosges mountains. Dans *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer. Heidelberg: Eds: Landmann G., Bonneau M. .
- Bouya D., Myttenaere C., Weissen F., Van Praag H.J. 1999. Needle permeability of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) as influenced by magnesium nutrition. *Belgian Journal of Botany*; 132(2): 105-118.
- Bowers L. et Melhuish J.H. Jr. 1988. Comparison of Elemental Concentrations in the Wood of Three Tree Species Growing Adjacent to an Inactive Chromium Smelter. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*; 40: 457-461.
- Brandt K.K., Holm P.E., Nybroe O. 2008. Evidence for bioavailable copper-dissolved organic matter complexes and transiently increased copper bioavailability in manure-amended soils as determined by bioluminescent bacterial biosensors. *Environmental Science & Technology*; 42(8): 3102-3108.
- Bredemeier M. 1988. Forest canopy transformation of atmospheric deposition. *Water, Air, & Soil Pollution*; 40(1-2): 121-138.
- Brêthes A., et Ulrich E. 1997. RENECOFOR - Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau. ONF, Dept des recherches Techniques. ISBN 2-84207-112-3, p. 573.
- Bruemmer J., Gerth J., Tiller K.G. 1988. Reaction of kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*; 39: 37-52.
- Brunner I., Luster J., Günthardt-Goerg M.S. Frey B. 2008. Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. *Environmental Pollution*; 152(3):559-568.
- Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J.W. 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environmental Science and technology*; 32(19): 2887-2899.
- Buffle J., Perret D., Newman M. 1992. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. Dans *Environmental particles*, 1:171-230. Lewis Publishers. Chelsea: Buffle J. et van Leeuwen.
- Bur T. 2008. Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de midi pyrénées. Implication en termes de limites et de charges critiques. Thèse INP-Toulouse. 367p.
- Bur T., Probst A., Bianco A., Gandois L., Crouau Y. 2010. Determining cadmium critical concentrations in natural soils: Collembola mortality, reproduction and growth. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 73: 415-422
- Burns D.A., Riva-Murray K., Bode R. W., Passy S. 2008. Changes in stream chemistry and biology in response to reduced levels of acid deposition during 1987-2003 in the Neversink River Basin, Catskill Mountains. *Ecological Indicators*; 8(3): 191-203.
- Casartelli M. R., Peralba M., Mirlean N., Schifino J. 2006. Study of metal-complexed organic matter in tyroughfall by gel filtration and atomic absorption spectrometry. *Frenesius Environmental Bulletin*; 15(12b): 1595-1600.
- Cheng J., Chakrabarti C. L., Back M. H., Schroeder W. H. 1994. Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water. *Analytica Chimica Acta*; 288(3): 141-156.
- Chester R., et Stoner J.H. 1973. Pb in Particulates from the Lower Atmosphere of the Eastern Atlantic. *Nature*; 245: 27-28.
- Chin Y.P., Aiken G., Oloughlin E. 1994. Molecular-weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*; 28(11): 1853-1858.
- Christensen, Jette B., Dorthe L. J., Thomas H. C. 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research*; 30(12): 3037-3049.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 217(1-3): 11-19.

- Citeau L. 2004. Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de l'INA-PG. 251 p.
- Citeau L., Gaboriaud F., Elsass F., Thomas F., Lamy I. 2006. Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 287(1-3): 94-105.
- Coddeville P., Ulrich E., Lanier M., Croise L. 2008. Quelles sont les tendances globales des dépôts atmosphériques humides en France? *ONF. Les RDV Techniques - Hors Série 4*: 65-70.
- Cooper D.M., et Jenkins A. 2003. Response of acid lakes in the UK to reductions in atmospheric deposition of sulfur. *The Science of The Total Environment*; 313(1-3): 91-100.
- Couto J.A., Fernandez J.A., Aboal J.R., Carballeira A. 2004. Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition. *Science of The Total Environment*, 324(1-3), 211-222.
- Cluzeau C., Ulrich E., Lanier M., Garnier F. 1998. Interpretation des mesures dendrométriques de 1991 à 1995 des 102 peuplements du réseau. ONF, Dept. des recherches techniques. ISBN 2 - 84207-151-4 , 309 p.
- Croise L. Ulrich E. Duplat P., Jacquet O. 2002. Deux approches indépendantes pour l'estimation et la cartographie des dépôts atmosphériques totaux hors couvert forestier sur le territoire français. ONF, Dept. recherche et Développement. ISBN 2-84207-258-8. 102p.
- Dambrine E., Ulrich E., Cenac N.D., Durand P., Gauquelin T., Mirabel P., Nys C., Probst A., Ranger J., Zephoris M. 1995. Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. Dans *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Landmann G., Bonneau M. 459p.
- Dambrine E., Bonneau M., Ranger J., Mohamed A.D., Nys C., Gras F. 1995. Cycling and budgets of acidity and nutrients in Norway spruce stand in northeastern France and the Erzgebirge (Czech Republic). Dans *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains* Landmann G., Bonneau M. 459p.
- Dambrine E., Pollier B., Bonneau M., Ignatova N. 1998. Use of artificial trees to assess dry deposition in spruce stands. *Atmospheric Environment*; 32(10): 1817-1824.
- Dambrine E., Dupouey J.-L., Laut L., Humbert L., Thion M., Beaufils T., Richard H.. 2007. Present forest biodiversity patterns in France related to former Roman agriculture. *Ecology*; 88(6): 1430-1439.
- deBaar H.J.W., et LaRoche J. 2003. Trace metals in the oceans: Evolution, biology and global change. *Marine science frontiers for Europe*, 79-105.
- Degryse F., Broos K., Smolders E., Merckx R. 2003. Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European journal of Soil Science*; 54(1): 149-157.
- Degryse F., Smolders E., Parker D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and application - a review. *European Journal of Soil Science*; 60(4):590-612.
- Denaix L., Semlali R. M., Douay F. 2001. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*; 114(1): 29-38.
- deVries W., Schütze G., Lofts S., Tipping E., Meili M., Römkens P.F.A.M., Groenenberg J.E. 2005. *Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury*. Alterra Report.
- Duce R., Hoffman G., Zoller, W., 1975. Atmospheric trace metal at remote northern and southern hemisphere sites - pollution or natural? *Science*; 187: 339-342.
- Duchauffour P. 2001. *Introduction à la science du sol. Sols, Végétation, Environnement*. DUNOD. 6^{ème} édition. 331p.
- Duchauffour P., et Rousseau L.Z. 1959. Les phénomènes d'intoxication des plantules de résineux par le manganèse dans les humus forestiers. *Revue Forestière française*: 835-847.
- Dupouey J.L., Dobbertin M., et Hattenschwiler S. 2008. Fonctionnement et dysfonctionnement des écosystèmes forestiers: pourquoi un suivi à long terme? *ONF. Les RDV Techniques - Hors Série 4*.
- Eyrolle F., Benedetti M. F., Benaïm J. Y., Février D. 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 60(19): 3643-3656.

- Feng X., Wu S., Wharmby A., Wittmeier A. 1999. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*; 14:939-946.
- Fest E., Temminghoff E.J.M., Comans R.N.J., van Riemsdijk W.H. 2008. Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma*; 146(1-2): 66-74.
- Fevrier-Vauleon C. 2000. Evaluation de la sensibilité aux éléments traces métalliques des sols et eaux de surface des écosystèmes forestiers français. Thèse de l'Université de Strasbourg, 246p.
- Filella M., Belzile N., Chen Y.W. 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*; 57(1-2): 125-176.
- Fillion N., Probst A., Probst J.L., 1998. Natural organic matter contribution to throughfall acidity in French forests. *Environment International*; 24(5-6), 547-558.
- Fillion-Guigues N., Probst A. Probst J.L., 1999. Dissolved organic matter contribution to rain water, throughfall and soil solution chemistry. *Analusis*, 27(5), 409-413.
- Galloway J., Thornton J., Norton S., Volchok H. 1982. Trace metal in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment*; 16(7): 1677-1700.
- Gandois L., Tipping E., Dumat C., and Probst A. 2010a. Canopy Influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall. *Atmospheric Environment*; 44: 824-833.
- Gandois L., Probst A., Dumat C. 2010b. Modeling trace metal extractability and solubility using soil properties in French forest soils. *European Journal of Soil Science*; 61:271-286.
- Garrec J. et Renard E., 1996. Absorption foliaire de l'aluminium: Étude de la fixation et de la pénétration cuticulaire. *Environmental and Experimental Botany*; 36(4):365-375.
- Geibe C.E., Danielsson R., van Hees P.A.W, Lundström U.S. 2006. Comparison of soil solution chemistry sampled by centrifugation, two types of suction lysimeters and zero-tension lysimeters. *Applied Geochemistry*; 21(12): 2096-2111.
- Gérard F., Range J., Ménétrier C., Bonnaud P. 2003. Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential. *Chemical Geology*; 202(3-4): 443-460.
- van Gestel C. A.M. 2008. Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of The Total Environment*; 406(3): 385-395.
- Giesler R., Lunstrom U.S., et Grip H. 1996. Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. *European Journal of Soil Science*; 47(3)395-405.
- Granier A., Bréda N., Biron P., Villette S. 1999. A lumped water balance model to evaluate duration and intensity of drought constraints in forest stands. *Ecological Modelling*; 116(2-3): 269-283.
- Grossmann J., et Udluft P. 1991. The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *Journal of Soil Science*; 42: 83-93.
- Gombert S., Galsomies L., RauschdeTrauenberg C., Leblond S., Losno R., Colin J.I., Charré B. 2005. *Pollution atmosphérique par les métaux. Biosurveillance des retombées*. EDP Sciences/Ademe. 107p.
- Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P. 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*; 314(2): 490-501.
- Granier A., Bréda N., Biron P., Villette S. 1999. A lumped water balance model to evaluate duration and intensity of drought constraints in forest stands. *Ecological Modelling*; 116(2-3): 269-283.
- Harter R.D., et Naidu R. 2001. An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal*; 65(3): 597-612.
- Heinrichs H., et Mayer R. 1977. Distribution and cycling of major and trace elements in two central european forest ecosystems. *Journal of environmental quality*; 6(4): 402-407.
- Hendershot, W.H., et Francois Courchesne. 1991. Comparison of soil solution chemistry in zero tension and ceramic-cup tension lysimeters. *Journal of Soil Science*; 42: 577-583.
- Hernandez L. 2003. Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers français. Origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse. 296p.

- Hernandez L., Probst A., Probst J-L., Ulrich E. 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of The Total Environment*; 312(1-3): 195-219.
- Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M., Hosomi M. 2005a. Copper complexing capacity of throughfall and its environmental effect. *Water, Air, and Soil Pollution*; 162(1-4): 229-245.
- Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M., Hosom, M. 2005b. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment*; 39(20): 3583-3595.
- Houba V. J. G., Lexmond Th. M., Novozamsky I., van der Lee J. J.. 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Science of The Total Environment*; 178(1-3): 21-28.
- Houba V. J. G., Temminghoff E.J.M., Gaikhorst G.A., VanVark W. 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in soil science and plant analysis*; 31(9-10): 1299-1396.
- Hovmand M.F., Kemp K., Kystol J., Johnsen I., Riis-Nielsen T., Pacyna J.M. 2008. Atmospheric heavy metal deposition accumulated in rural forest soils of southern Scandinavia. *Environmental Pollution*; 155(3): 537-541
- Ignatova N, et Dambrine E. 2000. Canopy uptake of N deposition in spruce (*Picea abies* L Karst) stands. *Annals of forest science*; 57(2): 113-120.
- Jonard E., Ulrich E., Giot-Wirgot P., Dambrine E. 2008. Facteurs explicatifs de la variabilité et évolution temporelle de la nutrition foliaire sans les réseaux de suivi à long terme des écosystèmes forestiers de France (RENECOFOR), de Belgique (Wallonie) et du grand Duché du Luxembourg (Période 1993-2005). ONF- Direction Technique et Commercial bois. ISBN 978 – 2 – 84207 – 324 – 4, 67 p.
- Jones M. N., et Bryan N.D. 1998. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*; 78(1): 1-48.
- Jonge L.W., Klaergaard C., Moldrup P. 2004. Colloids and colloïd facilitated transport of contaminants in soils: An introduction. *Vadose zone journal*; 3: 321-325.
- Jopony M, et Young SD. 1994. The solid-reversible arrow solution of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science*; 45(1): 59-70.
- Kabata-Pendias, A., et Pendias H. 2001. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press.
- Kalbitz K., et Wennrich R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of The Total Environment*; 209(1): 27-39.
- Karathanasis A.D. 1999. Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*; 63(4): 830-838.
- Kindlmann P. et Stadler, B., 2004. Temporal fluctuations in throughfall carbon concentrations in a spruce forest. *Ecological Modelling*; 176(3-4):381-388.
- Kierczak J., Neel C., Bril H., Puziewicz J. 2007. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*; 142(1-2): 165-177.
- Klaminder J., Bindler R., Emteryd O., Renberg I. 2005. Uptake and recycling of lead by boreal forest plants: Quantitative estimates from a site in northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 69(10):2485-2496.
- Krachler M, Zheng J, Koerner R, Danowicz Z, Fisher D, Shotyk W. 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *Journal of Environmental Monitoring*; 7(12): 1169-1176.
- Krachler M., Zheng J.C., Fisher D., Shotyk W. 2008. Atmospheric Sb in the Arctic during the past 16,000 years: Responses to climate change and human impacts. *Global Biogeochemical Cycles*; 22(1) GB1015.
- Kuang Y., Zon G., Wen D., Liu S. 2007. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Environmental Science and Pollution Research*; 14(4): 270-275.

- Lee K., Hur S., Hou S., Hong S., Qin X., Ren J., Liu Y., Rosman K.J.R, Barbante C., Boutron C. 2008. Atmospheric pollution for trace elements in the remote high-altitude atmosphere in central Asia as recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) of the Himalayas. *Science of The Total Environment*; 404(1): 171-181.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Prooix N. 1998. Trace metal speciation in three unbuffered saly solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*; 27(3): 584-590
- Lindberg S.E., Lovett G.M., Richter D.D., Johnson D.W. 1986. Atmospheric deposition and canopy interactions of major ions in a forest. *Science*; 231: 141-145.
- Lofts S., Spurgeon D. J., Svendsen C., Tipping E. 2004. Deriving Soil Critical Limits for Cu, Zn, Cd, and Pb: A Method Based on Free Ion Concentrations. *Environmental Science & Technology*; 38(13): 3623-3631.
- Lovett G.M., et Lindberg S.E. 1984. Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall. *Journal of Applied Ecology*; 21: 1013-1027.
- Luo X., Zhou D., Liu X., Wang Y. 2006. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *Journal of Hazardous Materials*; 131(1-3): 19-27.
- MacDonald, J.D., Hendershot W.H. 2006. Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters. *Environmental Pollution*; 143(2): 228-240.
- Maiz I., Esnaola M.V., Millen E. 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment*; 206(2-3): 107-115.
- Makkar H., Dawra R., Singh B., 1991. Tannins levels in leaves of some oak species at different stage of maturity. *Journal of the science of food and agriculture*; 54(4):513-519.
- Marques R., Ranger J., Gelhaye D., Pollier B., Ponette Q., Goedert O. 1996. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *European Journal of Soil Science*; 47(3): 407-417.
- Mayer R. 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: Aluminium and heavy metals. Dans *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, 47-55. Ed : B. Ulrich and J. Pankrath.
- McBride M., Sauvé S., Hendershot W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*; 48: 337-346.
- McFarlane J.C. et Berry W.L. 1974. Cation Penetration through Isolated Leaf Cuticles. *Plant Physiology*; 53: 723-727.
- Menzies N.W., Donn M. J., Kopittke P.M. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution*; 145(1): 121-130.
- Michalzik B. et Stadler B., 2005. Importance of canopy herbivores to dissolved and particulate organic matter fluxes to the forest floor. *Geoderma*; 127(3-4): 227-236.
- Millero F., 1974. The physical chemistry of sea water. *Annuals reviews of Earth and Planetary Science*, 101-150.
- Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y. 2006. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology* 40; (23): 7270-7276.
- Moncoulon D., Probst A., Party J.P. 2004. Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *Comptes rendus de geosciences*; 336:1417-1426.
- Moncoulon D., Probst A., Martinson L. 2007. Modeling acidification recovery on threatened ecosystems: application to the evaluation of the Gothenburg protocol. *Water, Air and Soil Pollution*; 7(1-3):307-316.
- Morrison I.K., et Hogan G. D. 1986. Trace element distribution within the tree phytomass and forest floor of a tolerant hardwood stand, Algoma, Ontario. *Water, Air, & Soil Pollution*; 31: 493-500.
- Müller C., et Riederer M. 2005. Plant Surface Properties in Chemical Ecology. *Journal of Chemical Ecology*; 31(11): 2621-2651.

- Muller F.L. 1999. Evaluation of the effects of natural dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep, Scotland. *Marine Chemistry*; 67(1-2): 43-60.
- Nambu K., van Hees P. A.W., Essén S.A., Lundström U. S. 2005. Assessing centrifugation technique for obtaining soil solution with respect to leaching of low molecular mass organic acids from pine roots. *Geoderma*; 127(3-4): 263-269.
- Neal C. 2002. Interception and attenuation of atmospheric pollution in a lowland ash forested site, Old Pond Close, Northamptonshire, UK. *The Science of The Total Environment*; 282-283: 99-119.
- N'guessan Y.M., J.L. Probst, T. Bur, Probst A. 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of The Total Environment*; 407(8): 2939-2952.
- Nilsson J., et Grennfelt P. 1988. *Critical loads for Sulfur and Nitrogen*. Miljoreport, Nordic concil of ministers, Copenhagen, n°15, 418p.
- Nimmo JR. 1990. Experimental testing of transient unsaturated flow theory at mow water-contebt in a centrifugal field. *Water Resources Research* 26, no. 9: 1951-1960
- Nriagu J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47-49.
- Nriagu J. O., et. Pacyna J. M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*; 333: 134-139.
- Owojori, O.J. 2009. Role of clay content in partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 72(1): 99-107
- Paces T. 1985. Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins. *Nature*; 315: 31-36.
- Paces T. 1998. Critical loads of trace metals in soils: A method of calculation. *Water, Air, & Soil Pollution*; 105(1-2): 451-458.
- Pacyna J.M., et Pacyna E. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental review.*, Vol 9.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., et Wenche A. 2009a. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric Environment* 43, no. 1: 117-127.
- Pampura T., Groenenberg J.E., Loftis S., Priputina I. 2007. Validation of transfer functions predicting cd and pb free metal ion activity in soil solution as a function of soil characteristics and reactive metal content. *Water, Air, & Soil Pollutio*; 184(1-4): 217-234.
- Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V. 2000. Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 47(2): 195-200.
- Party, J.P. 1999. Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français: facteurs, mécanismes et tendances. Thèse de l'Université Louis pasteur.
- Pédrot M., Dia A., Davranche M., Bouhnik -Le Coz M., Henin O., Gruau G. 2008. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*; 325(1): 187-197.
- Peichl M. Moore T., Arain M., Dalva M., Brodkey D., McLaren J. 2007. Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in an age-sequence of white pine forests in Southern Ontario, Canada. *Biogeochemistry*; 86(1):1-17.
- Peralta-Videa J.R., Lopez M., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*; 41(8-9):1665-1677.
- Petty W.H., et Lindberg S.E. 1990. An intensive 1-month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest. *Water, Air, & Soil Pollution*; 53: 213-226.
- Plavšić M., Cosović B., Miletic S. 1991. Comparison of the behaviours of copper, cadmium and lead in the presence of humic acid in sodium chloride solutions. *Analytica Chimica Acta*; 255(1): 15-21.
- Poissant L., Schmitt, J. Beron P.A., 1994. Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atmospheric Environment*; 28(2): 339-346.
- Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. 2005. Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: Results of ultrafiltration and dialysis. *Aquatic Geochemistry*; 11(3): 241-278.

- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 70(1): 3239-3260.
- Ponizovsky A.A., Thakali S., Allen H.E., Di Toro D.M., Ackerman A.J., Metzler D.M. 2008. Nickel partitioning in acid soils at low moisture content. *Geoderma*; 145(1): 69-76.
- Ponette Q., Ulrich E., Brêthes A. Bonneau M., Lanier M. 1997. *RENECOFOR - Chime des sols dans les 102 peuplements du réseau*. ONF, Dept des recherches Techniques.
- Posch M., et de Vries W. 2009. Dynamic modelling of metals - Time scales and target loads. *Environmental Modelling and Software*; 24(1): 86-95.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. 2007. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*; 305(1): 25-31.
- Probst A., Dambrine E., Viville D., et Fritz B. 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *Journal of Hydrology*; 116: 101-124.
- Probst A., Viville D., Ambriose B., Dambrine E. 1992. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition - The strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, & Soil Pollution*; 62(3-4): 337-347.
- Probst A. Hernandez L., Fevrier Vauleon C., Prudent P., Probst J.L., Party J.P. 2003. Eléments traces métalliques dans les sols des écosystèmes français: distribution et facteurs de contrôle - Utilisation du réseau *RENECOFOR* ONF Direction technique.
- Probst A., Hernandez L., et Probst J-L. 2008. Les écosystèmes forestiers sont-ils contaminés en métaux? *RDV techniques Hors -série*; 4: 82-86.
- Qualls R.G., Haines B.L., Swank W.T., Tyler S.W. 2000. Soluble Organic and Inorganic Nutrient Fluxes in Clearcut and Mature Deciduous Forests. *Soil Science Society of America Journal*; 64(3): 1068-1077.
- Rademacher P. 2005. Contents of heavy metals in tree components of economical important species in relation to their residual utilisation. *Holz als Roh- und Werkstoff*; 63(3): 220-230.
- Rais D., Nowack B., Schulin R., Luster J. 2006 Sorption of Trace Metals by Standard and Micro Suction Cups in the Absence and Presence of Dissolved Organic Carbon. *Journal of Environmental Quality*; 35(1): 50-60.
- Ranger J., Marques R., Colin-Belgrand M. 1997. Nutrient dynamics during the development of a Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) stand. *Acta Oecologica*; 18(2): 73-90.
- Ranger J., Marques R., Jussy J-H. 2001. Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *Forest Ecology and Management*; 144(1-3): 129-145.
- Ranger J. Andreux F., Dambrine E. 2005. Le fonctionnement des sols forestiers. Dans *Sols et Environnement*. Dunod.
- Rauch J.N., et Pacyna M. 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Geochemical Cycles*; 23, no. GB2001: 1-16.
- Rautio P. et Huttunen, S., 2003. Total vs. internal element concentrations in Scots pine needles along a sulphur and metal pollution gradient. *Environmental Pollution*; 122(2):273-289.
- Rieuwerts J.S., Ashmore M.R., Farago M.E., Thornton I. 2005. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of The Total Environment*; 366(2-3): 864-875.
- Rodrigo, A., Avila A., Gómez-Bolea A. 1999. Trace metal contents in *Parmelia caperata* (L.) Ach. compared to bulk deposition, throughfall and leaf-wash fluxes in two holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Atmospheric Environment*; 33(3): 359-367.
- Rodrigo A. et Avila, A., 2002. Dry deposition to the forest canopy and surrogate surfaces in two Mediterranean holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Water, Air, & Soil Pollution*; 136(1-4):269-288.
- Rodrigo A., Àvila A., Rodà F. 2003. The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in NE Spain. *The Science of The Total Environment*; 305(1): 195-205.

- Rogora M., Mosello R., Arisci S., Brizzio M. C., Barbieri A., Balestrini R., Waldner P., Schmitt M., Stähli M., Thimonier A., Kalina M., Puxbaum H., Nickus U., Ulrich E., Probst A. 2006. An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends. *Hydrobiologia*; 562(1):17-40.
- Römkens P.F.A.M., et Salomons W. 1998. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science*; 163(11): 859-871.
- Rossini Oliva S., et Mingorance M.D. 2006. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere*; 65(2): 177-182.
- Roussiez V., Ludwig W., Probst J.L., Monaco A. 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution*; 138(1): 167-177.
- Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J.M., Marcus M.A., Geoffroy N., Panfili F., Manceau A. 2004. Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro-x-ray fluorescence, micro- and powder-EXAFS spectroscopy, and isotopic dilution. *Environmental Science and technology*; 38(10): 2792-2801.
- Sauvé S., Cook N., Hendershot W.H., McBride M. B. 1996. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environmental Pollution*; 94(2): 153-157.
- Sauve S., Hendershot W. et Allen H. E. 2000. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environmental Science & Technology*; 34(7): 1125-1131.
- Sauve S., Manna S., Turmel M-C., Roy A.G., Courchesne F. 2003. Solid-Solution Partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the Organic Horizons of a Forest Soil. *Environmental Science & Technology*; 37(22): 5191-5196.
- Schutze G., de Vries W., Tipping E, Lofts S. 2004. Chapter 5.5 --- Critical loads of cadmium, lead and mercury . Dans *Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends, Task Force on Modelling and Mapping, Umweltbundesamt*. Spranger, T.; Lorenz, U. & Gregor, H. (ed.).
- Semlali R.. 2000. Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols. Thèse de l'ENGREF. 112p.
- Sevel L., Hansen H. C. B., Rasmussen R. 2009. Mass balance of cadmium in two contrasting oak forest ecosystem. *J. Environ. Qual*; 38:93-102.
- Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P., Fankhauser A., Kramers J. 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*; 145(1-4):E1-E7.
- Sicard P., 2006. Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Thèse de l'UST Lille.
- Slootweg J., Hettelingh J-P., Posch M., Ilyin I. 2005. *Critical loads of cadmium, lead and mercury in Europe*. LRTAP.
- Sogreah 2007. Bilan des flux de contaminants dans les sols agricoles en France métropolitaine. Bilan quantitatif de la contamination par les éléments traces métalliques et les composés traces organiques et application quantitative pour les ETM, ADEME.
- Sparks D. 1995. *Environmental soil chemistry*. San Diego.
- Spoke L.J., Lucia M., Campos A. M., Jickells T.D.. 1996. The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. *Atmospheric Environment*; 30(23): 3959-3966.
- Sposito G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford university press. New-York.
- Staelens J., Houle D., Schrijver A., Neirynck J., Verheyen K. 2008. Calculating Dry Deposition and Canopy Exchange with the Canopy Budget Model: Review of Assumptions and Application to Two Deciduous Forests. *Water, Air, & Soil Pollution*; 191(1): 149-169.
- Starr M., Lindroos A-J.i, Ukonmaanaho L., Tarvainen T., Tanskanen H. 2003. Weathering release of heavy metals from soil in comparison to deposition, litterfall and leaching fluxes in a remote, boreal coniferous forest. *Applied Geochemistry*; 18(4): 607-613.

- Steinnes, E. et Friedland, A.J., 2005. Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environmental Reviews*; 14(3):169-186.
- Sterckeman, T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., etSchvartz C. 2006. Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*; 136(3-4): 912-929.
- Stumm W., et Morgan J.J. 1996. *Aquatic Chemistry*. 3 éd. Wiley-Interscience.
- Sverdrup H, et Warfing P. 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry*; 8(3): 273-283.
- Tella M., et. Pokrovski G.S. 2009. Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 73(2): 268-290.
- Temminghoff E.J.M., VanderZee S., deHaan F. 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*; 31(4): 1109-1115.
- Thimonier A, Schmitt M., Waldner P., Schleppe P. 2008. Seasonality of the Na/Cl ratio in precipitation and implications of canopy leaching in validating chemical analyses of throughfall samples. *Atmospheric Environment*; 42(40): 9106-9117.
- Tipping E. 1998. Humic ion-binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*; 4: 3-48.
- Tipping E. 2002. *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press
- Tipping E., Rieuwerts J., Pan G., Ashmore M. R., Lofts S., Hill M., Farago M. E., Thornton I. 2003. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*; 125(2): 213-225.
- Tye A. M., Young S. D., Crout N. M. J., Zhang H., Preston S., Barbosa-Jefferson V. L., Davison W.. 2003. Predicting the activity of Cd²⁺ and Zn²⁺ in soil pore water from the radio-labile metal fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 67(3): 375-385.
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J., Ruoho-Airola T. 2001. Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environmental Pollution*; 114(1):63-75.
- Ukonmaanaho L, et Starr M. 2002. Major nutrients and acidity: budgets and trends at four remote boreal stands in Finland during the 1990s. *The Science of The Total Environment*; 297(1-3): 21-41.
- Ulrich B. 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents:SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. Dans *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, 33-45.
- Ulrich E., Lelong N., Lanier M., Scheiner A. 1995. Interception des pluies en forêt : facteurs déterminants.Interprétation des mesures réalisées dans le sous-réseauCATAENAT (I) de RENECOFOR (2). *ONF - BULLETIN TECHNIQUE*, no. 30: 33-44.
- Ulrich E., Lanier M. Combes D. 1998. *Dépôts atmosphériques, concentrations dans les brouillards et dans les oslutions du sol (sous-réseau CATAENAT). Rapport scientifique sur les années 1996 à 1996*. ONF - Dpt des recherches techniques.,
- UN-ECE. 2007. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IV. Sampling and analysis of needles and leaves.
- VanderHeijden G. 2009. *Modélisation de la réponse d'une sapinière sur sol pauvre à des changements de dépôts atmosphériques et de sylviculture*. M2 GGC spécialité « Connaissance et Gestion des Sols et des Eaux » parcours Recherche. Inra Nancy.
- Vanderheijden G., Dambrine E., Legout A., Nicolas M., Dreyer E., Johnson D.W. Long term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and sylvicultural change. Submitted
- Védy J.C., Bruckert S. 1979. Les solutions de sol: composition et signification pédologique. Dans *Pédologie*. 2. *Constituants et Propriétés du sol*., 161-186. Masson. Paris.
- de Vries W., Bakker D.J., Groenenberg J.E., Reinds G.J., Bril J., van Jaarsveld J.A. 1998. Calculation and mapping of critical loads for heavy metals and persistent organic pollutants for Dutch forest soils. *Journal of hazardous materials*; 61(1-3): 99-106.
- Watmough S.A., Dillon P.J., Epova E.N. 2005. Metal partitioning and uptake in central Ontario forests. *Environmental Pollution*; 134(3): 493-502.

- Weishaar J.L, Aiken G.R, Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Moppe K.R. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*; 37(20): 4702-4708.
- Welp G., et Brummer G.W. 1999. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *Journal of plant nutrition and soil science*; 162(2): 155-161.
- Weng L., Temminghoff E. J. M, Lofts S., Tipping E., Van Riemsdijk W.H. 2002. Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environmental Science & Technology*; 36(22): 4804-4810.
- Wright R.F., Alewell C., Cullen J.M., Evans C.D., Marchetto A., Moldan F., Prechtel A., Rogora M. 2001. Trends in nitrogen deposition and leaching in acid-sensitive streams in Europe. *Hydrology and Earth system sciences*; 5(3): 299-310.
- You S., Yin Y., Allen H. E. 1999. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *The Science of The Total Environment*; 227(2-3): 155-160.
- Zabowski D., et Ugolini F.C. 1990. Lysimeter and centrifuge soil solutions: Seasonal differences between methods. *Soil Science Society of America Journal*; 54(4): 1130-1135.
- Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W. 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 59(20): 4181-4192.

Liste des figures

Figure 0. 1. Plan du manuscrit de thèse : Cycles biogéochimiques des ETM dans les écosystèmes forestiers français dans le contexte d'intrants atmosphériques. Apports de la spéciation en solution pour la mobilité des ETM aux interfaces atmosphère/végétation et solide/solution.	6
Figure 1. 1. Schéma simplifié du fonctionnement d'un écosystème forestier (Bartoli, 1986; Probst et al., 1992; Ranger et al., 1997). (Pluviolessivats = Pluies sous couvert forestier)	11
Figure 1. 2: Evolution des émissions de Cu et Cd depuis 1990 en France (Source CITEPA www.citepa.org/). UTCF = <i>Utilisation des terres, leur changement et la forêt</i> . Land Use, Land Use Change and Forestry (LULUCF) en anglais	14
Figure 1. 3. Interaction des apports atmosphériques avec le couvert forestier et modification de leur composition	15
Figure 1. 4. Evolution des coefficients de partage solide/solution (K_d) en fonction du pH de la solution de sol (extrait de Sauvé et al., 2000).	21
Figure 1. 5. Evolution du coefficient de partage solide/solution K_d de Cu dans les sols en fonction du pH du sol (a) et du coefficient de partage de la matière organique (b). (extrait de Degryse et al., 2009).	22
Figure 1. 6. Nature et gammes de tailles des colloïdes dans l'environnement (extrait de Buffle et al., 1992).	23
Figure 1. 7. Evolution des logarithmes des concentrations en Zn^{2+} ($p=-\log$) en fonction du pH de la solution de sol (extrait de Tye et al., 2003). La solution de sol est extraite de microcosmes après 11(●) et 818 (□) jours.....	24
Figure 1. 8. Dynamique des métaux dans le système solide/solution au sein du sol.....	25
Figure 1. 9. Valeurs médiane, quartile et valeurs extrêmes des pH des solutions de sol utilisées pour la calibration des fonctions de transfert (Tableau 3. 7). Dans le cas de notre étude et de Watmough et al., 2004, les pH sont les pH du sol et non de la solution de sol.	110
Figure 1. 10. Valeurs médiane, quartile et valeurs extrêmes des teneurs en carbone organique des solutions de sol utilisées pour la calibration des fonctions de transfert.	111
Figure 2. 1. Localisation des placettes RENECOFOR. Souce : http://www.onf.fr/renecofor	28
Figure 2. 2. Localisation des sites d'étude.	29
Figure 2. 3. Suivis mis en œuvre lors de cette étude.....	32

Figure 2.4. Principe de prélèvement des carottes de sol pour la constitution d'échantillons composites. .	35
Figure 2. 5. Mise en place in situ de bougies poreuses. Dans la glacière, chaque flacon est connecté à deux bougies. Placette EPC 63.	37
Figure 2. 6. Jauge d'Owen destinée à la collecte des Pluies Hors Couvert (PHC).Placette SP 11.	38
Figure 2. 7. (a) Gouttières pour la collecte des pluiolessivats ou Pluies Sous Couvert (PSC). Placette EPC 08. (b) Préleveurs pour les Ruissellements de Tronc et gouttières pour la collecte des pluiolessivats. Placette HET 64.	39
Figure 2. 8. Distribution des surfaces terrières dans la placette centrale (a) et classes de diamètre des arbres échantillonnés (b) pour la placette SP 57.	40
Figure 2. 9. Distribution des surfaces terrières dans la placette centrale (a) et classes de diamètre des arbres échantillonnés (b) sur SP 11.	41
Figure 2. 10. Age des aiguilles sur une branche de sapin 0 = branches de l'année, 1= 1 an...(UN-ECE, 2007)	41
Figure 2. 11. Définition des fractions colloïdale grossière (1,2-0,22µm), colloïdale fine (0,22µm-3kDa) et dissoute (<3kDa)	44
Figure 2. 12. Bilan pour l'horizon de sol considéré pour l'établissement des charges critiques.($M_{ss} =$ Concentration du métal M dans la solution de sol $M_{ss,crit}$ = concentration critique dans la solution de sol). D'après Bur, 2009.	54
Figure 3. 1. Comparaison des valeurs de pH mesurées dans les solutions de sol en Nylon (N) et Téflon (T) pour les deux profondeurs (20 et 70 cm) des différentes placettes.	60
Figure 3. 2. Concentration en COD mesurées dans les solutions de sol collectées par bougies Nylon (N) et Téflon (T).	60
Figure 3. 3. Relation entre les concentrations en Fe (a) et Pb (b) mesurées par des bougies en Nylon (N) et Téflon (T). Les mesures sur la placette SP 57 sont entourées.	62
Figure 3. 4. Evolutions temporelles des concentrations en Cd sur HET 64 (a) et Pb sur EPC 08 (b).	63
Figure 3. 5. Concentrations moyennes en COD et écarts-types dans les solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais et par les bougies poreuses en Nylon et Téflon.	64
Figure 3. 6 (Suite et fin). Concentrations en métal total dans la phase solide (<2mm) des profils de sol étudiés. La moyenne des deux fosses pédologiques pour chaque site est présentée.	69
Figure 3. 7. Concentrations moyennes (n=4 à 12) et écarts-types en COD mesurées dans les solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais.	71

Figure 3. 8. (a) Coefficients de partage solide/solution du carbone dans les horizons de surface des sites étudiés et (b) Evolution des concentrations en COD dans la solution de sol en fonction de des teneurs en carbone organique du sol.....	72
Figure 3. 9. Pourcentage d'aromaticité du COD (Weishaar et al., 2003) en fonction de la profondeur de prélèvement pour les sols des différentes placettes. La séparation acide humiques/fulviques (Pédrot et al., 2008) est indiquée.....	73
Figure 3. 10 (suite). Concentrations moyennes et écarts-types des concentrations en ETM mesurées dans les solutions de sol des sites d'étude par horizon.	75
Figure 3. 11 (suite et fin). Proportions des différentes spéciations prédites pour les solutions de sol des horizons étudiés. Pour chaque placette, une moyenne des deux fosses a été effectuée. L'horizon 1 est l'horizon de surface, les horizons suivants étant numéroté de manière croissante jusqu'à 60 cm (solutions de sol extraites par centrifugation de sol frais.....	80
Figure 3. 12 (suite).Concentrations en Cd (a) et Pb (b, c, d) prédites par les différentes fonctions de transfert (Tableau 3. 7) en comparaison des concentrations mesurées en solution. (b) : Toutes fonctions pour la prédiction de Pb total. (c) : Fonctions de la littérature pour la prédiction de Pb total. (d) : Différentes fonctions proposées dans le cadre de cette étude (Toutes données, échantillons tels que pH<6, prise en compte du COD).	106
Figure 3. 13. Concentrations en Cd^{2+} (a) et Pb^{2+} (b) prédites par les différentes fonctions de transfert (Tableau 3. 7) en comparaison des concentrations modélisées à partir de la composition de la solution de sol de la présente étude.	108
Figure 3. 14.médiane, quartile et gammes de valeurs de Cd réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., et Tipping et al., 2003) et total (Cette étude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).....	111
Figure 3. 14 (changement d'échelle). médiane, quartile et gammes de valeurs de Cd réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., et Tipping et al., 2003) et total (Cette étude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).....	112
Figure 3. 15. Médiane, quartile et gammes de valeurs de Pb réactif (DeVries et al., 2007, Pampura et al., et Tipping et al., 2003) et total (Cette étude, Watmough et al., 2004 et Sauvé et al., 2000).....	113
Figure 4. 1. Evolutions des pluviosités annuelles des six sites d'étude. Données CATAENAT. Période 1993-2007.....	119
Figure 4. 2. Concentrations moyennes pondérées par les volumes de précipitation en $\mu eq.l^{-1}$ des précipitations hors couvert en éléments majeurs pour les six placettes. Données CATAENAT.	120
Figure 4. 3. Médianes, quartiles et gammes de concentrations des éléments étudiés sur chaque placette.	121
Figure 4. 3 (suite et fin). Médianes, quartiles et gammes de concentrations des éléments étudiés sur chaque placette.	122

Figure 4. 4. (a) Concentrations mesurées au niveau des stations EMEP dans les précipitations (2005), Pacyna et al., (2009). (b) Concentrations moyennes et écart types pondérés mesurés au cours de ce suivi (2007-2008).	123
Figure 4. 5. Evolution temporelle depuis le début du suivi des flux de soufre, d'ammoniums et de nitrate au niveau des sites d'études. Données CATAENAT.	127
Figure 4. 5 (suite et fin). Evolution temporelle depuis le début du suivi des flux de soufre, d'ammoniums et de nitrate au niveau des sites d'études. Données CATAENAT.	128
Figure 4. 6. Flux modélisés par le modèle EMEP en Cd ($\text{g.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) et Pb ($\text{kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) pour l'année 2006. Données EMEP www.emep.int/	129
Figure 4. 7. Comparaison des flux mesurés sur les placettes lors de cette étude avec des flux modélisés par le modèle EMEP (pb, Cd), www.emep.int/ et à partir des données mousses (Sogreah, 2007). Les barres indiquent les valeurs minimales et maximales estimées pour le département dans le cas des données mousses.	130
Figure 4. 8. Comparaison des concentrations mesurées et modélisées dans les précipitations au niveau de la station Porspoder, site FR 90 du réseau EMEP (source http://www.emep.int/).	131
Figure 4. 9. Evolution des pluviométries, concentrations (a) et flux (b) en Pb sur la placette EPC 87 durant l'année d'étude (Sept. 2007 – Sept. 2008).	131
Figure 4. 10. Concentrations moyennes pondérées et écarts types pondérés par les volumes de précipitation en $\mu\text{eq.l}^{-1}$ des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Troncs (RT) en éléments majeurs pour les six placettes.	133
Figure 4. 10 (suite et fin). Concentrations moyennes pondérées et écarts types pondérés par les volumes de précipitation en $\mu\text{eq.l}^{-1}$ des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Troncs (RT) en éléments majeurs pour les six placettes.	134
Figure 4. 11. Concentrations en COD mesurées dans les pluviolessivats (PSC) et ruissellements de tronc (RT) des placettes étudiées. Données par périodes. n=14 pour chaque site.	134
Figure 4. 12. Concentrations en COD mesurées sur les placettes du réseau CATAENAT (1993-2007) HET=Hêtre, n=403, DOU=Douglas, n=90, EPC=Epicéa, n=392, CPS= Chêne pédonculé/sessile, n=100, PL= Pin Laricio, n=84, PM= Pin Maritime, n=359, CHS=Chêne sessile, n=189, SP= Sapin, n=580, PS= Pin Sylvestre, n=330, CHP= Chêne pédonculé, n=191 (a,b,c : groupes homogènes, test de student, $\alpha=0,05$). Données par périodes de 4 semaines.	135
Figure 4. 13 (suite et fin). Médiane, Min/Max et quartiles des concentrations mesurées dans les pluies sous couvert des six placettes étudiées.	137
Figure 4. 14. Pluviométrie hors couvert annuelle (mm) et pourcentage du volume de précipitation n'atteignant pas le sol.	139
Figure 4. 15. Pourcentages de la pluviométrie incidente annuelle interceptée par le houppier pour les six sites d'étude depuis le début du suivi de CATAENAT.	139

Figure 4. 16. Flux de protons annuels hors (PHC) et sous (PSC) couvert forestier pour les six placettes. .	141
Figure 4. 17. Evolutions temporelles des flux de protons et de SO_4 hors couvert (PHC) et sous couvert (PSC) sur les placettes HET 64 et EPC 08. Données CATAENAT.	142
Figure 4. 18. Ratio des flux sous couvert sur les flux hors couvert mesurés au cours de l'année de suivi. La ligne horizontale indique un ratio de 1, soit pas de modification du flux d'éléments au passage du couvert.	143
Figure 4. 19. Ratios entre le flux annuel sous couvert sur le flux annuel hors couvert mesurés sur les différentes placettes. La barre horizontale indique un ratio de 1, soit un flux non modifié par le couvert forestier.	144
Figure 4. 19 (suite et fin). Ratios entre le flux annuel sous couvert sur le flux annuel hors couvert mesurés sur les différentes placettes. La barre horizontale indique un ratio de 1, soit un flux non modifié par le couvert forestier.	145
Figure 4. 20. Evolution, pour la placette SP 11 des pluviométries sous couvert, concentrations et flux en Pb.	146
Figure 4. 21 (suite et fin). Concentrations totales et internes (moyennes et écarts types) mesurées dans les aiguilles de sapin de l'année (A1) et des années antérieures (A2 et A3). n=6 pour chaque type d'échantillon (année/compartiment).	149
Figure 4. 22. Relations entre les concentrations mesurées dans la partie interne des aiguilles et les concentrations calculées dans les cires, pour Pb et Fe et Zn et Mn.	151
Figure 5. 1. Biomasse des différentes couches de litière. (Données CATAENAT, année 2007). L= couche de résidus non décomposés, F=couche de « fermentation » avec un début de fragmentation, décomposition et humification, H=couche à forte décomposition et humification (Deuxième campagne).	172
Figure 5. 2. Concentrations et stocks en ETM dans les couches d'humus F et H des sites EPC 08, EPC 63, EPC 87 et SP 57. Données CATAENAT (Deuxième campagne).	172
Figure 5. 2 (Suite et fin). Concentrations et stocks en ETM dans les couches d'humus F et H des sites EPC 08, EPC 63, EPC 87 et SP 57. Données CATAENAT (Deuxième campagne).	173
Figure 5. 3. Relation entre les concentrations en Na et Cl dans les pluies Hors Couvert (HC) et Sous Couvert (SC) pour la placette EPC 08.	178
Figure 5. 4. Evolutions temporelles des concentrations en Cr dans les précipitations Hors Couvert (HC) et Sous Couvert (SC) forestier.	179
Figure 5. 5. Comparaison des flux annuels intervenants dans le bilan hydrochimique Les barres d'erreur sur le flux de drainage correspondent à une incertitude de $\pm 20\%$	187
Figure 5. 6. Bilans d'ETM par placettes. $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$	190

Figure 5. 7. Concentrations critiques en Cd et Pb total dans la solution de sol. Pour chaque site, trois concentrations sont données. Deux concentrations obtenues à partir des « look-up tables », en prenant en compte ou non un taux de matières en suspension (SPM) (look-up tables, SPM=0 et SPM=50). Une troisième concentration est obtenue par le calcul des concentrations critiques en ion libre à partir des équations 5.7 et 5. 8 et de la conversion de ces concentrations en ion libre en concentration totale par calcul de spéciation avec WHAM-VI.	208
Figure 5. 8. Evolutions des concentrations critiques en ion libre et totales en fonction du pH de la solution de sol pour Cd et Pb.	209
Figure 5. 9. Concentrations critiques totales (Ccrit tot) et comparaison avec les concentrations mesurées (Ctot mesurée) en solution pour (a) Cd et (b) Pb. Concentrations critiques en ion libre (Ccrit,free)et comparaison avec les concentrations modélisées (WHAM-VI) en ion libre (Cfree modélisée) pour (c) Cd et (d) Pb.	210
Figure 5. 10. Valeurs des charges critiques calculées à partir de deux valeurs de concentrations critiques (look-up tables et calcul) pour les six sites d'étude. Les flux incidents hors (FHC) et sous couvert (FSC) forestiers sont indiqués.	213

Liste des tableaux

Tableau 1. 1. Inventaires des émissions atmosphériques anthropiques et naturelles d'ETM mondiales (années 90). (Pacyna et Pacyna, 2001)	13
Tableau 1. 2. Revue bibliographique des formes de dépôt atmosphérique et des processus d'interaction avec le couvert forestier des ETM.	18
Tableau 1. 3. Valeurs de Kd moyennes, écart type (SD), coefficient de variation (CV), médiane, minimum et maximum reportées par Sauvé et al., 2000, à partir d'une synthèse bibliographique.	20
Tableau 2. 1 Localisation, climat, couvert et type de sol des six sites étudiés *(Croise et al., 2002), **(Ponette et al., 1997), ***(Brêthes et Ulrich, 1997), ****(Ponette et al., 1997)	31
Tableau 2. 2. Principaux objectifs, calendrier et analyses réalisées lors des différentes manipulations	34
Tableau 2. 3. Equipement des sites d'étude en bougies poreuses (n.e = non équipé)	36
Tableau 2. 4. Proportion de la quantité prélevée la semaine précédent le test mesurée dans les blancs effectués sur les gouttières et les bidons de prélèvement des pluviolessivats (%).	38
Tableau 2. 5. Analyses réalisées à l'INRA d'Arras sur les échantillons prélevés au niveau des fosses pédologiques	42
Tableau 2. 6. Coefficients de variations moyens (n=20) observés sur les triplicats des extractions au CaCl ₂ .	43
Tableau 2. 7. Moyenne et écart type des concentrations en COD (mg. l ⁻¹) des blancs selon les différents protocoles	45
Tableau 2. 8. Ecart relatifs (%) mesurés entre les concentrations mesurés sur les échantillons broyés avec les différents types de broyeurs (Inox- Agate) (n=3).	45
Tableau 2. 9. Coefficients de variation observés sur les triplicats (n=8).	46
Tableau 2. 10. Valeurs certifiées (NIST 1575a) et mesurées en µg.g ⁻¹ .	46
Tableau 2. 11. Synthèse des analyses effectuées sur les différents types d'échantillons (PHC = Précipitation Hors Couvert, PSC= Précipitations Sous Couvert, RT= Ruissellement de Tronc)	47
Tableau 2. 12. Modes de détermination des accroissements courants	52
Tableau 3. 1. Relations entre les concentrations en ETM mesurés dans les bougies Téflon (T) et Nylon (N). Les concentrations sont en µmol.l ⁻¹ .	61

Tableau 3. 2. Différentes mesures de pH (pH eau et pH KCl) du sol pour les deux fosses (F1/F2). Les pH moyens (et écarts types) mesurés au niveau des horizons correspondants sont indiqués.	64
Tableau 3. 3. Synthèse des résultats des comparaisons des concentrations mesurées dans les solutions extraites par les différents moyens de collecte.	66
Tableau 3. 4. Facteurs d'enrichissement des horizons de surface calculés par rapport au Cs et en utilisant l'horizon le plus profond (profondeur indiquée en cm) comme horizon de référence. En gras les facteurs supérieurs à 2.	70
Tableau 3. 5. Valeurs de COD mesurées dans des solutions de sols forestiers extraites par centrifugation	72
Tableau 3. 6. Gammes de concentrations en éléments traces mesurées dans des solutions de sol forestiers. Concentrations en nmol.l^{-1} . Lorsqu'elles sont connues, les déviations standards sont indiquées entre parenthèse.	76
Tableau 3. 7. Fonctions de transfert établies lors d'études précédentes. Avec : (M) _{tot,ss} : la concentration totale en solution de l'élément M, (M) _{free} : la concentration en ion libre en solution, pH : pH de la solution de sol, pH _{sol} : pH du sol, (M) _{total} : la concentration en métal total dans le sol, (M) _{réact} : la concentration en métal réactif dans le sol. MO : la teneur en matière organique du sol, CO : la teneur en carbone organique du sol.	104
Tableau 3. 8. RMSE (mol.l^{-1}) et CRM de la prédiction des données par les différentes fonctions de transfert.	107
Tableau 3. 9. RMSE (mol.l^{-1}) et CRM de la prédiction des concentrations en ion libre en solution des données par les différentes fonctions de transfert utilisées	107
Tableau 3. 10. Type d'occupation des sols et pollution potentielles des sites.	110
Tableau 3. 11 Moyenne, écart type, et gammes de concentration en Cd total et réactif ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	112
Tableau 3. 12 Moyenne, écart type, et gammes de concentration en Pb total et réactif	114
Tableau 4. 1. Pluviométries moyennes annuelles observées sur les six sites d'étude	119
Tableau 4. 2. pHs moyens pondérés par les volumes de précipitation hors couvert forestier des différentes placettes (Données 2008 et 93-96).	119
Tableau 4. 3. Concentrations moyennes, minimales et maximales mesurées dans les précipitations en plein champs lors d'études antérieures.	125
Tableau 4. 4. Flux annuels hors couvert mesurés en S-SO ₄ , Nss- S-SO ₄ , N-NO ₃ , N-NH ₄ lors de cette étude.	126
Tableau 4. 5. Flux annuels ($\text{g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$) en ETM sur les six placettes étudiées.	128
Tableau 4. 6. Coefficients de corrélation (Spearman) entre la pluviométrie et les concentrations d'une part et les flux d'autre part. Etude menée pour les six sites confondus. Gras $p < 0,001$, souligné $p < 0,05$, italique : $p > 0,05$. n=84.	132

Tableau 4. 7. pH moyens pondérés des précipitations sous couvert forestier et ruissellement de tronc (RT), pour les placettes SP 11 et HET 64 (Données 2008 et 93-96).	133
Tableau 4. 8. Concentrations moyennes et écart-types pondérés par les volumes de précipitation des Précipitations Sous Couvert (PSC) et Ruissellements de Tronc (RT) sur les placettes HET 64 et SP 11. Les concentrations sont en nmol.l ⁻¹ .	138
Tableau 4. 9. Pluviométrie des Pluies Sous Couvert (PSC) et Ruissellement de Tronc (RT), et proportion des RT de la pluviométrie totale sous couvert.	140
Tableau 4. 10. Proportion (%) du flux total sous couvert représenté par les ruissellements de tronc sur les placettes HET 64 et SP 11 pour la période considérée.	141
Tableau 4. 11. Coefficients de corrélation (Spearman) entre les concentrations et les flux mesurés sous couvert et la pluviométrie sous couvert. Etude établie pour toutes les placettes. Gras $p < 0,001$, souligné $p > 0,5$, italique : $p > 0,5$. $n = 84$.	147
Tableau 4. 12. Matrices de corrélation (Spearman) des concentrations internes des aiguilles et de celles des cires (b). $n = 21$. Gras : $p < 0,001$, souligné $p < 0,05$. Italique $p > 0,05$. Cr n'est pas présent dans la fraction interne des cires dans un nombre suffisant d'échantillons pour être inclus dans l'étude des corrélations.	151
Tableau 5. 1. Stocks en métaux totaux (en kg.ha ⁻¹ , sauf pour Cd en g.ha ⁻¹) pour 1 m de sol et pour l'horizon de surface organique (horizon A de chaque placette, profondeur variable). La proportion de métal échangeable dans l'horizon de surface est également indiquée.	171
Tableau 5. 2. Concentrations moyennes (mg.kg ⁻¹) en métaux mesurées dans les horizons H de certaines placettes RENECOFOR, lors de la première campagne. (Ponette et al., (1997)).	174
Tableau 5. 3. Taux d'altération en éléments traces pour les sites d'étude (g.ha ⁻¹ .an ⁻¹)	175
Tableau 5. 4. Valeurs mesurées des Flux Hors Couvert et Sous Couvert et estimation du Dépôt Sec (DS) par différentes méthodes. F_{HC} = Flux Hors Couvert, F_{SC} = Flux Sous Couvert, $F_{net_{SC}}$ = Flux net sous couvert, DS(Na)an = estimation du dépôt sec en utilisant Na comme élément de référence, sur la base de flux annuels, DS(Na) = estimation du dépôt sec en utilisant Na comme élément de référence sur la base de flux mensuels, DS(Cl) = estimation du dépôt sec en utilisant Cl comme élément de référence sur la base de flux mensuels.	177
Tableau 5. 5. Proportion du dépôt sec (%) dans le dépôt atmosphérique total pour les six sites d'étude.	180
Tableau 5. 6. Pourcentages moyens, minimums et maximums de la pluie incidente représenté par les lames d'eau à 20 et 70 cm. Données Badeau et Ulrich, (2008), Annexe 5, utilisation des données RENECOFOR avec données manquantes. Les analyses ont été effectuées durant la période 1995-1999. Les pourcentages sont ensuite appliqués à la pluviométrie de la période de suivi (lame d'eau).	181
Tableau 5. 7. Flux de métaux dans les eaux de drainage à 20 cm et 70 cm (g.ha ⁻¹ .an ⁻¹). Pour les placettes EPC 08 et SP P57, deux estimations des flux de drainage ont été effectuées. La première en utilisant les	

lames d'eau estimées par biljou et les mesures régulières de concentration. La deuxième en multipliant la concentration annuelle moyenne à la lame d'eau annuelle estimée à partir de la pluviométrie. 182

Tableau 5. 8. Ecartés relatifs (%) entre les flux estimés par les deux modes de calcul. Dans le cas de Cu sur SP 57, les concentrations moyennes mesurées dans les solutions de centrifugation ont été utilisées et donc la comparaison n'est pas présentée. 183

Tableau 5. 9. Données sources et valeurs de l'accroissement courant estimé pour les six sites d'étude. Si plusieurs valeurs sont disponibles, la moyenne est utilisée (indiquée entre parenthèse). 184

Tableau 5. 10. Concentrations mesurées dans le bois de tronc ($\mu\text{g.g}^{-1}$) au cours d'études antérieures et de cette étude. 185

Tableau 5. 11. Estimation des exportations par la biomasse pour les différentes placettes. L'exportation correspond au produit de l'accroissement courant et de la concentration dans le tronc. Les concentrations sont celles de Rademacher, sauf pour SP 57, où les concentrations ont pu être déterminées lors de cette étude. 185

Tableau 5. 12 . Bilan d'éléments (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) pour les six sites d'étude ('-'= pas de mesures). FHC = Flux Hors Couvert, DS (Na)= Dépôt Sec estimé avec le sodium. Un bilan positif montre une accumulation de l'élément dans la placette, alors qu'un flux négatif montre une perte de cet élément. 186

Tableau 5. 13. Proportion du flux d'exportation par la biomasse dans le flux de sortie total de l'écosystème (%) 188

Tableau 5. 14. Flux d'exportation par la biomasse (Mu) et de drainage (Mle) à l'état critique pour les sites étudiés et charge critique correspondante. Tous les flux sont en $\text{g.ha}^{-1}.\text{a}^{-1}$. ($\text{CC}=\text{Mu}+\text{Mle}$). 211

Table des Annexes

I. Annexe I : Description des fosses pédologiques et caractéristiques chimiques des sites d'étude.	I
I.1 EPC 08	I
I.2 EPC 63	VI
I.3 EPC 87	XI
I.4 HET 64	XVI
I.5 SP 11	XXI
I.6 SP 57	XXVI
II. Annexe II : Analyses de sol par horizons pour les deux fosses de chaque site.	XXXI
III. Annexe III : plan des pots de centrifugation.	XXXIX
IV. Annexe IV : Concentrations moyennes et écart-type des concentrations en ETM et éléments majeurs dans les solutions collectées par les trois types de collecteurs de solutions de sol plan des pots de centrifugation.....	XL
IV.1 Cations majeurs	XL
IV.2 Anions majeurs	XLI
IV.3 Eléments traces	XLII
V. Annexe V : Evolutions temporelles des concentrations et flux en ETM dans les précipitations hors couvert des sites d'étude.	XLV
V.1 EPC 08	XLV
V.2 EPC 63	XLVI
V.3 EPC 87	XLVII
V.4 HET 64	XLVIII
V.5 SP 11	XLIX
V.6 SP 57	L
VI. Annexe VI : Evolutions des concentrations et flux en ETM dans les précipitations sous couvert des sites d'étude.....	LI
VI.1 EPC 08	LI
VI.2 EPC 63	LII
VI.3 EPC 87	LIII
VI.4 HET 64	LIV
VI.5 SP 11	LV
VI.6 SP 57	LVI
VII. Annexe VII Stocks de métaux par horizons dans les sols étudiés.	LVII
VIII. Annexe VIII "Look-up tables"	LVIII
VIII.1 Cd	LVIII
VIII.2 Pb	LIX

I. Annexe I : Description des fosses pédologiques et caractéristiques chimiques des sites d'étude.

Les planches qui suivent sont extraites de Brêthes et Ulrich, (1997) et Ponette et al., (1997)

I.1 EPC 08

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette EPC 08

Forêt domaniale de la Croix-Scaille, parcelle 14. Commune de Thilay (Ardennes).

Date du relevé : 20 septembre 1995.

Situation topographique générale : Long versant (1500m), valeur moyenne de la pente 6 %, exposition nord. Altitude 470 m.

Géologie : Phyllades gris-bleu (Revinien supérieur, Cambrien).

Influence humaine ou animale : néant.

Conditions climatiques précédant la description : Pluie faible après période sèche.

Peuplement forestier : Futaie régulière d'épicéa commun.

Rattachement à une typologie des stations :

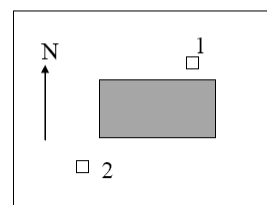
Titre de l'ouvrage : Les stations forestières de l'Ardenne primaire (Drapier, 1989).

Type de station : Station acidiphile à moder, type 8.

Rattachement phytosociologique : *Quercetion robori-petraeae* (Braun-Blanquet, 1932)

Rivas-Martinez (1982)

Localisation :



Commentaires :

Les deux solums sont relativement semblables. Ils se caractérisent par :

- une texture limoneuse à limono-argileuse.
- une charge en éléments grossiers faible en surface et augmentant en profondeur. Un horizon rocheux est présent dans le profil 2 à partir de 1,10 m de profondeur.
- une podzolisation bien marquée mais sans horizon E.
- un humus de forme hémimoder à moder

La prospection racinaire est bonne sur une grande partie des profils : elle ne diminue sensiblement que dans les horizons caillouteux profonds.

La RUM est d'environ 100 à 110 mm pour une profondeur prospectée de 80 cm. Cette faible valeur reste bonne par comparaison au déficit de pluviométrie notée au poste de Rocroi (environ 30 mm)

La minéralisation de l'azote est moyenne (C/N = 17).

Les teneurs en bases échangeables sont faibles à très faibles sur l'ensemble des trois niveaux analysés. Celles en phosphore sont moyennes à faibles.

Résultats analytiques :

Moyennes des analyses sur grappes

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K				
OL+OF	402,2	15,9	25,3													
0-10	50,3	3,0	17	3,9	3,4	0,84	6,53	0,05	7,42	0,12	0,10	0,10	7,74	0,32	4,1	0,028
10-20	22,0	1,8	12	4,3	4,0	0,29	3,84	0,03	4,16	0,08	0,03	0,05	4,32	0,16	3,7	0,011
20-40	14,3	1,4	10	4,5	4,4	0,10	1,81	0,02	1,93	0,06	0,02	0,04	2,05	0,12	5,9	0,030

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 2

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
A	0-4 cm	29,2	36,8	24,9	3,8	5,3	3,6	1,90	0,340
BPs	30-45 cm	23,7	35,6	24,3	3,9	12,5	4,3	3,60	0,791
II Cg	70-90 cm	14,9	33,5	29,6	7,3	14,7	4,5	1,40	0,231

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 1

Géologie : Substrat observé dans la fosse : schistes "ardoisiers". Matériau parental : limons sur schistes.

Situation topographique locale : Milieu de versant. Longueur approximative du versant : 200 m. Valeur moyenne de la pente : 5 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : versant faible.

Type de sol :

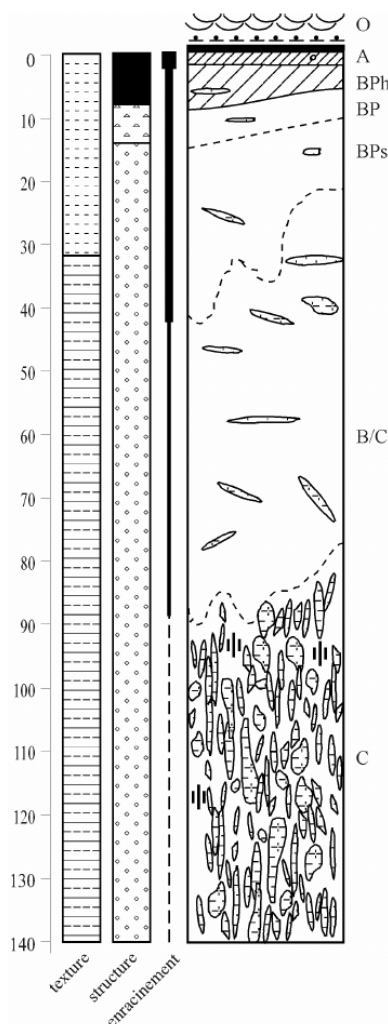
Selon Duchaufour : Sol ocre podzolique.

Selon le Référentiel Pédologique : PODZOSOL OCRIQUE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Podzol cambique.

Forme d'humus : Moder.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu ; horizon OH continu, de 5 mm d'épaisseur, de couleur noire (5 YR 2/1), à structure granulaire.

Horizon A (0-2/4 cm) Horizon humifère brun très foncé (7,5 YR 2/2) - matière organique abondante - texture de limon moyen - structure continue - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - très forte densité de racines toutes tailles, disposition générale horizontale, répartition homogène - transition régulière, nette.

Horizon BPh (2/4-6/9 cm) Horizon humifère brun-rouge foncé (5 YR 2/3) - matière organique abondante - texture de limon moyen - structure continue - frais - peu compact - poreux - faible charge en graviers de schistes et de quartz, de forme aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines pourries - transition régulière, nette.

Horizon BP (6/9-11/15 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 4/4) - texture de limon moyen - structure polyédrique anguleuse peu nette, agrégats de 20 mm - frais - peu compact - poreux - faible charge en graviers et cailloux de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines pourries - transition régulière, graduelle.

Horizon BPs (11/15-23/42 cm) Brun-jaune (10 YR 5/6) - texture de limon moyen - structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 30 mm à sous-structure grumeleuse peu nette, agrégats de 3 mm - frais - peu compact - poreux - faible charge en graviers et cailloux de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines pourries - présence de galeries - transition irrégulière, graduelle.

Horizon B/C (23/42-75/85 cm) Brun olive (2,5 Y 5/3) - texture limono-argileuse - structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 20 à 30 mm - frais - peu compact - poreux - charge moyenne en graviers, cailloux et pierres de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles - transition irrégulière, graduelle.

Horizon C (75/85- >150 cm) Gris olive (5 Y 5/2) - 10 % de taches de réoxydation ocre-brun (7,5 YR 6/6), irrégulières, peu nettes, de taille moyenne inférieure à 5 mm - texture limono-argileuse - structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 20 mm - compact - poreux - très forte charge en pierres, cailloux, blocs et graviers de schistes, de forme aplatie, disposition redressée - très rares racines fines.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 08

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : schistes "ardoisiers". Matériau parental : limons sur schistes.

Situation topographique locale : Tiers supérieur de versant. Longueur approximative du versant : 200 m. Valeur de la pente : 5 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Engorgement profond par nappe temporaire. Position vis à vis du drainage : versant faible.

Type de sol :

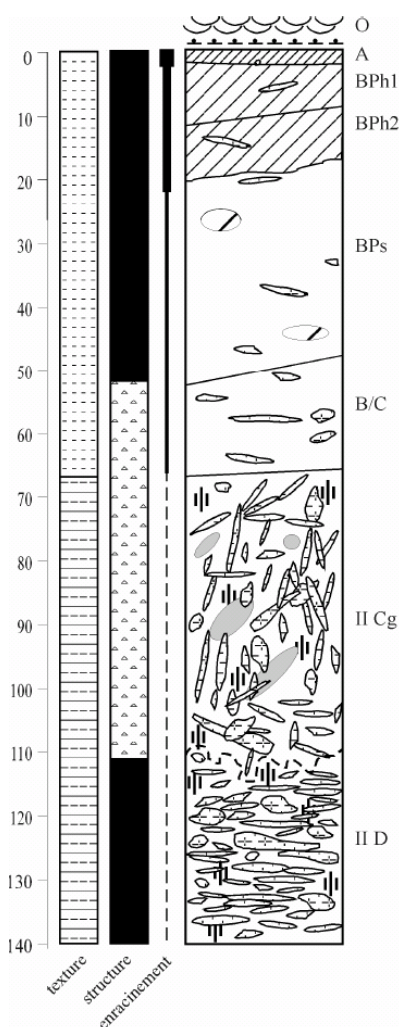
Selon Duchaufour : Sol ocre podzolique.

Selon le Référentiel Pédologique : PODZOSOL OCRIQUE à horizon rédoxique de profondeur.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Podzol cambique.

Forme d'humus : Hémimoder.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu.

Horizon A (0-4/5 cm) Horizon humifère noir (7,5 YR 2/1) - matière organique abondante - texture de limon moyen - structure continue - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers de schistes, de forme irrégulière, disposition quelconque - très forte densité de racines de toutes tailles, disposition générale horizontale, répartition homogène - transition régulière.

Horizon BPh1 (4/5-10 cm) Horizon humifère brun-rouge foncé (5 YR 3/2) - matière organique abondante - texture de limon moyen - structure continue - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - transition régulière.

Horizon BPh2 (10-17/21 cm) Horizon humifère brun-gris très foncé (10 YR 3/2) - texture de limon moyen - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 30 à 40 mm - frais - peu compact - poreux - très faible charge en cailloux et graviers de quartz et de schistes, de forme arrondie et aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - transition ondulée.

Horizon BPs (17/21-30 cm) Brun franc (7,5 YR 5/5) - 10 % de taches de matière organique brun clair (10 YR 5/3), irrégulières, nettes, de taille moyenne 20 à 60 mm - texture de limon moyen - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse nette, agrégats de 30 à 40 mm - frais - peu compact - poreux - faible charge en cailloux et graviers de schistes, de forme aplatie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines nécrosées - transition régulière.

Horizon B/C (50-67 cm) Brun-jaune (10 YR 5/4) - texture de limon moyen - structure polyédrique anguleuse nette, agrégats de 10 à 20 mm - frais - peu compact - poreux - charge moyenne en cailloux de schistes, de forme aplatie, disposition horizontale - densité moyenne de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines nécrosées - transition régulière.

Horizon II Cg (67-110 cm) Brun-jaune (10 YR 5/4) - 25 % de taches de réoxydation brun franc (7,5 YR 5/8), obliques, très nettes, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - 25 % de taches de décoloration jaune olivâtre (2,5 Y 6/3), obliques, très nettes, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - texture limono-argileuse - structure polyédrique anguleuse nette, agrégats de 5 à 10 mm - frais - compact - poreux - très forte charge en blocs, pierres et cailloux de schistes, de forme arrondie et aplatie, disposition quelconque - très faible densité de racines - transition irrégulière.

Horizon II D (110- >140 cm) Horizon rocheux brun clair (10 YR 5/3) - 30 % de taches de réoxydation brun franc (7,5 YR 5/8), obliques, nettes, de taille moyenne de quelques mm à 15 mm - texture limono-argileuse - structure continue - très compact - poreux - très forte charge en pierres et cailloux de schistes, de forme aplatie, disposition horizontale - très rares racines fines.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 08

Description détaillée des formes d'humus

Placeau n°1

Date de la description : 6 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*.

Couverture herbacée : 0 %

Couverture de mousse : 0 %

Humus de forme eumoder.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : 3 % d'aiguilles fragmentées.

Horizon OLv

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm. Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa.

Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 90 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille.

Horizon OFr

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 10 mm (minimum 5 mm, maximum 13 mm).

Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 95 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 10 % de matière organique fine.

Horizon OFm

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 10 mm (minimum 5 mm, maximum 20 mm).

Aspect de la litière : Litière en petits paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de l'aiguille. 40 % de matière organique fine. Présence de racines moyennement nombreuses.

Horizon OH

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 5 mm (minimum 3 mm, maximum 10 mm). Noir (5 YR 2/1). Horizon frais. Structure massive. 5 % de petits débris d'aiguilles et de bois. Présence de très nombreuses racines. Transition diffuse.

Horizon A

Epaisseur représentative 20 mm (minimum 10 mm, maximum 25 mm). Noir (7,5 YR 2/1). Structure massive.

Placeau n°2

Date de la description : 20 septembre 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*.

Couverture herbacée : 0 %

Couverture de mousse : 30 %

Humus de forme hémimoder.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : absence (ou rareté) de fragmentation.

Horizon OLv

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 3 mm (minimum 2 mm, maximum 10 mm). Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 70 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 20 % d'aiguilles décolorées.

Horizon OFr

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 20 mm (minimum 15 mm, maximum 25 mm).

Aspect de la litière : Litière en petits paquets fortement agglomérés. 95 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 50 % d'aiguilles décolorées. 20 % de matière organique fine. Présence de racines moyennement nombreuses.

Horizon OFm

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 5 mm. Aspect de la litière : Litière en petits paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 50 % d'aiguilles décolorées. 60 % de matière organique fine. Présence de très nombreuses racines.

Horizon A

Epaisseur représentative 20 mm (minimum 15 mm, maximum 30 mm). Noir (10 YR 2/1). Structure massive.

RENECOFOR

CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

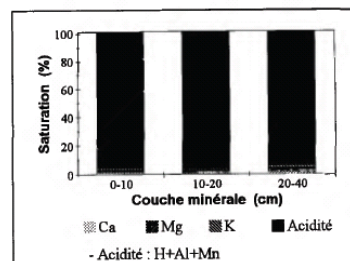
Placette EPC 08

Forêt : D. de la Croix-Scaille Série : unique Parcelle(s) : 14 Commune : Thilay Département : Ardennes	Altitude (m) : 480 Exposition du versant : N Topographie générale : long versant Topographie locale : versant milieu ; versant 1/3 supérieur Pente moyenne (%) : >5, <=10 Pente locale (%) : 5	Traitement : Futaie régulière Surface terrière totale (Gtot) en 1995 (m ² /ha) : 38,1 Essence principale de l'étage dominant Nom : Epicéa commun Surface terrière en 1995 (m ² /ha) : 38,1 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 32 / 35 / 38 (n = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 20,1 Essence(s) secondaire(s) (G>= 0,05*Gtot) Essence Surface terrière (m ² /ha)
Prélèvement des grappes : du 31/08/93 au 03/09/93 inclus. Perturbations : aucune		
Humus : Moder ; hémimoder Sols : - Duchaufour : Sol ocre podzolique - Référentiel pédologique : PODZOSOL OCRIQUE - FAO : Podzol cambique Matériau(x) : Altérite limoneuse de schiste		

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC	S/T
		(g/kg)						CaCl ₂							(1)	(2)
					Eléments totaux (cmol/kg)			Eléments échangeables (cmol/kg)								(%)
LF(H)	Moy	402,2	15,9	25	7,8	4,0	9,4									
	Mini	330,2	14,4	23	7,0	3,1	5,3									
	Maxi	461,1	17,8	30	9,5	5,3	16,8									

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO ₃	P	P	pH	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC	S/T
		(g/kg)			(g/kg)	Dyer	J-H	CaCl ₂							(1)	(2)
								Eléments échangeables (cmol/kg)								(%)
(cm)						(mg P / kg)										
0-10	Moy	50,3	3,0	17	0	12,4		3,4	0,12	0,10	0,10	6,53	0,84	0,05	7,74	4,2
	Mini	36,8	2,4	16	0	10,5		3,3	0,08	0,08	0,07	5,65	0,48	0,03	6,49	3,6
	Maxi	59,0	3,4	17	0	15,3		3,6	0,18	0,12	0,12	6,92	0,96	0,05	8,28	4,8
10-20	Moy	22,0	1,8	12	0	4,6		4,0	0,08	0,03	0,05	3,84	0,29	0,03	4,32	3,9
	Mini	18,6	1,6	11	0	4,4		3,9	0,00	0,03	0,04	2,99	0,23	0,02	3,49	2,0
	Maxi	24,3	2,0	13	0	5,2		4,1	0,18	0,04	0,05	4,41	0,35	0,03	4,97	7,2
20-40	Moy	14,3	1,4	10	0	12,9		4,4	0,06	0,02	0,04	1,81	0,10	0,02	2,07	6,1
	Mini	12,3	1,3	9	0	9,2		4,3	0,00	0,02	0,04	1,48	0,00	0,01	1,79	2,7
	Maxi	15,8	1,5	11	0	16,1		4,4	0,12	0,02	0,04	2,12	0,15	0,02	2,44	9,8

Teneurs en éléments et pH



(1) ECEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)éch
(2) S/T : (Ca+Mg+K)éch / ECEC (%)

Placette EPC 08

Couche	Type	Nécro- masse	Corg	N	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
			(t/ha)	Eléments totaux (kg/ha)				Eléments échangeables (kg/ha)						
LF(H)	Moy	61,7	24,7	1,0	95,3	30,1	232,1							
	Mini	48,5	19,6	0,8	85,2	20,9	127,2							
	Maxi	69,7	29,7	1,1	111,5	41,7	428,8							

Couche	Type	Terre fine	Corg	N	P Dyer	P J-H	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
(cm)		(t/ha)			(kg P /ha)		Eléments échangeables (kg/ha)						
0-10	Moy	780	39,1	2,3	9,7		19,1	9,7	29,2	458,5	6,6	9,6	60,4
	Mini	718	27,7	1,8	7,9		11,8	6,9	21,7	381,9	3,6	6,3	48,8
	Maxi	898	46,5	2,7	12,5		25,9	11,6	36,9	551,4	7,9	11,3	72,1
10-20	Moy	766	16,8	1,4	3,5		12,6	3,2	14,3	266,0	2,3	5,2	33,3
	Mini	721	13,5	1,2	3,2		0,0	2,6	11,6	195,5	1,7	3,8	25,4
	Maxi	898	18,9	1,5	3,9		26,2	3,8	17,2	337,5	3,1	6,1	42,3
20-40	Moy	1 520	21,7	2,1	19,7		19,8	3,5	23,9	247,2	1,5	7,4	31,4
	Mini	1 464	18,5	1,9	13,4		0,0	3,0	22,3	210,2	0,0	5,2	27,8
	Maxi	1 576	24,0	2,4	25,4		37,9	4,4	25,3	287,2	2,2	9,7	36,6

Profondeur observée dans les fosses (cm) : 150 ; 140

Régime hydrique. Position vis à vis du drainage : versant faible. Bon drainage (F1) ou engorgement temporaire (F2).

Granulométrie. Fraction limoneuse largement dominante. Texture : limon argileux (LA, 0-5 cm), limon argilo-sableux (LAS, 30-45 cm) ou limon moyen sableux (LMS, horizon C). Argiles : 15-29%, limons : 60-63%, sables : 9-22%.

Eléments lithiques. Charge maximale supérieure à 75%, constituée de pierres (F1) ou de blocs/pierres (F2) ; profondeur minimale d'apparition : 75 cm (F1) ou 67 cm (F2).

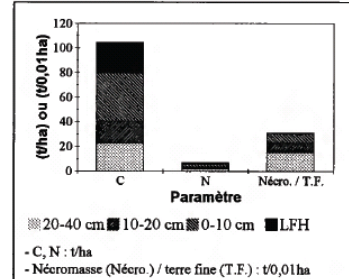
Compacité. F2 : couche très compacte (R) à partir de 110 cm.

Carbonates. Carbonates non détectés.

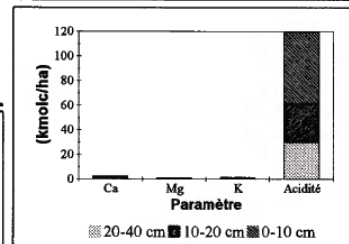
Couches holorganiques. Position des stocks moyens par rapport à des percentiles caractéristiques - néromasse : 0,75-0,9 ; C : 0,75-0,9 ; N : proche de 0,9 ; Ca : 0,25-0,5 ; Mg : 0,5-0,75 ; K : 0,75-0,9.

Couches minérales. Taux de saturation moyen en bases inférieur à 10%, variabilité considérable en 10-20 et 20-40 cm ; bases échangeables en moyenne dominées par Ca ; taux de saturation moyen en Ca : 2 à 3% environ ; ECEC moyenne comprise entre les percentiles 0,5-0,75 (0-10 et 10-20 cm) ou 0,1-0,25 (20-40 cm) ; 10< C/N moyen <17. Position des stocks moyens (0-40 cm) par rapport à des percentiles caractéristiques - terre fine : 0,1-0,25 ; C : 0,25-0,5 ; N : 0,5-0,75 ; Ca, Mg : <0,1 ; K : 0,1-0,25 ; Σcations : 0,25-0,5.

Stocks en éléments



• C, N : t/ha
• Néromasse (Nérom) / terre fine (T.F.) : t/0,01ha



1.2 EPC 63

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette EPC 63

Forêt sectionale de Manson, parcelle 20. Commune de Saint-Genès Champanelle (Puy de Dôme).

Date du relevé : 8 juin 1995.

Situation topographique générale : Plateau. Altitude 950 m.

Géologie : Basalte dur avec recouvrements de scories trachytiques.

Influence humaine ou animale : néant.

Conditions climatiques précédant la description : Variable.

Peuplement forestier : Futaie régulière d'épicéa commun avec pin sylvestre, bouleau verruqueux et saule Marsault.

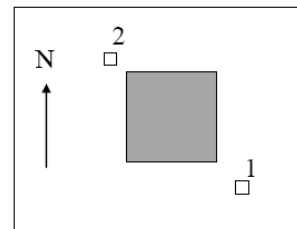
Rattachement à une typologie des stations :

Titre de l'ouvrage : Typologie des stations forestières des zones volcaniques d'Auvergne (Curt, 1994).

Type de station : type P4.

Rattachement phytosociologique : *Luzulo sp. pl. - Fagion sylvaticae* Lohmeyer et Tüxen in Tüxen (1954).

Localisation :



Commentaires :

Matériau à texture limono-sableuse et à charge en éléments grossiers faible en surface et augmentant nettement en profondeur. Le profil 2 présente un horizon argileux en profondeur (1,60 m).

La RUM ne dépasse guère 80 mm pour une profondeur prospectable de 1,20 m. Cette réserve est équivalente au déficit de pluviométrie du poste de Royat.

Sols peu différenciés assez nettement acidifiés en surface. Le pH est acide dans le niveau 0-10 cm et la teneur en aluminium échangeable élevé. Dès les niveaux suivants, le pH remonte sensiblement et les taux d'aluminium baissent très nettement.

La fertilité minérale est bonne pour le calcium et le magnésium échangeables, faible pour le potassium, excellente pour le phosphore.

L'activité biologique est moyenne (humus de forme dysmull) avec un rapport C/N correct (15).

Résultats analytiques :

Moyennes des analyses sur grappes

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K				
OL+OF	360,3	18,2	20													
0-10	137,7	9,3	15	4,4	4,2	0,00	3,92	0,12	4,04	2,27	0,48	0,18	6,97	2,93	42,0	0,418
10-20	80,0	6,2	13	5,0	4,7	0,00	0,89	0,04	0,93	1,62	0,31	0,09	2,95	2,02	68,5	0,378
20-40	56,8	4,6	12	5,7	5,0	0,00	0,15	0,02	0,17	2,26	0,42	0,06	2,91	2,74	94,2	0,233

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 1

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
A	3-10 cm	30,5	34,5	13,5	8,4	13,1	4,4	25,00	1,260
A/S	10-25 cm	20,9	35,6	13,8	9,3	20,4	4,5	28,00	1,312
S	30-40 cm	5,4	21,1	16,5	16,8	40,2	6,2	36,00	2,432

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 1

Géologie : Substrat observé dans la fosse : basalte et scories. Matériau parental : scories basaltiques et trachytiques.

Situation topographique locale : Plateau. Valeur de la pente : 1%.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : zone plane.

Type de sol :

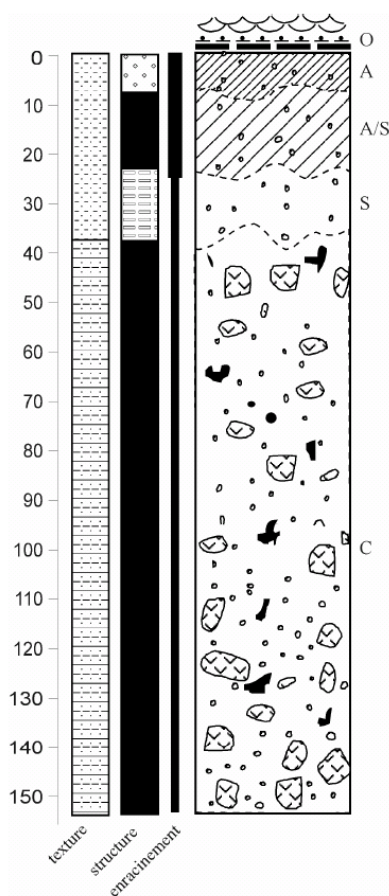
Selon Duchaufour : Sol brun andique (tendance ocre andique).

Selon le Référentiel Pédologique : BRUNISOL MESOSATURE andique.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Andosol mollique.

Forme d'humus : Dysmull à hémimoder.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu ; horizon OH discontinu, de 5 mm d'épaisseur, de couleur brun-rouge foncé (5 YR 3/2), à structure fibreuse.

Horizon A (0-5/10 cm) Horizon humifère noir (10 R 2,5/1) - matière organique abondante liée - texture de limon léger sableux, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 30 mm à sous-structure granulaire peu nette, agrégats de 2 à 5 mm - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers de roches éruptives basiques (scories) et acides de forme arrondie, disposition quelconque - très forte densité de racines toutes tailles, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de conduits de vers, de galeries, de mycéliums et de débris végétaux - transition ondulée, graduelle.

Horizon A/S (5/10-20/25 cm) Fond rouge-brun très foncé (2,5 YR 2,5/2) - texture de limon léger sableux - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse nette, agrégats de 10 à 50 mm - frais - compact - non poreux - faible charge en graviers de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - très forte densité de racines toutes tailles, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines décomposées, de conduits de vers et de galeries - transition ondulée, graduelle.

Horizon S (20/25-35/40 cm) Brun-rouge foncé (5 YR 2,5/2) - texture de limon moyen sableux, à sables fins - structure lamellaire nette, agrégats de 10 à 50 mm à polyédrique subanguleuse nette, agrégats de 10 à 50 mm - frais - peu compact - peu poreux - très faible charge en graviers de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines décomposées et de galeries - transition ondulée, diffuse.

Horizon C (35/40- >160 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 3/4) - 20 % de taches noir (10 YR 2/1), irrégulières, peu nettes - texture limono-sableuse - structure continue à sous-structure particulière nette - frais - compact - poreux - forte charge en graviers, cailloux, pierres et blocs de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, diffuse. Horizon plus graveleux à partir de 1,10 m de profondeur.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 63

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : basalte et scories. Matériau parental : scories basaltiques et trachytiques.

Situation topographique locale : Plateau. Valeur de la pente : 1 %.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : zone plane.

Type de sol :

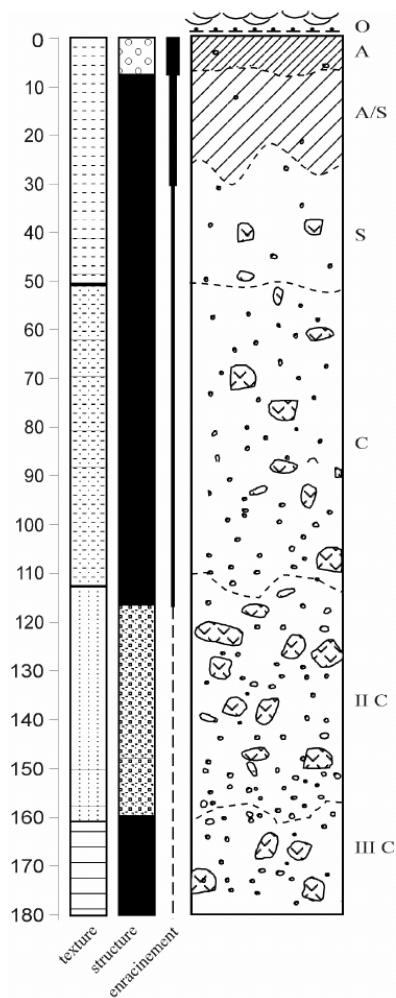
Selon Duchaufour : Sol brun andique (tendance ocre andique)

Selon le Référentiel Pédologique : BRUNISOL MESOSATURE andique.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Andosol mollique.

Forme d'humus : Dysmull.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu.

Horizon A (0-6/10 cm) Horizon humifère brun-rouge foncé (5 YR 3/2) - matière organique abondante liée - texture de limon léger sableux, à sables fins - structure grumeleuse peu nette, agrégats de 5 à 10 mm à sous-structure granulaire peu nette, agrégats de 1 à 2 mm - frais - meuble - très poreux - très faible charge en graviers de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - très forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines décomposées, de conduits de vers, de galeries, de mycéliums et de débris végétaux - transition ondulée, diffuse.

Horizon A/S (6/10-20/30 cm) Brun-rouge foncé (5 YR 3/3) - texture de limon léger sableux, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 50 mm - frais - peu compact - peu poreux - très faible charge en graviers de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines décomposées et de débris végétaux - transition ondulée, diffuse.

Horizon S (20/30-50 cm) Brun-gris très foncé (10 YR 3/2) - texture de limon moyen sableux, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 50 mm - frais - peu compact - peu poreux - charge moyenne en graviers, cailloux et blocs de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, diffuse.

Horizon C (50-110/115 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 3/4) - texture limono-sableuse - structure continue - frais - compact - peu poreux - forte charge en graviers, cailloux, pierres et blocs de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles - transition ondulée, diffuse.

Horizon II C (110/115-160 cm) Brun foncé (10 YR 3/3) - texture sableuse, à sables grossiers - structure particulière nette - frais - compact - peu poreux - très forte charge en graviers et cailloux de roches éruptives basiques et acides, de forme arrondie, disposition quelconque - très faible densité de racines très fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles - transition ondulée, diffuse.

Horizon III C (160- >180 cm) Brun jaune foncé (10 YR 3/4) - texture argileuse (argile limono-sableuse) - structure continue - frais - très compact - peu poreux - forte charge en graviers, cailloux et pierres de roches éruptives basiques et acides, de forme irrégulière, disposition quelconque - très faible densité de racines très fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 63

Description détaillée des formes d'humus

Placeau n°1

Date de la description : 8 juin 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*.

Couverture herbacée : 5 %

Couverture de mousse : 75 %

Humus de forme dysmull à hémimoder.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : absence (ou rareté) de fragmentation.

Horizon OLv

30 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 0 mm, maximum 5 mm). Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 50 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 90 % d'aiguilles brunies. 10 % d'aiguilles décolorées. Présence de voiles mycéliens peu abondants, de couleur gris/blanc. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon OFr

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 5 mm (minimum 2 mm, maximum 10 mm).

Aspect de la litière : Litière en petits paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 50 % d'aiguilles brunies. 50 % d'aiguilles décolorées. 5 % de matière organique fine. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur gris/blanc. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon OFm

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 20 mm (minimum 10 mm, maximum 30 mm). Aspect de la litière : Litière en gros paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de l'aiguille. 90 % d'aiguilles décolorées. 60 % de matière organique fine. Présence de voiles et de filaments mycéliens fins horizontaux abondants, de couleur gris/blanc. Présence de racines moyennement nombreuses. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon OH

10 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 0 mm, maximum 10 mm). Brun-rouge foncé (5 YR 3/2). Horizon frais. Structure particulière à fibreuse. 30 % de petits débris d'aiguilles. 1 % de grains de sable. Présence de voiles et de filaments mycéliens fins horizontaux abondants, de couleur gris/blanc. Présence de très nombreuses racines. Transition diffuse.

Horizon A

Epaisseur représentative 50 mm (minimum 30 mm, maximum 80 mm). Rouge-brun très foncé (2,5 YR 2,5/2). Structure granulaire à grumeleuse peu nette, agrégats de taille moyenne 5 mm. Matière organique liée. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur gris/blanc.

Placeau n°2

Date de la description : 8 juin 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*.

Couverture herbacée : 5 %

Couverture de mousse : 75 %

Humus de forme dysmull à hémimoder.

Horizon OLn

90 % de recouvrement. Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : absence (ou rareté) de fragmentation.

Horizon OLv

20 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 0 mm, maximum 5 mm).

Nature de la litière : 100 % d'aiguilles d'épicéa. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 50 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 20 % d'aiguilles brunies. 80 % d'aiguilles décolorées. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens peu abondants, de couleur gris/blanc. Horizon comportant de très nombreuses bases de mousse.

RENECOFOR

CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

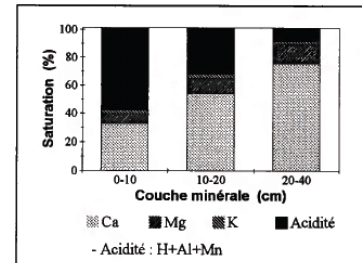
Placette EPC 63

Forêt : S. de Manson		Altitude (m) : 950	Exposition du versant : Sans objet	Traitement : Futaie régulière Surface terrière totale (Gtot) en 1995 (m ² /ha) : 40,9 ——— Essence principale de l'étage dominant ——— Nom : Epicéa commun Surface terrière en 1995 (m ² /ha) : 40,5 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 26 / 28 / 31 (n = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 20,2 ——— Essence(s) secondaire(s) (G<= 0,05*Gtot) ——— Essence Surface terrière (m ² /ha)
Série : unique	Parcelle(s) : 20	Topographie générale : plateau		
Commune : Saint Genès Champanelle		Topographie locale : plateau ou zone plane		
Département : Puy-de-Dôme		Pente moyenne (%) : <=5	Pente locale (%) : 1	
Prélèvement des grappes : du 30/11/92 au 17/12/92 inclus.				Interruption pour cause d'intempéries.
Perturbations : aucune				
Humus : Dysmull				
Sols : - Duchaufour : Sol brun andique				
- Référentiel pédologique : BRUNISOL MESOSATURE andique				
- FAO : Andosol mollique				
Matériau(x) : Scories basaltiques et trachytiques				

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
		— (g/kg) —			Eléments totaux (cmole/kg)				Eléments échangeables (cmole/kg)							(%)
LF(H)	Moy	360,3	18,2	20	39,4	18,8	9,3									
	Mini	339,1	16,8	18	33,9	16,5	7,4									
	Maxi	370,9	19,9	21	45,4	23,9	11,0									

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO ₃	P Dyer	P J-H	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
		— (g/kg) —			(g/kg)	(mg P / kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)							(%)
0-10	Moy	137,7	9,3	15	0	82,2		4,2	2,27	0,48	0,18	3,92	0,00	0,12	7,03	42,5
	Mini	125,8	8,2	14	0	67,6		4,1	1,95	0,39	0,14	2,50	0,00	0,08	5,75	35,0
	Maxi	158,4	10,5	16	0	99,0		4,3	2,57	0,56	0,22	5,20	0,00	0,15	8,33	53,9
10-20	Moy	80,0	6,2	13	0	64,8		4,7	1,62	0,31	0,09	0,89	0,00	0,04	3,02	67,6
	Mini	67,4	5,5	12	0	36,6		4,6	1,20	0,24	0,07	0,39	0,00	0,03	2,17	61,7
	Maxi	91,9	6,8	14	0	88,5		4,8	1,96	0,42	0,11	1,29	0,00	0,04	3,69	82,3
20-40	Moy	56,8	4,6	12	0	01,9		5,0	2,26	0,42	0,06	0,15	0,00	0,02	3,02	90,9
	Mini	44,8	3,7	12	0	85,5		5,0	2,03	0,35	0,04	0,00	0,00	0,02	2,67	88,8
	Maxi	65,9	5,4	13	0	27,0		5,2	2,67	0,48	0,08	0,23	0,00	0,02	3,56	93,3

Teneurs en éléments et pH



(1) ECEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)éch

(2) S/T : (Ca+Mg+K)éch / ECEC (%)

Placette EPC 63

Couche	Type	Nécro- masse	Corg	N	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
		(t/ha)			Eléments totaux (kg/ha)			Eléments échangeables (kg/ha)						
LF(H)	Moy	53,8	19,5	1,0	423,6	120,9	192,5							
	Mini	39,0	13,2	0,7	301,5	93,1	159,6							
	Maxi	68,5	25,4	1,2	534,1	157,5	239,7							

Couche	Type	Terre fine	Corg	N	P Dyer	P J-H	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.	
(cm)		(t/ha)			(kg P / ha)		Eléments échangeables (kg/ha)							(kmole/ha)
0-10	Moy	307	41,8	2,8	56,2		139,5	18,2	21,8	106,5	0,0	9,9	21,4	
	Mini	242	34,3	2,2	41,4		106,0	12,6	14,8	60,6	0,0	6,1	15,5	
	Maxi	389	48,9	3,4	77,4		194,0	26,4	30,3	122,3	0,0	12,6	26,4	
10-20	Moy	457	36,6	2,8	75,5		148,0	17,4	16,1	36,9	0,0	4,4	13,8	
	Mini	439	29,6	2,5	60,0		112,0	13,7	11,8	15,4	0,0	3,3	10,1	
	Maxi	474	43,6	3,2	89,4		174,9	22,8	19,5	55,0	0,0	5,6	17,5	
20-40	Moy	888	50,2	4,1	90,5		403,1	45,4	22,2	12,0	0,0	4,8	26,8	
	Mini	826	43,2	3,4	70,6		335,9	34,8	14,9	0,0	0,0	4,3	22,1	
	Maxi	987	57,0	4,7	114,6		480,7	53,4	28,6	17,9	0,0	5,4	30,9	

Profondeur observée dans les fosses (cm) : 160 ; 180

Régime hydrique. Position vis à vis du drainage : zone plane. Bon drainage.

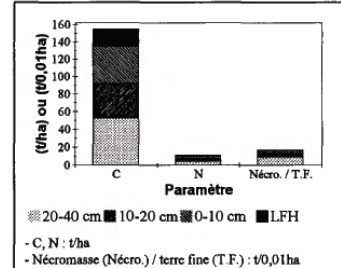
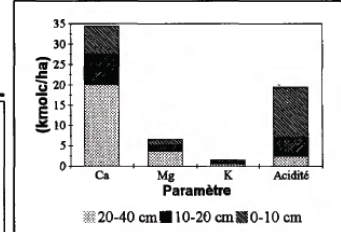
Granulométrie. Nette différenciation texturale. Texture : argile (A) ou limon argileux sableux (LAS) en surface (<25 cm), sable limoneux (SL) en profondeur. Argiles : 5-30%, limons : 38-49%, sables : 21-57%.

Eléments lithiques. F1 : charge maximale de 50 à 75%, constituée de graviers ; profondeur minimum d'apparition : 35 cm. F2 : charge maximale supérieure à 75%, constituée de graviers ; localisée entre 110 et 160 cm. F2 : charge de 50 à 75% des 50 cm, constituée de graviers.

Compacité. F2 : niveau très compact à partir de 160 cm (horizon C), à structure continue.

Carbonates. Carbonates non détectés.

Stocks en éléments

- C, N : t/ha
- Nécromasse (Nécro.) / terre fine (T.F.) : t/0,01ha

Couches holorganiques. Position des stocks moyens par rapport à des percentiles caractéristiques - nécromasse : 0,75-0,9 ; C : 0,75-0,9 ; N : proche de 0,9 ; Ca, Mg : >0,9 ; K : 0,5-0,75.

Couches minérales. Augmentation du taux de saturation moyen en bases depuis la surface (environ 40% en 0-10 cm et 90% en 20-40 cm) ; bases échangeables en moyenne dominées par Ca ; taux de saturation moyen en Ca : 33 à 75% environ ; ECEC moyenne comprise entre les percentiles 0,5-0,75 (0-10 cm), 0,25-0,5 (10-20 cm) ou proche du percentile 0,5 (20-40 cm) ; 12< C/N moyen <15. Position des stocks moyens (0-40 cm) par rapport à des percentiles caractéristiques - terre fine : <0,1 ; C, N : >0,9 ; Ca, Mg : 0,5-0,75 ; K : proche de 0,1 ; Ecations : <0,1.

I.3 EPC 87

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette EPC 87

Forêt sectionale de Monteil, parcelle 18. Commune de Peyrat-le-Château (Haute Vienne).

Date du relevé : 25 juillet 1995.

Situation topographique générale : Versant, valeur moyenne de la pente : 20 %, exposition nord-ouest. Altitude 650 m.

Géologie : Granite.

Influence humaine ou animale : néant. Reboisement d'anciennes landes et pâtures.

Conditions climatiques précédant la description : Temps sec, sécheresse.

Peuplement forestier : Futaie régulière d'épicéa commun avec sapin pectiné, bouleau et douglas.

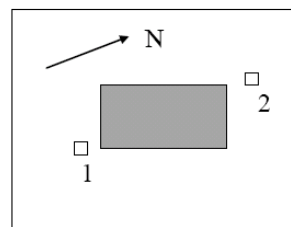
Rattachement à une typologie des stations :

Titre de l'ouvrage : Typologie des stations forestières de la bordure sud-ouest du Massif Central (Curt, 1989).

Type de station : Station oligotrophe à forte réserve en eau sur matériau sableux, type 123.

Rattachement phytosociologique : *Luzulo sp. pl. - Fagion sylvaticae* Lohmeyer et Tüxen in Tüxen (1954).

Localisation :



Commentaires :

Sols développés dans une altérite sablo-limoneuse peu caillouteuse de granite.

L'évolution podzolique est nette mais limitée au développement des horizons BP. Toutefois, ni la forme d'humus (hémimoder) ni le rapport C/N (16) ne correspondent à cette évolution.

La profondeur prospectable est limitée par la présence de l'arène granitique compacte. Les deux profils se distinguent par cette profondeur (1,20 m dans le profil 1 et seulement à 75 cm dans le profil 2.)

La RUM varie donc de 70 à 100 mm, réserve largement suffisante comparée au déficit pluviométrique du poste de Peyrat-le-Château (environ 30 mm).

Les teneurs en bases échangeables sont faibles dans la couche 0-10 cm et très faibles ensuite. Celles en phosphore sont faibles sur les trois niveaux.

Résultats analytiques :

Moyennes des analyses sur grappes

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K				
OL+OF	414,5	17,7	23													
0-10	78,5	4,8	16	4,2	3,6	0,63	7,92	0,01	8,56	0,24	0,16	0,13	9,09	0,53	5,8	0,043
10-20	46,2	3,3	14	4,4	3,9	0,44	5,01	0,00	5,45	0,10	0,08	0,07	5,70	0,25	4,4	0,037
20-40	33,7	2,2	15	4,5	4,1	0,28	3,13	0,00	3,41	0,09	0,05	0,04	3,59	0,18	5,0	0,062

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 1

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
BPh	10-30 cm	18,2	9,3	4,9	7,8	59,8	3,9	3,10	0,311
BPs	30-50 cm	14,3	12,1	6,2	11,1	56,3	4,4	3,10	0,267
C	100-120 cm	10,1	19,3	6,5	11,7	52,4	4,7	4,7	0,293

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 1

Géologie : Substrat observé dans la fosse : granite. Rares blocs (2 %) à la surface du sol. Matériau parental : formation sablo-limoneuse gélifluée sur granite.

Situation topographique locale : Milieu de versant. Longueur approximative du versant : 500 m. Valeur de la pente : 20 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : versant fort.

Type de sol :

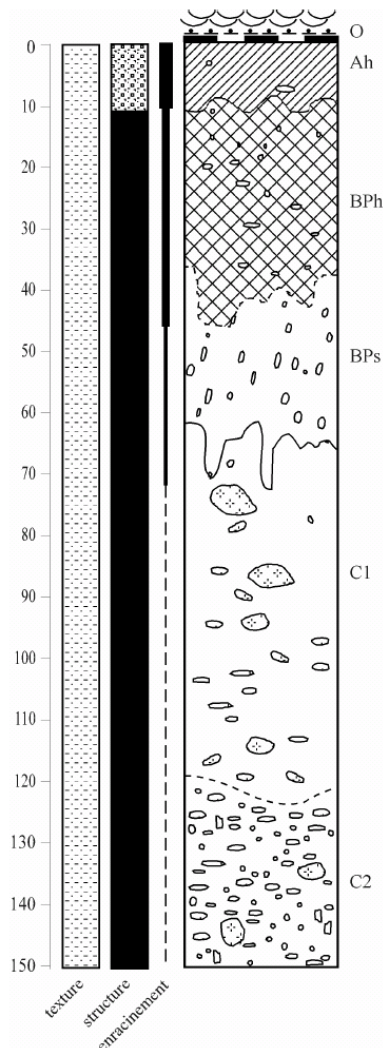
Selon Duchaufour : Sol ocre podzolique.

Selon le Référentiel Pédologique : PODZOSOL OCRIQUE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Podzol cambique.

Forme d'humus : Hémimoder.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu ; horizon OH très discontinu.

Horizon Ah (0-8/10 cm) Horizon humifère brun-rouge foncé (5 YR 2,5/1) - matière organique abondante - texture sablo-limoneuse, à sables fins - structure particulaire nette à granulaire nette, agrégats de 5 mm - sec - meuble - poreux - très faible charge en graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - très forte densité de racines de toutes tailles, disposition générale horizontale, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de conduits de vers et de mycéliums - transition graduelle.

Horizon BPh (8/10-35/45 cm) Horizon humifère noir (10 YR 2/1) - matière organique abondante - texture sablo-limoneuse, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 mm - frais - peu compact - peu poreux - faible charge en graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines de toutes tailles, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles et autour des agrégats et les pénétrant - transition irrégulière.

Horizon BPs (35/45-60/70 cm) Brun foncé (7,5 YR 3/4) - texture sablo-limoneuse, à sables grossiers - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 20 mm - frais - peu compact - non poreux - faible charge en graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - densité moyenne de racines fines, très fines et moyennes, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles et autour des agrégats et les pénétrant - transition diffuse.

Horizon C1 (60/70-120 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 3/6) - texture sablo-limoneuse, à sables grossiers - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse, agrégats de 10 à 30 mm et particulaire - frais - peu compact - non poreux - faible charge en graviers, blocs et cailloux de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - faible densité de racines fines et très fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles et autour des agrégats et les pénétrant - transition ondulée.

Horizon C2 (120- >150 cm) Arène granitique compacte, brun-jaune (10 YR 5/6) - texture sablo-limoneuse, à sables grossiers - structure continue à sous-structure particulaire peu nette - frais - non poreux - charge moyenne en graviers, cailloux et blocs de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - faible densité de racines très fines et fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles et autour des agrégats et les pénétrant.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 87

Descriptions pédologiques détaillées profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : granite. Rares blocs (2 %) à la surface du sol. Matériau parental : formation sablo-limoneuse gélifluée sur granite.

Situation topographique locale : Milieu de versant. Valeur de la pente : 20 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : versant fort.

Type de sol :

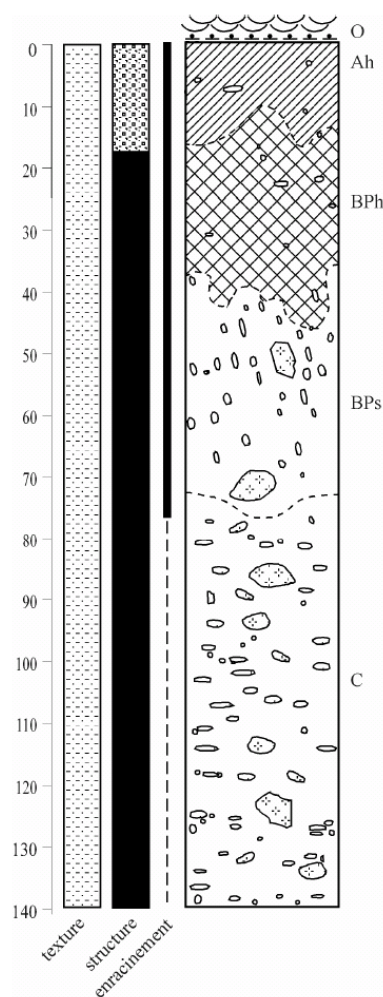
Selon Duchaufour : Sol ocre podzolique.

Selon le Référentiel Pédologique : PODZOSOL OCRIQUE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Podzol cambique.

Forme d'humus : Hémimoder.

Description des horizons



Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu.

Horizon Ah (0-10/18 cm) Horizon humifère brun-gris très foncé (10 YR 3/2) - matière organique abondante - texture sablo-limoneuse, à sables fins - structure particulière peu nette à grumeleuse peu nette, agrégats de 2 à 5 mm - sec - meuble - poreux - très faible charge en graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines de toutes tailles, disposition générale horizontale, répartition homogène - présence de conduits de vers et de mycéliums - transition diffuse.

Horizon BPh (10/18-35/45 cm) Horizon humifère brun foncé (10 YR 3/3) - matière organique abondante - texture sablo-limoneuse, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 2 à 10 mm - sec - peu compact - peu poreux - très faible charge en graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines moyennes, très fines et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - transition graduelle.

Horizon BPs (35/45-70/75 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 4/6) - texture sablo-limoneuse, à sables grossiers - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 30 mm - frais - peu compact - peu poreux - charge moyenne en blocs, cailloux et graviers de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines fines, très fines et moyennes, disposition générale diverse, répartition homogène - transition graduelle.

Horizon C (70/75- >140 cm) Arène granitique compacte, brun-jaune (10 YR 5/6) - texture sablo-limoneuse, à sables grossiers - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 50 mm - frais - compact - non poreux - charge moyenne en blocs, cailloux, graviers et pierres de roches cristallines, de forme irrégulière, disposition quelconque - très faible densité de racines très fines, disposition générale diverse, localisées dans les zones meubles.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

EPC 87

Description détaillée des formes d'humus

Placeau n°1

Date de la description : 25 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*, *Abies alba*.

Couverture herbacée : 2 %

Couverture de mousse : 80 %

Humus de forme moder.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 95 % d'aiguilles d'épicéa, 5 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : absence (ou rareté) de fragmentation.

Horizon OLv

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 10 mm (minimum 5 mm, maximum 20 mm).

Nature de la litière : 95 % d'aiguilles d'épicéa, 5 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : Litière en gros paquets fortement agglomérés. 10 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 2 % d'aiguilles brunies. 98 % d'aiguilles décolorées. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur gris/blanc. Horizon comportant de très nombreuses bases de mousse.

Horizon OF

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 10 mm (minimum 10 mm, maximum 15 mm).

Aspect de la litière : Litière en gros paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 2 % d'aiguilles brunies. 98 % d'aiguilles décolorées. 60 % de matière organique fine. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur gris/blanc. Présence de racines moyennement nombreuses. Horizon comportant d'assez nombreuses bases de mousse.

Horizon OH

20 % de recouvrement. Epaisseur représentative 5 mm (minimum 0 mm, maximum 10 mm). Brun foncé (7,5 YR 3/2). Horizon sec. Structure granulaire. 10 % de petits débris d'aiguilles et de restes de mousse. 3 % de grains de sable.

Présence de voiles mycéliens abondants, de couleur gris/blanc. Présence de très nombreuses racines. Transition assez nette.

Horizon A

Epaisseur représentative 60 mm (minimum 40 mm, maximum 80 mm). Noir (5 YR 2,5/1). Structure granulaire à particulaire peu nette, agrégats de taille moyenne 3 mm. Présence de voiles mycéliens abondants, de couleur gris/blanc.

Placeau n°2

Date de la description : 25 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Picea abies*, *Abies alba*.

Couverture herbacée : 0 %

Couverture de mousse : 20 %

Humus de forme hémimoder.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 90 % d'aiguilles d'épicéa, 10 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : absence (ou rareté) de fragmentation.

Horizon OLv

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 15 mm (minimum 10 mm, maximum 20 mm).

Nature de la litière : 90 % d'aiguilles d'épicéa, 10 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : Litière en gros paquets fortement agglomérés. 20 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 20 % d'aiguilles brunies. 80 % d'aiguilles décolorées. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens peu abondants, de couleur gris/blanc. Présence de quelques racines. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon OF

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 30 mm (minimum 20 mm, maximum 40 mm).

Aspect de la litière : Litière en gros paquets fortement agglomérés. 100 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de l'aiguille. 10 % d'aiguilles brunies. 90 % d'aiguilles décolorées. 50 % de matière organique fine. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur gris/blanc. Présence de très nombreuses racines. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon A

Epaisseur représentative 100 mm. Brun-gris très foncé (10 YR 3/2). Structure grumeleuse à particulaire peu nette, agrégats de taille moyenne 2 à 5 mm. Présence de filaments mycéliens fins horizontaux peu abondants, de couleur gris/blanc.

RENECOFOR

CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

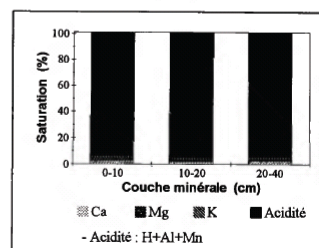
Placette EPC 87

Forêt : S. de Monteil Série : unique Parcelle(s) : 18 Commune : Peyrat le Chateau Département : Haute-Vienne		Altitude (m) : 650 Exposition du versant : NO Topographie générale : versant Topographie locale : versant milieu Pente moyenne (%) : 20 Pente locale (%) : 20	Traitement : Futaie régulière Surface terrière totale (Gtot) en 1995 (m²/ha) : 24,2 Essence principale de l'étage dominant Nom : Epicéa commun Surface terrière en 1995 (m²/ha) : 22,3 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 22 / 23 / 25 (<i>n</i> = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 16,7 Essence(s) secondaire(s) (<i>G</i> >= 0,05 * <i>G</i> _{tot}) Essence Surface terrière (m²/ha) Sapin 1,7
Prélèvement des grappes : du 22/02/95 au 23/02/95 inclus Perturbations : aucune			
Humus : Moder ; hémimoder Sols : - Duchaufour : Sol brun acide humifère - Référentiel pédologique : ALOCRISOL TYPIQUE humifère - FAO : Cambisol humique			
Matériau(x) : Arène granitique sableuse solifluée			

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECCEC (1)	S/T (2)
		(g/kg)		Eléments totaux (cmole/kg)						Eléments échangeables (cmole/kg)						(%)
LF(H)	Moy	414,5	17,7	23	13,1	6,2	15,8									
	Mini	388,8	17,5	22	11,5	5,4	8,7									
	Maxi	444,7	17,9	25	16,0	7,0	28,0									

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO ₃	P Dyer	P J-H	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECCEC (1)	S/T (2)
(cm)			(g/kg)		(mg P / kg)				Eléments échangeables (cmole/kg)							
0-10	Moy	78,5	4,8	16	0	18,9		3,6	0,24	0,16	0,13	7,92	0,63	0,01	9,09	5,8
	Mini	67,6	4,2	16	0	15,7		3,4	0,20	0,13	0,11	6,92	0,47	0,01	7,91	5,1
	Maxi	89,2	5,4	17	0	22,7		3,7	0,30	0,18	0,13	8,47	0,92	0,02	9,95	6,4
10-20	Moy	46,2	3,3	14	0	16,1		3,9	0,10	0,08	0,07	5,01	0,44	0,00	5,70	4,5
	Mini	43,2	2,9	13	0	13,1		3,8	0,08	0,07	0,06	4,06	0,30	0,00	4,59	3,5
	Maxi	52,9	3,7	15	0	20,1		4,0	0,11	0,10	0,09	5,80	0,64	0,01	6,66	4,9
20-40	Moy	33,7	2,2	15	0	27,2		4,1	0,09	0,05	0,04	3,13	0,28	0,00	3,58	5,1
	Mini	31,2	2,0	14	0	20,9		4,1	0,06	0,04	0,04	2,34	0,21	0,00	2,76	3,7
	Maxi	40,4	2,8	16	0	32,3		4,2	0,14	0,06	0,05	3,82	0,32	0,00	4,30	7,9

Teneurs en éléments et pH



(1) ECCEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)/sch
 (2) S/T : (Ca+Mg+K)_{sch} / ECCEC (%)

Placette EPC 87

Couche	Type	Nécro- masse	Corg	N	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
		(t/ha)		Eléments totaux (kg/ha)		Eléments échangeables (kg/ha)								(kmole/ha)
LF(H)	Moy	32,2	13,3	0,6	83,9	24,2	198,7							
	Mini	29,3	12,3	0,5	74,0	21,7	114,5							
	Maxi	33,6	14,9	0,6	93,7	27,4	352,7							

Couche	Type	Terre fine	Corg	N	P Dyer	P J-H	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
(cm)			(t/ha)		(kg P / ha)		Eléments échangeables (kg/ha)						(kmole/ha)
0-10	Moy	465	36,4	2,2	8,8		22,5	9,0	22,8	331,1	2,9	1,3	42,2
	Mini	417	29,8	1,8	6,5		17,7	7,2	19,1	274,3	2,4	1,0	34,8
	Maxi	514	40,1	2,4	11,1		27,7	10,2	25,7	377,8	3,9	2,1	46,9
10-20	Moy	684	31,5	2,2	11,0		13,4	6,9	18,9	305,9	3,0	0,6	38,8
	Mini	601	28,4	2,1	8,8		10,8	5,9	16,4	267,3	2,2	0,0	33,7
	Maxi	737	35,6	2,5	13,6		14,9	8,5	21,3	350,4	4,4	1,7	44,8
20-40	Moy	1413	47,3	3,1	38,9		25,0	8,6	22,6	391,7	3,9	0,0	49,9
	Mini	1220	43,2	2,9	25,6		14,7	7,5	19,8	336,3	3,4	0,0	44,2
	Maxi	1602	49,9	3,4	47,0		44,9	11,0	26,6	418,9	4,5	0,0	52,4

Profondeur observée dans les fosses (cm) : 150 ; 140

Régime hydrique. Position vis à vis du drainage : versant fort. Bon drainage.

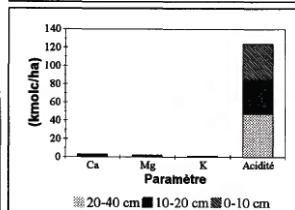
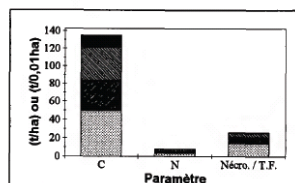
Granulométrie. Fraction sableuse largement dominante. Texture : sable argileux (SA) ou sable limoneux (SL). Argiles : 10-18%, limons : 14-26%, sables : 64-68%.

Eléments lithiques. Charge maximale de 25 à 50%, constituée de graviers (F1) ou de blocs (F2) ; profondeur minimale d'apparition : 120 cm (F1) ou 35 cm (F2).

Compacité. F1 : niveau compact à 150 cm (horizon C), à structure continue.

Carbonates. Carbonates non détectés.

Stocks en éléments



Couches holorganiques. Position des stocks moyens par rapport à des percentiles caractéristiques - nécromasse : 0,5-0,75 ; C : 0,5-0,75 ; N : proche de 0,75 ; Ca : 0,25-0,5 ; Mg : 0,5-0,75 ; K : proche de 0,75.

Couches minérales. Taux de saturation moyen en bases inférieur à 10% ; bases échangeables en moyenne dominées par Ca ; taux de saturation moyen en Ca : 2 à 3% environ ; ECCEC moyenne comprise entre les percentiles 0,75-0,9 (0-10 cm) ou 0,5-0,75 (10-20 et 20-40 cm) ; 14 < C/N moyen < 16. Position des stocks moyens (0-40 cm) par rapport à des percentiles caractéristiques - terre fine : 0,1-0,25 ; C, N : 0,75-0,9 ; Ca : < 0,1 ; Mg, K : 0,1-0,25 ; S_{cations} : 0,25-0,5.

I.4 HET 64

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette HET 64

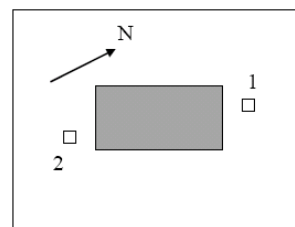
Forêt communale d'Ance, série 1, parcelle 11. Commune d'Ance (Pyrénées-atlantiques).

Date du relevé : 2 août 1995.

Situation topographique générale : Versant, valeur moyenne de la pente : 40 %, exposition nord-ouest. Altitude 400 m.**Géologie :** Flysch du Coniacien (Crétacé supérieur).**Influence humaine ou animale :** néant.**Conditions climatiques précédant la description :** Temps sec puis pluie faible.**Peuplement forestier :** Futaie régulière de hêtre avec frêne, chênes et merisier.**Rattachement à une typologie des stations :**

Titre de l'ouvrage : .

Type de station : .

Rattachement phytosociologique : *Fagion sylvaticae* Tüxen et Diemont (1936).**Localisation :****Commentaires :**

Solums peu différenciés, similaires, développés dans une formation limono-argilo-sableuse, peu à moyennement caillouteuse, non carbonatée, reposant vers 1 m de profondeur sur une roche calcaire dure. Celle-ci est constituée selon les endroits de calcschiste (schiste carbonaté) en banes redressés ou de blocs calcaires subhorizontaux.

L'activité biologique est moyenne (humus de forme oligomull) et la minéralisation de l'azote très bonne (C/N = 13).

La prospection racinaire est ralentie par la charge en éléments grossiers à moyenne profondeur et bloquée au niveau des horizons rocheux.

La RUM est estimée entre 100 et 120 mm, réserve correcte comparée au déficit moyen de pluviométrie (70 mm à Oloron-Ste-Marie).

Les teneurs en bases échangeables sont très élevées pour le calcium, bonnes pour le magnésium, faibles pour le potassium. Elles sont également faibles pour le phosphore. Le pH est acide dans les horizons de surface et s'élève légèrement en profondeur.

Résultats analytiques :**Moyennes des analyses sur grappes**

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K				
OL+OF	444,1	13,4	35													
0-10	29,4	2,2	13	4,9	4,3	0,03	1,36	0,32	1,71	4,53	0,94	0,19	7,37	5,66	76,8	0,012
10-20	14,2	1,3	11	4,8	4,2	0,03	2,04	0,23	2,30	2,99	0,70	0,11	6,10	3,80	62,3	0,009
20-40	9,8	1,1	9	4,9	4,2	0,00	2,18	0,17	2,35	3,18	0,74	0,09	6,36	4,01	63,1	0,014

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 1

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
A	0-10 cm	41,3	41,4	11,0	3,4	2,9	4,9	1,50	0,618
S	15-30 cm	40,9	39,1	9,7	2,9	7,4	4,8	1,70	0,543
C	40-60 cm	48,4	25,0	8,2	2,2	16,0	5,0	2,00	0,346

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

HET 64

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 1

Géologie : Substrat observé dans la fosse : flysch à faciès calcschisteux. Matériau parental : Altérite limono-argilo-sableuse de calcschiste.

Situation topographique locale : Tiers supérieur de versant. Longueur approximative du versant : 400 m. Valeur de la pente : 36 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : versant fort.

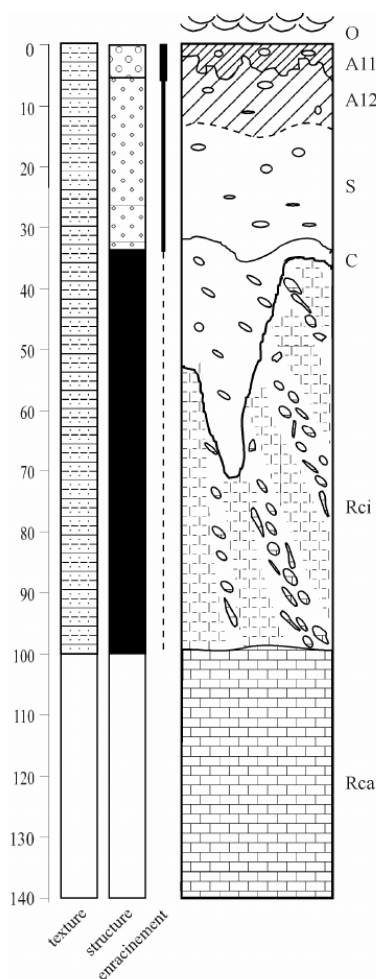
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun eutrophe.

Selon le Référentiel Pédologique : BRUNISOL MESOSATURE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Cambisol eutrique.

Forme d'humus : Oligomull.

Description des horizons


Horizon O Horizon OL continu.

Horizon A11 (0-1/5 cm) Horizon humifère brun foncé (10 YR 3/3) - présence de matière organique liée - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure grumeleuse très nette, agrégats de 10 à 15 mm - frais - meuble - très poreux - faible charge en graviers de calcaire tendre décarbonaté, de forme aplatie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de nombreux turricules et conduits de vers, de galeries et de débris végétaux - transition irrégulière, nette.

Horizon A12 (1/5-13 cm) Brun foncé (10 YR 4/3) - présence de matière organique liée - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse très nette, agrégats de 10 mm à grumeleuse, agrégats de 10 mm - frais - peu compact - poreux - faible charge en graviers et cailloux de calcaire tendre décarbonaté, de forme aplatie, disposition quelconque - densité moyenne de racines de toutes tailles, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de conduits de vers et de galeries - transition ondulée, nette.

Horizon S (13-33 cm) Brun-jaune foncé (10 YR 4/6) - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse très nette, agrégats de 5 à 10 mm - frais - compact - peu poreux - faible charge en graviers, cailloux et pierres de calcaire tendre décarbonaté, de forme aplatie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de conduits de vers - transition ondulée, nette.

Horizon C (33-35/70 cm) Horizon irrégulier, plus ou moins discontinu - brun-jaune (10 YR 4.5/6) - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 10 à 20 mm - frais - très compact - peu poreux - faible charge en cailloux, graviers et pierres de calcaire tendre décarbonaté, de forme aplatie, disposition redressée - faible densité de racines très fines, disposition générale verticale, localisées autour des agrégats et ne les pénétrant pas - présence de racines décomposées et de conduits de vers - transition interrompue, brutale.

Horizon Rci (35/70-100 cm) Bancs redressés de roches décarbonatées - terre fine brun-rouge (5 YR 4/4) - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure continue - frais - très compact - peu poreux - forte charge en pierres, cailloux, blocs et graviers de calcaire tendre décarbonaté, de forme aplatie, disposition redressée - très faible densité de racines très fines, disposition générale verticale, localisées autour des agrégats et ne les pénétrant pas - présence de conduits de vers - transition régulière, nette.

Horizon Rca (100- >140 cm) Bancs redressés de roches calcaires - peu de terre fine, carbonatée.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

HET 64

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : flysch à faciès calcaire et calcschisteux. Matériau parental : Argile de décarbonatation sur calcaire dur.

Situation topographique locale : Tiers supérieur de versant. Longueur approximative du versant : 400 m. Valeur de la pente : 42 %, exposition ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : versant fort.

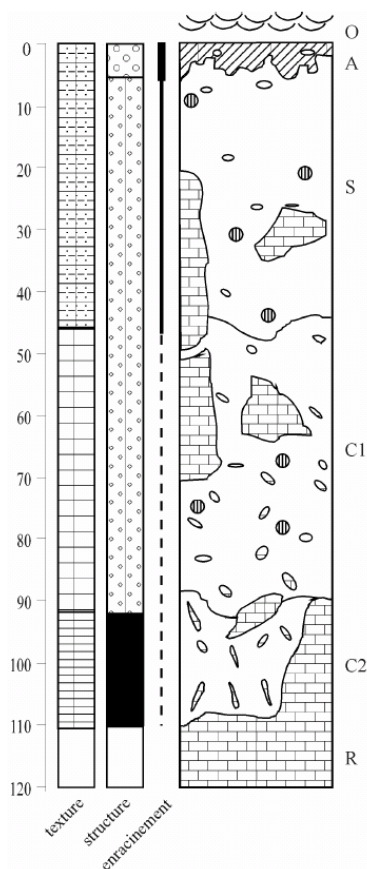
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun eutrophe.

Selon le Référentiel Pédologique : CALCISOL.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Cambisol eutrique.

Forme d'humus : Oligomull.

Description des horizons

Horizon O Horizon OL continu.

Horizon A (0-1/6 cm) Brun (10 YR 5/3) - présence de matière organique liée - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure grumeleuse très nette, agrégats de 10 à 15 mm - sec - meuble - très poreux - très faible charge en graviers de calcschiste décarbonaté, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines très fines et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de turricules et conduits de vers, de galeries, de mycéliums et de débris végétaux - transition irrégulière, nette.

Horizon S (1/6-45 cm) Beige foncé (10 YR 6/4) - 5 % de concrétions rouille, arrondies, tendres, de taille inférieure à 2 mm - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse très nette, agrégats de 15 mm - sec - compact - poreux - effervescence à HCl localisée aux éléments grossiers - faible charge en blocs, pierres, cailloux et graviers de calcaire dur et de calcschiste décarbonaté, de forme irrégulière, disposition quelconque - densité moyenne de racines de toutes tailles, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de conduits de vers, de galeries et de mycéliums - transition ondulée, nette.

Horizon C1 (45-90 cm) Brun-jaune (10 YR 5/5) - 30 % de taches brun franc (7,5 YR 4/6) - 5 % de concrétions rouille, arrondies, tendres, de taille inférieure à 2 mm - texture argileuse, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse très nette, agrégats de 15 à 20 mm - sec - très compact - peu poreux - effervescence à HCl localisée aux éléments grossiers - charge moyenne en blocs, pierres, cailloux et graviers de calcaire dur et de calcschiste, de forme irrégulière, disposition quelconque - faible densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de conduits de vers - transition ondulée, nette.

Horizon C2 (90-90/110 cm) Horizon discontinu - brun franc (7,5 YR 4/6) - texture d'argile lourde, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 20 à 30 mm - frais - très compact - peu poreux - effervescence à HCl localisée aux éléments grossiers - charge moyenne en blocs, pierres, cailloux et graviers de calcaire dur et de calcschiste, de forme irrégulière, disposition redressée - très faible densité de racines très fines, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et ne les pénétrant pas - transition brutale.

Horizon R (90/110- >120 cm) Roche calcaire dure, fissurée - blocs à disposition subhorizontale à obliques.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

HET 64**Description détaillée des formes d'humus****Placeau n°1**

Date de la description : 5 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Fagus sylvatica*, *Fraxinus excelsior*.**Couverture herbacée :** 30 %**Couverture de mousse :** 5 %**Humus de forme oligomull.****Horizon OLn**

70 % de recouvrement.

Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre.

Aspect de la litière : 80 % de feuilles fragmentées, absence (ou rareté) de squelettisation.

Horizon OLv1

90 % de recouvrement. Epaisseur représentative 5 mm (minimum 3 mm, maximum 10 mm). Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 90 % de feuilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de la feuille. 50 % de feuilles brunies. 30 % de feuilles décolorées.

Horizon OLv2

50 % de recouvrement. Epaisseur très fine (maximum 2 mm).

Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres.

100 % de feuilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de la feuille. 50 % de feuilles brunies. 50 % de feuilles décolorées. Rares turricules de vers de terre. Présence de rhizomorphes et voiles mycéliens peu abondants, de couleur gris/blanc.

Présence de quelques racines. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon A11

Epaisseur représentative 30 mm (minimum 10 mm, maximum 50 mm). Brun foncé (10 YR 3/3).

Structure grumeleuse très nette, agrégats de taille moyenne 10 à 15 mm. Matière organique liée.

Présence de matière organique enfouie peu abondante. Présence de rhizomorphes peu abondants, de couleur gris/blanc.

Horizon A12

Epaisseur représentative 100 mm (minimum 70 mm, maximum 120 mm). Brun foncé (10 YR 4/3).

Structure polyédrique subanguleuse à grumeleuse très nette, agrégats de taille moyenne 10 mm. Matière organique liée.

Placeau n°2

Date de la description : 5 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Fagus sylvatica*, *Fraxinus excelsior*, *Prunus avium*.**Couverture herbacée :** 40 %**Couverture de mousse :** 0 %**Humus de forme oligomull.****Horizon OLn**

40 % de recouvrement. Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre. Aspect de la litière : 75 % de feuilles fragmentées, absence (ou rareté) de squelettisation.

Horizon OLv1

95 % de recouvrement. Epaisseur représentative 7 mm (minimum 3 mm, maximum 10 mm).

Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés.

90 % de feuilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de la feuille. 1 % de feuilles squelettisées.

60 % de feuilles brunies. 25 % de feuilles décolorées. Présence de rares voiles mycéliens de couleur gris/blanc.

Horizon OLv2

30 % de recouvrement. Epaisseur très fine (maximum 2 mm). Nature de la litière : 100 % de feuilles de hêtre. Aspect de la litière :

Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 100 % de feuilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de la feuille. 80 % de feuilles brunies. 20 % de feuilles décolorées. Turricules de vers de terre assez nombreux.

Présence de rares voiles mycéliens de couleur gris/blanc. Présence de quelques racines.

Horizon A

Epaisseur représentative 30 mm (minimum 10 mm, maximum 60 mm). Brun clair (10 YR 5/3).

Structure grumeleuse très nette, agrégats de taille moyenne 10 à 15 mm. Matière organique liée. Présence de matière organique enfouie moyennement abondante. Présence de rhizomorphes peu abondants, de couleur gris/blanc.

RENECOFOR

CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

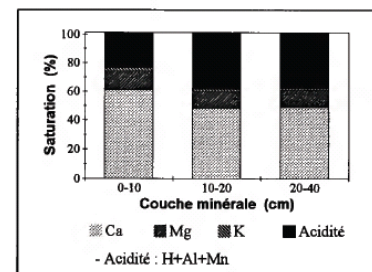
Placette HET 64

Forêt : C. d'Ance Série : 1 Parcelle(s) : 11 Commune : Ance Département : Pyrénées-Atlantiques	Altitude (m) : 400 Exposition du versant : NO Topographie générale : versant Topographie locale : versant 1/3 supérieur Pente moyenne (%) : 40 Pente locale (%) : 36 ; 42	Traitement : Futaie régulière Surface terrière totale (Gtot) en 1995 (m²/ha) : 18,4 Essence principale de l'étage dominant Nom : Hêtre Surface terrière en 1995 (m²/ha) : 14,4 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 55 / 67 / 83 (n = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 28,4 Essence(s) secondaire(s) (G>= 0,05*Gtot) <table><tr><th>Essence</th><th>Surface terrière (m²/ha)</th></tr><tr><td>Chêne sessile ou pédonculé</td><td>2,1</td></tr><tr><td>Frêne commun</td><td>1,5</td></tr></table>	Essence	Surface terrière (m²/ha)	Chêne sessile ou pédonculé	2,1	Frêne commun	1,5
Essence	Surface terrière (m²/ha)							
Chêne sessile ou pédonculé	2,1							
Frêne commun	1,5							
Prélèvement des grappes : du 22/11/93 au 23/11/93 inclus. Perturbations : aucune								
Humus : Oligomull Sols : - Duchaufour : Sol brun ; sol brun eutrophe - Référentiel pédologique : BRUNISOL MESOSATURE ; CALCISOL - FAO : Cambisol eutrique Matériau(x) : Altérite limono-argilo-sableuse de calcschiste ; argiles de décarbonatation sur calcaire dur								

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	EC/EC (1)	S/T (2)	
		(g/kg)			Eléments totaux (cmol/kg)				Eléments échangeables (cmol/kg)							(%)	
LF(H)	Moy	464,1	13,4	35	83,9	11,7	8,4										
	Mini	432,1	12,3	30	79,3	10,5	7,3										
	Maxi	482,2	14,2	39	87,8	13,0	9,5										

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO ₃	P Dyer	P J-H	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
(cm)		(g/kg)			(g/kg)	(mg P / kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)							(%)
0-10	Moy	29,4	2,2	13	0	5,3		4,3	4,53	0,94	0,19	1,36	0,03	0,32	7,43	75,8
	Mini	26,4	2,1	12	0	4,8		4,2	3,76	0,86	0,15	0,98	0,00	0,27	6,90	69,9
	Maxi	31,1	2,4	14	0	5,7		4,3	5,66	1,00	0,22	1,52	0,17	0,41	8,13	83,7
10-20	Moy	14,2	1,3	11	0	4,1		4,2	2,99	0,70	0,11	2,04	0,03	0,23	6,18	61,3
	Mini	13,0	1,2	10	0	3,5		4,1	2,38	0,60	0,10	1,19	0,00	0,18	5,71	54,7
	Maxi	15,1	1,4	12	0	4,8		4,3	4,08	0,80	0,14	2,39	0,15	0,37	6,71	76,5
20-40	Moy	9,8	1,1	9	0	6,3		4,2	3,18	0,74	0,09	2,18	0,00	0,17	6,42	61,9
	Mini	8,3	1,0	7	0	3,5		4,1	2,07	0,58	0,07	1,36	0,00	0,14	5,76	46,7
	Maxi	10,4	1,2	10	0	17,0		4,3	4,32	0,86	0,12	2,93	0,00	0,19	7,44	76,7

Teneurs en éléments et pH



(1) ECEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)_{éch}
 (2) S/T : (Ca+Mg+K)_{éch} / ECEC (%)

Placette HET 64

Couche	Type	Nécro- masse	Corg	N	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.	
			(t/ha)	Eléments totaux (kg/ha)				Eléments échangeables (kg/ha)							(kmole/ha)
LF(H)	Moy	8,0	3,7	0,1	134,6	11,3	26,3								
	Mini	6,5	2,8	0,1	113,3	9,8	21,9								
	Maxi	9,5	4,5	0,1	152,5	12,5	32,3								

Couche	Type	Terre fine	Corg	N	P Dyer	P J-H	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.	
(cm)		(t/ha)	(kg P / ha)				Eléments échangeables (kg/ha)							(kmole/ha)
0-10	Moy	999	29,4	2,2	5,3		907,6	113,8	72,8	122,0	0,3	87,7	74,2	
	Mini	925	26,4	1,9	4,4		696,8	101,7	56,4	88,4	0,0	71,0	63,8	
	Maxi	1101	31,6	2,4	6,2		1136,1	121,1	96,0	147,8	1,6	102,9	81,4	
10-20	Moy	1144	16,2	1,5	4,7		682,6	97,3	51,0	209,0	0,4	74,3	70,4	
	Mini	940	14,2	1,3	3,7		585,3	85,8	44,3	126,6	0,0	45,7	63,0	
	Maxi	1227	17,9	1,6	5,8		967,4	115,3	66,2	253,2	1,8	18,4	77,2	
20-40	Moy	2284	22,2	2,5	14,6		1444,6	204,4	79,6	445,0	0,0	07,1	145,7	
	Mini	1819	18,7	2,1	7,1		1004,9	171,3	64,9	301,0	0,0	69,0		
	Maxi	2461	25,1	3,0	40,5		2130,4	256,0	87,1	639,0	0,0	30,5	168,8	

Profondeur observée dans les fosses (cm) : 150 ; 120

Régime hydrique. Position vis à vis du drainage : versant fort. Bon drainage.

Granulométrie. Texture : argile limoneuse (AL) ou argile lourde (ALO). Argiles : 41-48%, limons : 33-52%, sables : 6-18%.

Eléments lithiques. F1 : charge maximale de 50 à 75%, constituée de pierres ; profondeur minimale d'apparition : 35 cm. F2 : charge maximale de 25 à 50%, constituée de blocs ; profondeur minimale d'apparition : 45 cm. Dalle ou roche massive à 70 cm (F1) ou 110 cm (F2).

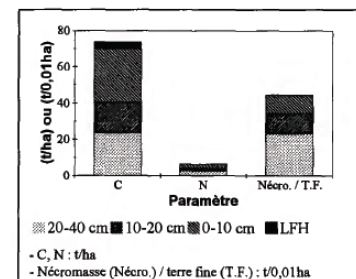
Compacité. Horizon très compact à partir de 33 cm (F1) ou 45 cm (F2). Structure continue dans l'horizon C/R (F1, 35/100 cm) et C2 (F2, 90/110 cm).

Carbonates. Grappes : carbonates non détectés. Fosses - F2 : effervescence localisée dans les éléments grossiers dès la surface.

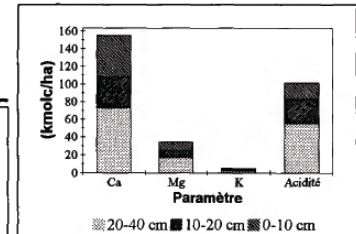
Couches holorganiques. Position des stocks moyens par rapport à des percentiles caractéristiques - nécromasse : 0,1-0,25 ; C, N : proche de 0,25 ; Ca : 0,5-0,75 ; Mg : proche de 0,25 ; K : 0,1-0,25.

Couches minérales. Taux de saturation moyen en bases proche de 75% en 0-10 cm et de 60% en 10-20 et 20-40 cm ; bases échangeables en moyenne dominées par Ca ; taux de saturation moyen en Ca : 48 à 61% environ ; ECEC moyenne comprise entre les percentiles 0,5-0,75 (0-10 cm), 0,75-0,9 (20-40 cm) ou proche de 0,75 (10-20 cm) ; 9 < C/N moyen < 13. Position des stocks moyens (0-40 cm) par rapport à des percentiles caractéristiques - terre fine : 0,5-0,75 ; C : 0,25-0,5 ; N : 0,5-0,75 ; Ca, K : 0,75-0,9 ; Mg : >0,9 ; Σcations : 0,75-0,9.

Stocks en éléments



- C, N : t/ha
 - Nécromasse (Nécro.) / terre fine (T.F.) : t/0,01 ha



1.5 SP 11

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette SP 11

Forêt domaniale de Callong - Mirailles, parcelle 25, série 1. Commune de Belvis (Aude).

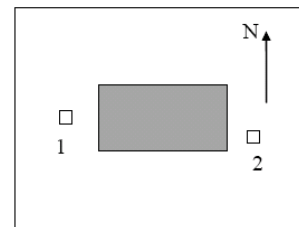
Date du relevé : 26 juillet 1995

Situation topographique générale : Versant, valeur de la pente : 32 %, exposition nord.
Altitude 950 m.

Géologie : Marnes.**Influence humaine ou animale :** néant.**Conditions climatiques précédant la description :** Pluie faible.**Peuplement forestier :** Futaie régulière de sapin pectiné avec hêtre et feuillus divers .**Rattachement à une typologie des stations :**

Titre de l'ouvrage : .

Type de station : .

Rattachement phytosociologique : *Fagion sylvaticae* Tüxen et Diemont (1936).**Localisation :****Commentaires :**

Sols développés dans des matériaux d'altération de marnes à texture limono-argilo-sableuse et à faible charge en éléments grossiers calcaires.

Humus de forme mésomull à oligomull. Bonne activité des vers de terre. Minéralisation de l'azote favorable (C/N = 15).

Horizons carbonatés seulement au niveau de la marne dans le profil 1 (à 80 cm) mais dès 40 cm de profondeur dans le profil 2.

La prospection racinaire est bonne sur 40 à 50 cm, mais les racines sont présentes jusqu'au niveau de la marne (80 cm dans le profil 1 et 110 cm dans le profil 2).

La RUM est estimée entre 110 et 130 mm.

Le complexe adsorbant est saturé par le calcium. Les teneurs en magnésium échangeable sont très bonnes ; celles en potassium faibles. Elles sont également faibles pour le phosphore.

Résultats analytiques :**Moyennes des analyses sur grappes**

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	CaCO ₃ %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K					
OL+OF	450,0	9,7	48														
0-10	40,8	2,8	15	6,0	5,4	0,00	0,00	0,09	0,09	19,67	0,98	0,20		20,85	sat.	0,0	0,017
10-20	20,9	1,8	12	5,7	5,1	0,00	0,09	0,08	0,17	17,44	0,74	0,14		18,32	sat.	0,0	0,013
20-40	13,9	1,4	10	5,9	5,2	0,00	0,17	0,03	0,20	19,53	0,51	0,10		20,14	sat.	1,3	0,010

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 2

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
Aci	0-5 cm	43,2	43,3	10,0	1,7	0,8	6,3	2,50	0,590
Sci	10-30 cm	44,9	42,3	11,1	1,4	0,3	6,6	2,10	0,667
Cci	60-100 cm	33,5	34,7	13,2	3,7	14,9	8,5	1,00	0,207

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 11

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 1

Géologie : Substrat observé dans la fosse : marne. Matériau parental : argile de décarbonatation sur marne dure.

Situation topographique locale : Milieu de versant. Longueur du versant : 300 m. Valeur de la pente : 31 %, exposition nord.

Régime hydrique : Engorgement par imbibition. Position vis à vis du drainage : versant fort.

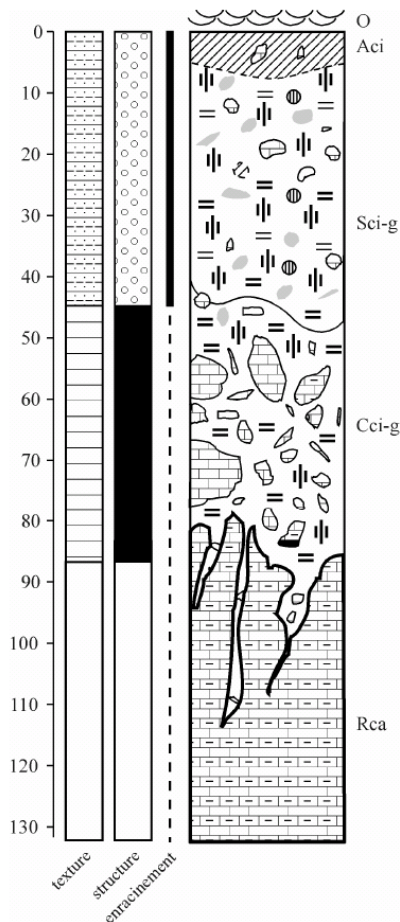
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun calcique hydromorphe.

Selon le Référentiel Pédologique : CALCISOL argileux rédoxique.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Luvisol stagnique.

Forme d'humus : Mésomull.

Description des horizons


Horizon O Horizon OL continu.

Horizon Aci (0-3/7 cm) Horizon humifère brun foncé (10 YR 4/3) - présence de matière organique liée - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure grumeleuse très nette, agrégats de 10 à 15 mm - frais - peu compact - très poreux - très faible charge en graviers de calcaire tendre, de forme irrégulière, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de nombreux turricules et conduits de vers, de mycéliums et de débris végétaux - transition ondulée, graduelle.

Horizon Sci-g (3/7-40/50 cm) Brun-jaune (10 YR 5/4) - 30 % de taches de réoxydation ocre-rouge (5 YR 4/6), arrondies, très nettes, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - 20 % de taches de décoloration gris verdâtre clair (10 Y 7/1), irrégulières, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - 5 % de taches de matière organique brun foncé (10 YR 4/3), irrégulières, de taille moyenne jusqu'à 60 mm - 1 % de concrétions noires, arrondies, très dures, de taille inférieure à 2 mm - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure grumeleuse très nette, agrégats de 20 à 40 mm - frais - très compact - peu poreux - effervescence à HCl limitée aux éléments grossiers - très faible charge en pierres de calcaire dur, de forme arrondie, disposition quelconque - forte densité de racines très fines, fines, moyennes et grosses, disposition générale diverse, format des manteaux autour des agrégats - présence de conduits de vers, de galeries et de mycéliums - transition ondulée, nette.

Horizon Cci-g (40/50-80 cm) Brun-jaune (10 YR 4,5/4) - 2 % de taches de réoxydation ocre-rouge (5 YR 4/6), arrondies, nettes, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - texture argileuse, à sables fins - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse nette, agrégats de 10 à 30 mm - frais - très compact - peu poreux - effervescence à HCl limitée aux éléments grossiers - charge moyenne en pierres, cailloux et blocs de calcaire dur et de calcaire tendre, de forme irrégulière, disposition horizontale - faible densité de racines très fines et fines, disposition générale horizontale, localisées autour des agrégats et ne les pénétrant pas - transition irrégulière, brutale.

Horizon Rca (80- >130 cm) Marne dure, fissurée, à disposition horizontale.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 11

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : marnes. Matériau parental : argile carbonatée sur marnes dures.

Situation topographique locale : Milieu de versant. Longueur du versant : 300 m. Valeur de la pente : 36 %, exposition nord.

Régime hydrique : Engorgement par imbibition. Position vis à vis du drainage : versant fort.

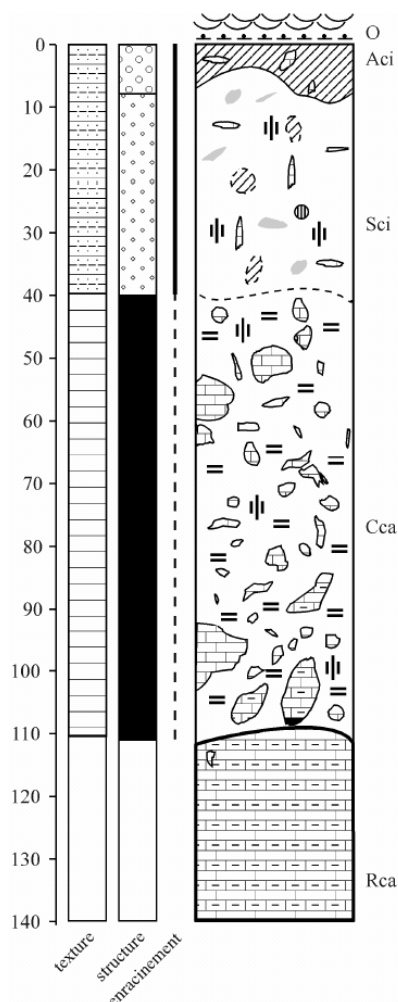
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun calcique hydromorphe.

Selon le Référentiel Pédologique : CALCISOL argileux rédoxique.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Luvisol stagnique.

Forme d'humus : Oligomull.

Description des horizons


Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu.

Horizon Aci (0-2/10 cm) Horizon organique brun foncé (10 YR 3,5/3) - présence de matière organique liée - texture limono-argilo-sableuse - structure grumeleuse très nette, agrégats de 10 à 15 mm - frais - peu compact - poreux - effervescence à HCl limitée aux éléments grossiers - très faible charge en graviers de calcaire tendre, de forme irrégulière, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, fines et moyennes, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de nombreux turricules et conduits de vers, de mycéliums et de débris végétaux - transition ondulée, nette.

Horizon Sci (2/10-40 cm) Brun foncé (10 YR 4/3,5) - 10 % de taches de réoxydation ocre-rouge (5 YR 4/6), arrondies, nettes, de taille moyenne inférieure à 5 mm - 10 % de taches de matière organique brun foncé (10 YR 3,5/3), irrégulières, nettes, de taille moyenne 20 à 60 mm - 5 % de taches de décoloration beige foncé (10 YR 6/4), irrégulières, nettes, de taille moyenne jusqu'à 15 mm - 1 % de concrétions rouille, irrégulières, très dures, de taille inférieure à 2 mm - texture limono-argilo-sableuse, à sables fins - structure polyédrique subanguleuse très nette, agrégats de 20 à 40 mm - frais - compact - peu poreux - effervescence à HCl limitée aux éléments grossiers - très faible charge en cailloux et blocs de calcaire tendre, de forme aplatie, disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, fines, moyennes et grosses, disposition générale diverse, localisées autour des agrégats et les pénétrant - présence de racines décomposées, de conduits de vers, de mycéliums et de charbon de bois - transition ondulée, diffuse.

Horizon Cca (40-110 cm) Brun-jaune (10 YR 5/4) - 5 % de taches de réoxydation ocre-rouge (5 YR 4/6), irrégulières, peu nettes, de taille moyenne inférieure à 5 mm - texture argileuse - structure continue à sous-structure polyédrique subanguleuse peu nette, agrégats de 20 à 30 mm - humide - compact - peu poreux - effervescence de la terre fine brutale - charge moyenne en blocs, cailloux, pierres et graviers de calcaire dur et de calcaire tendre, de forme irrégulière, disposition horizontale - faible densité de racines très fines et fines, disposition générale horizontale, localisées autour des agrégats et ne les pénétrant pas - présence de racines décomposées et de conduits de vers - transition ondulée, brutale.

Horizon Rca (110- >140 cm) Marne dure, peu fissurée, à disposition horizontale.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 11**Description détaillée des formes d'humus****Placeau n°1**

Date de la description : 15 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Abies alba*.**Couverture herbacée :** 90 %**Couverture de mousse :** 30 %**Humus de forme mésomull.****Horizon OLn**

40 % de recouvrement.

Nature de la litière : 60 % d'aiguilles de sapin, 40 % de débris divers.

Aspect de la litière : 60 % d'aiguilles fragmentées. Rares turricules de vers de terre.

Horizon OLv

60 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 1 mm, maximum 5 mm).

Nature de la litière : 95 % d'aiguilles de sapin, 5 % de débris divers. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 5 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 90 % d'aiguilles brunies. 5 % d'aiguilles décolorées. Très nombreux turricules de vers de terre. Présence de rares filaments mycéliens fins plus ou moins redressés et de voiles mycéliens de couleur gris/blanc.

Horizon A

Epaisseur représentative 30 mm (minimum 10 mm, maximum 70 mm).

Brun-gris foncé (10 YR 4/3). Structure grumeleuse très nette, agrégats de taille moyenne 12 mm.

Matière organique liée. Présence de matière organique enfouie moyennement. abondante.

Présence de filaments mycéliens fins plus ou moins redressés et de voiles mycéliens peu abondants, de couleur gris/blanc.

Placeau n°2

Date de la description : 15 juillet 1995.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Abies alba*.**Couverture herbacée :** 90 %**Couverture de mousse :** 20 %**Humus de forme oligomull.****Horizon OLn**

40 % de recouvrement.

Nature de la litière : 70 % d'aiguilles de sapin, 30 % de débris divers.

Aspect de la litière : 60 % d'aiguilles fragmentées. Rares turricules de vers de terre.

Horizon OLv

80 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 1 mm, maximum 5 mm).

Nature de la litière : 95 % d'aiguilles de sapin, 5 % de débris divers. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 5 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de l'aiguille. 90 % d'aiguilles brunies. 5 % d'aiguilles décolorées. Turricules de vers de terre assez nombreux.

Présence de filaments mycéliens fins plus ou moins redressés peu abondants, de couleur brune.

Horizon OF

80 % de recouvrement. Epaisseur représentative 2 mm (minimum 1 mm, maximum 4 mm).

Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 90 % d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de l'aiguille. 100 % d'aiguilles brunies. 30 % de matière organique fine.

Turricules de vers de terre assez nombreux. Présence de filaments mycéliens fins plus ou moins redressés et de voiles mycéliens moyennement abondants, de couleur brune.

Horizon A

Epaisseur représentative 25 mm (minimum 10 mm, maximum 50 mm). Brun foncé (10 YR 4/3).

Structure grumeleuse très nette, agrégats de taille moyenne 12 mm.

Matière organique liée. Présence de matière organique enfouie peu abondante.

RENECOFOR

CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

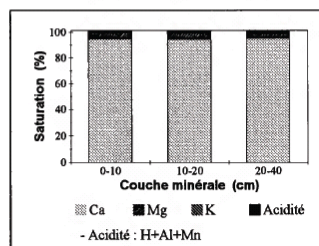
Placette SP 11

Forêt : D. de Callong-Mirailles Série : 1 Parcelle(s) : 25 Commune : Belvis Département : Aude	Altitude (m) : 950 Exposition du versant : N Topographie générale : versant Topographie locale : versant milieu Pente moyenne (%) : 32 Pente locale (%) : 31 ; 36	Traitement : Futaie régulière Surface terrière totale (Gtot) en 1995 (m²/ha) : 59,5 Essence principale de l'étage dominant : Nom : Sapin pectiné Surface terrière en 1995 (m²/ha) : 58,9 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 73 / 80 / 85 (n = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 29,2 Essence(s) secondaire(s) (G>= 0,05*Gtot) : Essence Surface terrière (m²/ha)
Prélèvement des grappes : du 06/12/93 au 07/12/93 inclus. Perturbations : aucune		
Humus : Mésomull Sols : - Duchaufour : Sol brun calcique hydromorphe - Référentiel pédologique : CALCISOL rédoxique - FAO : Luvisol stagnique Matériau(x) : Argiles de décarbonatation sur marne dure		

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
		(g/kg)			Eléments totaux (cmole/kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)								
LF(H)	Moy	450,0	9,7	48	61,7	11,1	7,1									
	Mini	415,7	7,8	39	45,4	6,8	3,8									
	Maxi	486,0	11,6	62	72,9	13,3	9,1									

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO ₃	P Dyer	P J-H	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
		(g/kg)			(g/kg)	(mg P / kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)							
0-10	Moy	40,8	2,8	15	0	7,6		5,4	19,67	0,98	0,20	0,00	0,00	0,09	20,94	99,5
	Mini	32,2	2,4	14	0	6,1		5,2	14,08	0,88	0,17	0,00	0,00	0,07	15,47	99,3
	Maxi	49,4	3,2	15	0	9,6		5,8	24,69	1,04	0,26	0,00	0,00	0,11	25,95	99,7
10-20	Moy	20,8	1,8	12	0	5,6		5,1	17,44	0,74	0,14	0,09	0,00	0,08	18,50	98,8
	Mini	17,8	1,5	10	0	4,8		4,8	10,05	0,67	0,13	0,00	0,00	0,04	11,36	97,4
	Maxi	29,0	2,1	14	0	6,1		6,0	23,05	0,84	0,18	0,23	0,00	0,11	23,96	99,8
20-40	Moy	13,9	1,4	10	13	4,5	0,0	5,2	19,53	0,51	0,10	0,17	0,00	0,03	20,35	98,0
	Mini	10,7	1,1	9	0	4,4	0,0	4,5	7,88	0,44	0,10	0,00	0,00	0,00	9,61	90,2
	Maxi	17,2	1,6	11	34	4,8	0,0	7,2	24,78	0,67	0,12	0,83	0,00	0,07	25,33	100,0

Teneurs en éléments et pH



(1) ECEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)_{éch}
 (2) S/T : (Ca+Mg+K)_{éch} / ECEC (%)

Placette SP 11

Couche	Type	Nécro-masse	Corg	N	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
		(t/ha)			Eléments totaux (kg/ha)			Eléments échangeables (kg/ha)						
LF(H)	Moy	5,1	2,3	0,0	64,4	7,0	14,4							
	Mini	4,4	2,0	0,0	40,4	3,7	6,7							
	Maxi	6,1	2,5	0,1	89,0	9,6	20,3							

Couche	Type	Terre fine	Corg	N	P Dyer	P J-H	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	Somme cat. éch.
		(t/ha)			(kg P / ha)			Eléments échangeables (kg/ha)					
0-10	Moy	995	40,3	2,7	7,5		3 889,9	118,2	76,4	0,0	0,0	25,9	206,7
	Mini	950	33,2	2,4	6,3		2 954,8	109,7	63,9	0,0	0,0	18,8	162,0
	Maxi	1 047	47,6	3,1	9,1		4 769,8	132,0	105,6	0,0	0,0	30,6	250,1
10-20	Moy	1 104	22,8	2,0	6,2		3 748,5	100,0	62,8	9,6	0,0	25,0	198,9
	Mini	917	18,2	1,8	5,4		2 518,3	80,9	49,5	0,0	0,0	10,8	142,1
	Maxi	1 250	30,0	2,2	7,6		4 469,9	127,0	89,5	24,3	0,0	37,3	233,5
20-40	Moy	2 608	36,3	3,6	11,4	0,0	0 275,8	162,2	107,0	37,8	0,0	17,3	533,9
	Mini	2 286	27,2	2,8	10,8	0,0	0 012,3	125,8	84,9	0,0	0,0	0,0	244,0
	Maxi	3 180	49,0	4,9	12,3	0,0	5 791,6	205,3	139,3	189,0	0,0	47,5	805,4

Profondeur observée dans les fosses (cm) : 130 ; 110

Régime hydrique. Position vis à vis du drainage : versant fort. Drainage : engorgement temporaire.

Granulométrie. Texture : argile limoneuse (AL). Argiles : 33-45%, limons : 48-54%, sables : 2-19%.

Eléments lithiques. Charge maximale de 25 à 50%, constituée de pierres (F1) ou de blocs (F2) ; profondeur minimale d'apparition : 40 cm. Dalle ou roche massive à 75/110 cm (F1) ou 110 cm (F2).

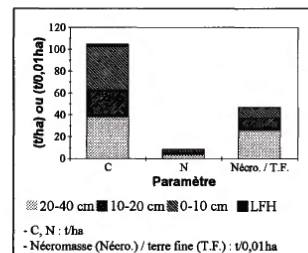
Compacité. F1 : niveau très compact à partir de 3 cm, associé à une structure continue à partir de 40 cm (horizon C). F2 non décrite pour ces paramètres.

Carbonates. Grappes : carbonates détectés dans la couche 20-40 cm. Fosses - F1 : effervescence localisée dans les éléments grossiers dès 3 cm ; F2 : effervescence localisée dans les éléments grossiers dès la surface, effervescence brutale dans la terre fine à partir de 40 cm.

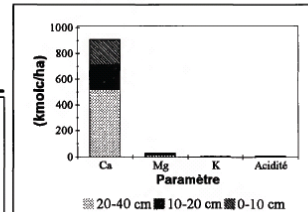
Couches holorganiques. Position des stocks moyens par rapport à des percentiles caractéristiques - nécromasse : <0,1 ; C, N : <0,1 ; Ca : 0,1-0,25 ; Mg, K : <0,1.

Couches minérales. Taux de saturation moyen en bases proche de 100% ; ECEC en moyenne dominée par Ca ; taux de saturation moyen en Ca proche de 94% ; ECEC moyenne supérieure aux percentiles 0,9 (0-10 et 20-40 cm) ou proche du percentile 0,9 (10-20 cm) ; 10< C/N moyen <15. Position des stocks moyens (0-40 cm) par rapport à des percentiles caractéristiques - terre fine : 0,5-0,75 ; C : 0,5-0,75 ; N : 0,75-0,9 ; Ca : >0,9 ; Mg, K : 0,75-0,9 ; Σcations : >0,9.

Stocks en éléments



- C, N : t/ha
 - Nécromasse (Nécro.) / terre fine (T.F.) : t/0,01ha



I.6 SP 57

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

Placette SP 57

Forêt domaniale d'Abreschviller, série 1, parcelle 206. Commune d'Abreschviller (Moselle).

Date du relevé : 24 septembre 1994.

Situation topographique générale : Versant, valeur moyenne de la pente : 16 %, exposition nord-ouest. Altitude 400 m.

Géologie : Grès vosgien du Buntsandstein moyen (Trias).

Influence humaine ou animale : néant.

Conditions climatiques précédant la description : Pluie faible après un temps ensoleillé.

Peuplement forestier : Futaie régulière de sapin pectiné avec épicéa commun et hêtre.

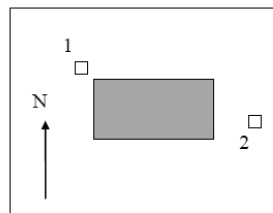
Rattachement à une typologie des stations :

Titre de l'ouvrage : Catalogue des stations forestières des Hautes Vosges gréseuses alsaciennes (Oberti, 1990).

Type de station : Hêtraie sapinière mésoacidiphile à luzule blanche et fétuque des bois (type B21540) ou Hêtraie sapinière acidiphile à luzule blanchâtre (type B21440).

Rattachement phytosociologique : *Luzulo luzuloides - Fagenion sylvaticae* (Lohmeyer in Tüxen, 1954) Oberdorfer (1957).

Localisation :



Commentaires :

Sols développés dans des formations sableuses peu caillouteuses issues de l'altération des grès.

Ils se caractérisent par une faible différenciation entre les horizons et un humus de forme oligomull.

L'enracinement est abondant dans la partie supérieure des solums, diminue dans les horizons compacts et se trouve très limité au niveau des horizons de grès altéré (entre 1 m et 1,20 m de profondeur).

La RUM est d'environ 65 mm pour 1 m d'épaisseur, réserve faible mais correcte comparée au déficit de pluviométrie moyen (40 mm à Badonviller).

Les teneurs en calcium échangeable sont moyennes, mais très faibles en magnésium et potassium. Celles en phosphore sont moyennes.

Le complexe absorbant est désaturé.

La minéralisation de l'azote est faible (C/N = 18 et 22).

Résultats analytiques :

Moyennes des analyses sur grappes

	C (1) ‰	N (1) ‰	C/N	pH eau	pH CaCl ₂	Acidité d'échange (2)				Bases échangeables (2)			CEC (2)	S (2)	Taux de saturation %	P ₂ O ₅ Dyer ‰
						H ⁺	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	acidité totale	Ca	Mg	K				
OL+OF	406,3	14,3	28													
0-10	22,5	1,2	18	4,2	3,5	0,58	2,05	0,33	2,96	0,42	0,07	0,07	3,52	0,56	15,9	0,091
10-20	13,1	0,6	22	4,4	3,9	0,35	1,77	0,09	2,21	0,21	0,03	0,03	2,48	0,27	10,9	0,061
20-40	8,2	0,4	21	4,7	4,3	0,18	0,96	0,05	1,19	0,16	0,01	0,02	1,38	0,19	13,8	0,042

(1) C et N total sur échantillons OL+OF, OH et 0-10 cm, C et N organique sur échantillons 10-20 et 20-40 cm.

(2) en Cmol de charges / kg de terre fine

Analyses effectuées sur la fosse n° 2

Horizon	Prof. prélèvement	Granulométrie %					pH eau	Al libre ‰ Tamm	Fer libre ‰ Tamm
		A	LF	LG	SF	SG			
A	0-7 cm	6,0	5,5	3,4	16,1	69,0	4,0	0,80	0,091
S1	40-60 cm	5,2	6,8	4,7	21,6	61,7	4,6	2,00	0,125
C	120-140 cm	11,1	3,1	4,3	45,2	36,3	4,4	1,20	0,047

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 57

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 1
Géologie : Substrat observé dans la fosse : grès vosgien. Matériau parental : Altérite sableuse de grès.

Situation topographique locale : Tiers supérieure du versant. Longueur approximative du versant : 1250 m.

Valeur de la pente : 40 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : haut de versant court.

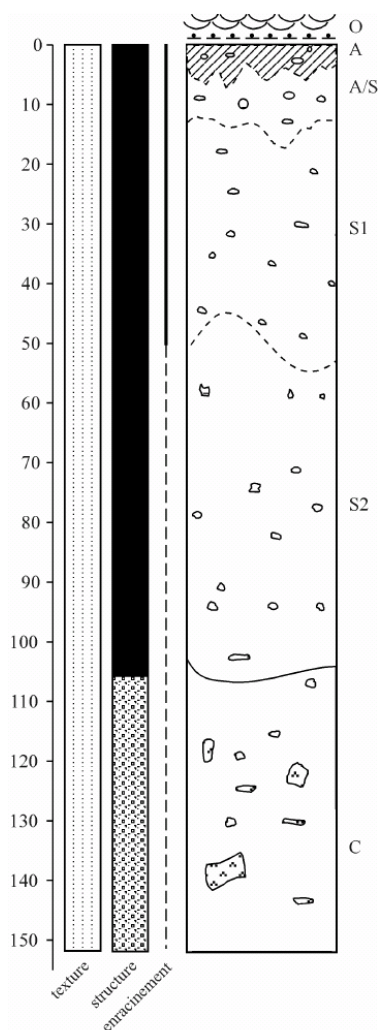
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun acide.

Selon le Référentiel Pédologique : ALOCRISOL TYPIQUE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Cambisol dystrique.

Forme d'humus : Oligomull.

Description des horizons

Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF continu.

Horizon A (0-5/8 cm) Horizon humifère brun foncé (7,5 YR 3/2) - texture sableuse - structure continue à sous-structure granulaire nette, agrégats de 1 mm - frais - meuble - poreux - très faible charge en cailloux et graviers de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - transition ondulée, graduelle.

Horizon A/S (5/8-13/15 cm) Brun rouge foncé (5 YR 3/3) - texture sableuse - structure continue à sous-structure granulaire peu nette, agrégats de 1 mm - frais - meuble - poreux - très faible charge en cailloux et graviers de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - transition ondulée, graduelle.

Horizon S1 (13/15-45/55 cm) Ocre-rouge (5 YR 4/6) - texture sableuse - structure continue à sous-structure polyédrique anguleuse peu nette, agrégats de 10 mm - frais - meuble - poreux - très faible charge en cailloux et graviers de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, moyennes et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, diffuse.

Horizon S2 (45/55-105 cm) Ocre-rouge (5 YR 4/6) - texture sableuse - structure continue à sous-structure polyédrique anguleuse peu nette, agrégats de 10 mm - frais - peu compact - peu poreux - très faible charge en cailloux et graviers de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - faible densité de racines très fines, moyennes et fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, nette.

Horizon C (105- >150 cm) Rouge (2,5 YR 4/6) - texture sableuse - structure particulière très nette, à continue - frais - peu compact - peu poreux - très faible charge en pierres, cailloux, blocs et graviers de grès, de forme parallélépipédique et irrégulière, disposition quelconque - très faible densité de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines pourries.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 57

Descriptions pédologiques détaillées
profil n° 2

Géologie : Substrat observé dans la fosse : grès vosgien. 20 % de blocs de grès en surface du sol. Matériau parental : Altérite sableuse de grès.

Situation topographique locale : Tiers supérieur de versant. Longueur approximative du versant : 100 m.
Valeur de la pente : 26 %, exposition nord-ouest.

Régime hydrique : Profil drainé. Position vis à vis du drainage : rebord de plateau.

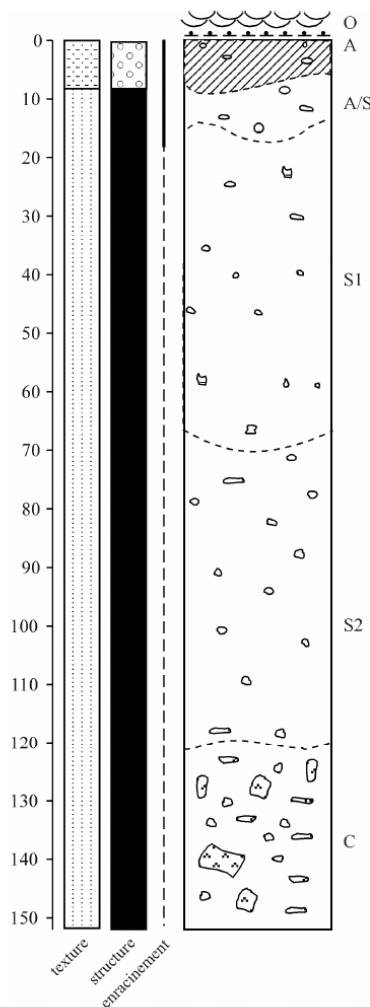
Type de sol :

Selon Duchaufour : Sol brun acide.

Selon le Référentiel Pédologique : ALOCRISOL TYPIQUE.

Selon la légende de la carte F.A.O. : Cambisol dystrique.

Forme d'humus : Oligomull.

Description des horizons


Horizon O Horizon OL continu ; horizon OF discontinu.

Horizon A (0-7/9 cm) Horizon humifère brun-rouge foncé (5 YR 3/2) - texture sablo-limoneuse - structure granulaire nette, agrégats de 1 mm à sous-structure particulière - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers et cailloux de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - transition ondulée, graduelle.

Horizon A/S (7/9-16/18 cm) Brun foncé (7,5 YR 3/3) - présence de matière organique - texture sableuse - structure continue à sous-structure granulaire à particulière - frais - meuble - poreux - très faible charge en graviers et cailloux de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - densité moyenne de racines très fines, moyennes, fines et grosses, disposition générale diverse, répartition homogène - transition ondulée, diffuse.

Horizon S1 (16/18-68/70 cm) Ocre-rouge (5 YR 4/6) - texture sableuse - structure continue à sous-structure particulière peu nette - frais - peu compact - poreux - très faible charge en graviers et cailloux de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - faible densité de racines fines, très fines, moyennes et grosses, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, diffuse.

Horizon S2 (68/70-120 cm) Ocre-rouge (5 YR 5/6) - texture sableuse - structure continue à sous-structure polyédrique anguleuse peu nette, agrégats de 10 à 20 mm - frais - compact - peu poreux - très faible charge en graviers et cailloux de quartz, de forme arrondie (galets), disposition quelconque - très faible densité de racines fines et très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées - transition ondulée, diffuse.

Horizon C (120- >150 cm) Grès altéré rouge (2,5 YR 4/6) - texture sableuse - structure continue à sous-structure polyédrique anguleuse nette, agrégats de 10 mm et de 20 à 40 mm - frais - compact - peu poreux - charge moyenne en pierres et blocs de Grès, de forme parallélépipédique, disposition quelconque - très faible densité de racines fines et très fines, disposition générale diverse, répartition homogène - présence de racines décomposées.

RENECOFOR

Caractéristiques pédologiques : observations 1994/1995

SP 57

Description détaillée des formes d'humus

Placeau n°1

Date de la description : 21 octobre 1994.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Abies alba*, *Picea abies*, *Fagus sylvatica*.

Couverture herbacée : 20 %

Couverture de mousse : 40 %

Humus de forme oligomull.

Horizon OLn

100 % de recouvrement. Nature de la litière : 30 % de feuilles de hêtre, 70 % d'aiguilles de sapin.

Aspect de la litière : 100 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées.

Horizon OLv

100 % de recouvrement. Epaisseur représentative 4 mm (minimum 4 mm, maximum 5 mm).

Nature de la litière : 30 % de feuilles de hêtre, 70 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments partiellement agglomérés. 90 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne comprise entre la moitié et le quart de la feuille ou de l'aiguille. 10 % de feuilles squelettisées. 20 % de feuilles ou d'aiguilles brunies. 80 % de feuilles ou d'aiguilles décolorées. Présence de rares filaments mycéliens fins horizontaux de couleur gris/blanc.

Horizon OF

60 % de recouvrement. Epaisseur très réduite (maximum 2 mm). Aspect de la litière : 95 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de la feuille ou de l'aiguille. 5 % de feuilles squelettisées. 95 % des aiguilles brunies. 95 % des feuilles décolorées. 20 % de matière organique fine. Présence de rares filaments mycéliens fins horizontaux de couleur gris/blanc. Présence de racines moyennement nombreuses. Horizon comportant de très nombreuses bases de mousse.

Horizon A

Epaisseur représentative 6 mm (minimum 5 mm, maximum 8 mm). Gris très foncé (7,5 YR 3/2).

Structure massive à granulaire peu nette, agrégats de taille moyenne 1 mm.

Placeau n°2

Date de la description : 21 octobre 1994.

Essences dominantes au-dessus du placeau : *Abies alba*, *Fagus sylvatica*.

Couverture herbacée : 30 %

Couverture de mousse : 90 %

Humus de forme oligomull (tendance locale au moder)

Horizon OLn

10 % de recouvrement, horizon pris dans les mousses. Nature de la litière : 20 % de feuilles de hêtre, 80 % d'aiguilles de sapin.

Aspect de la litière : 100 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées, absence de squelettisation.

Horizon OLv

90 % de recouvrement. Epaisseur très réduite (maximum 2 mm). Nature de la litière : 5 % de feuilles de hêtre, 95 % d'aiguilles de sapin. Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 100 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne supérieure à la moitié de la feuille ou de l'aiguille. 100 % d'aiguilles brunies, 40 % de feuilles décolorées. Présence de racines moyennement nombreuses. Horizon comportant de très nombreuses bases de mousse.

Horizon OF

50 % de recouvrement. Epaisseur très réduite (maximum 2 mm). Aspect de la litière : Litière constituée d'éléments bien séparés les uns des autres. 60 % de feuilles ou d'aiguilles fragmentées, éléments de taille moyenne inférieure au quart de la feuille ou de l'aiguille. 40 % de feuilles squelettisées. 80 % de feuilles ou d'aiguilles brunies. 20 % de feuilles ou d'aiguilles décolorées. très peu de matière organique fine. Présence de rares filaments mycéliens fins horizontaux de couleur gris/blanc. Présence de racines moyennement nombreuses. Horizon comportant quelques bases de mousse.

Horizon OH

10 % de recouvrement. Epaisseur très réduite (maximum 1 mm). Brun foncé (7,5 YR 3/3). Horizon frais.

Structure granulaire. 20 % de grains de sable. Présence de très nombreuses racines. Transition assez nette.

Horizon A

Epaisseur représentative 7 mm (minimum 7 mm, maximum 9 mm).

Brun-rouge foncé (5 YR 3/2). Structure massive à granulaire peu nette, agrégats de taille moyenne 1 mm.

RENECOFOR

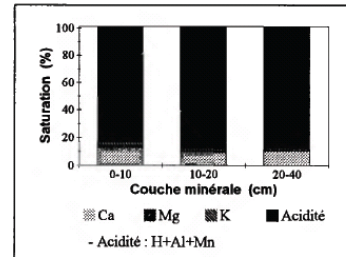
CHIMIE DES SOLS : campagne d'échantillonnage 1993-1995

Placette SP 57

Forêt : D. d'Abreschviller Série : 1 Commune : Abreschviller Département : Moselle	Altitude (m) : 400 Topographie générale : versant Topographie locale : versant 1/3 supérieur Pente moyenne (%) : 16 Pente locale (%) : 40 ; 26	Exposition du versant : NO Essence principale de l'étage dominant Nom : Sapin pectiné Surface terrière en 1995 (m ² /ha) : 26,8 Age (min/moy/max) à 1,3 m en 1994 (ans) : 46 / 54 / 60 (n = 30) Hauteur moyenne des 36 arbres échantillons en 1995 (m) : 27,5 Essence(s) secondaire(s) (G >= 0,05*Gtot) Essence : Epicéa commun Surface terrière (m ² /ha) : 10,3
Prélèvement des grappes : du 23/08/94 au 25/08/94 inclus. Perturbations : aucune		
Humus : Oligomull Sols : - Duchaufour : Sol brun acide - Référentiel pédologique : ALOCRISOL TYPIQUE - FAO : Cambisol dystrique Matériau(x) : Altérite sableuse de grès		

Couche	Type	Corg	N	C/N	Ca	Mg	K	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)
		(g/kg)			Eléments totaux (cmole/kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)								(%)
LF(H)	Moy	406,3	14,3	28	18,9	3,4	9,2									
	Mini	307,2	11,4	27	14,5	2,3	4,4									
	Maxi	468,8	15,8	32	22,5	4,2	14,3									

Couche	Type	Corg	N	C/N	CaCO3	P Dyer	P J-H	pH CaCl2	Ca	Mg	K	Al	H	Mn	ECEC (1)	S/T (2)	
(cm)		(g/kg)			(g/kg)	(mg P / kg)			Eléments échangeables (cmole/kg)								(%)
0-10	Moy	22,5	1,2	18	0	39,5		3,5	0,42	0,07	0,07	2,05	0,58	0,33	3,51	16,3	
	Mini	16,2	1,1	15	0	12,7		3,3	0,18	0,04	0,05	0,73	0,26	0,09	2,80	7,7	
	Maxi	28,4	1,4	21	0	99,1		4,2	1,23	0,15	0,08	2,75	0,77	0,87	3,91	43,5	
10-20	Moy	13,1	0,6	22	0	26,7		3,9	0,21	0,03	0,03	1,77	0,35	0,09	2,48	11,8	
	Mini	9,9	0,5	20	0	8,7		3,6	0,00	0,02	0,03	0,82	0,23	0,06	2,12	1,8	
	Maxi	16,1	0,7	24	0	48,0		4,3	0,99	0,07	0,04	2,33	0,51	0,12	2,95	48,0	
20-40	Moy	8,2	0,4	21	0	18,4		4,3	0,16	0,01	0,02	0,96	0,18	0,05	1,38	12,1	
	Mini	7,8	0,4	17	0	8,3		4,2	0,00	0,00	0,02	0,54	0,12	0,03	1,20	1,2	
	Maxi	9,2	0,5	25	0	25,3		4,5	0,80	0,03	0,02	1,19	0,25	0,06	1,57	54,1	

Teneurs en éléments
et pH

(1) ECEC : (Ca+Mg+K+Al+H+Mn)_{sch}
(2) S/T : (Ca+Mg+K)_{sch} / ECEC (%)

II. Annexe II : Analyses de sol par horizons pour les deux fosses de chaque site.

Placette	Fosse	Horizon	Min	Max	Argile ($< 2 \mu\text{m}$) g/kg	Limons fins (2/20 μm) g/kg	Limons grossiers (20/50 μm) g/kg	Sables fins (50/200 μm) g/kg	Sables grossiers (200/2000 μm) g/kg	Carbone (C) organique g/kg	Azote (N) total g/kg	C/N	Matière organique g/kg	PH EAU SOL	PH KCL 0.1N
EPC 08	1	A	0	-3	296	458	168	33	45	226	11,6	19,4	390	3,94	3,1
	1	BPh	-3	-9	224	435	230	41	70	43,5	2,58	16,9	75,3	3,93	3,21
	1	BP	-9	-15	228	407	220	44	101	26,2	1,7	15,5	45,4	4,14	3,71
	1	BPs	-15	-40	160	470	209	38	123	19,8	1,5	13,2	34,3	4,39	4,3
	1	B/C	-40	-90	-	-	-	-	-	6,72	1,08	6,24	11,6	4,58	4,53
	1	C	-90	-140	-	-	-	-	-	2,71	1,1	2,47	4,69	4,82	4,42
	2	A	0	-2	-	-	-	-	-	154	8,56	18	267	3,86	3,02
	2	BPh1	-2	-8	205	448	247	47	53	22,8	1,8	12,6	39,4	4,16	3,72
	2	BPh2	-8	-20	195	460	250	51	44	35,9	2,65	13,6	62,1	4,07	3,54
	2	BPs	-20	-50	237	356	243	39	125	10,5	1,25	8,42	18,2	4,36	4,09
	2	B/C	-50	-70	184	391	225	47	153	7,78	1,01	7,69	13,5	4,4	4,19
EPC 63	2	IICg	-70	-110	149	335	296	73	147	2,74	0,639	4,28	4,73	4,66	4,27
	1	A	0	-8	221	347	112	98	222	139	8,67	16	240	4,61	4,45
	1	A/S	-8	-22	209	356	138	93	204	129	8,24	15,7	224	4,66	4,52
	1	S	-22	-40	54	211	165	168	402	72,9	5,59	13	126	5,19	5,18
	1	C	-40	-100	31	177	127	97	568	23	1,64	14,1	39,8	6,02	5,7
	2	A	0	-8	316	325	116	85	158	180	10	17,9	311	4,63	4,18
	2	A/S	-8	-25	116	382	158	112	232	77,7	6,06	12,8	134	5,04	4,91
	2	S	-25	-50	119	342	192	146	201	68	5,21	13	118	5,67	5,33
EPC 87	2	C	-50	-110	40	106	43	47	764	5,21	0,332	15,7	9,02	6,35	5,72
	2	IIC	-110	-120	42	68	25	21	844	2,95	0,2	15,4	5,1	6,53	5,61
	1	Ah	0	-10	194	172	52	101	481	95,5	5,36	17,8	165	4,46	3,52
	1	BPh	-10	-40	182	93	49	78	598	35,5	2,18	16,3	61,4	4,47	4,09
	1	BPs	-40	-70	70	195	61	74	600	21,1	1,31	16,1	36,4	4,88	4,53
	1	C1	-70	-100	101	193	65	117	524	3,71	0,295	12,6	6,42	4,65	4,62
	1	C2	-100	-145	21	91	41	66	781	2,89	0,225	12,9	5	4,7	4,67
	2	Ah	0	-15	122	101	40	99	638	53,5	3,25	16,5	92,5	4,45	4,08
	2	BPh	-15	-40	90	132	30	73	675	39,9	2,39	16,7	69	4,58	4,37
	2	BPs	-40	-70	56	143	47	66	688	14	0,859	16,3	24,3	4,69	4,62
	2	C	-70	-100	-	-	-	-	-	4,15	0,334	12,4	7,18	4,74	4,58

			CEC cobaltihexamine	S/T	Calcium (Ca)	Magnésium (Mg)	Sodium (Na)	Potassium (K)	Fer (Fe)	Manganèse (Mn)
Placette	Fosse	Horizon	cmol+/kg	%	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg
EPC 08	1	A	14,4	22,67%	1,78	0,713	0,148	0,624	0,0944	0,0612
	1	BPh	7,47	5,44%	0,156	0,0973	0,0324	0,121	0,279	<0.005
	1	BP	6,88	3,48%	0,117	0,0477	0,0248	0,0496	0,0272	<0.005
	1	BPs	2,97	7,77%	0,131	0,0324	0,0204	0,047	0,0169	<0.005
	1	B/C	1,65	10,27%	0,0873	0,0145	0,024	0,0436	0,0167	<0.005
	1	C	1,82	11,37%	0,136	0,013	0,0128	0,0452	0,0152	<0.005
	2	A	10,1	16,99%	0,748	0,399	0,0793	0,49	0,214	0,0783
	2	BPh1	4,33	4,67%	0,0916	0,0326	0,0218	0,0562	0,014	0,0369
	2	BPh2	5,27	6,25%	0,118	0,0725	0,0359	0,103	0,0564	0,0621
	2	BPs	3,18	5,30%	0,0724	0,023	0,0159	0,0572	0,0134	0,0176
	2	B/C	3,46	5,10%	0,0765	0,0237	0,019	0,0574	0,0162	0,0069
	2	IICg	3,15	11,46%	0,273	0,018	0,0134	0,0565	0,0053	<0.005
EPC 63	1	A	6,07	12,10%	0,486	0,106	0,0457	0,097	0,0247	0,0443
	1	A/S	5,75	13,20%	0,503	0,113	0,0402	0,103	0,0251	0,0585
	1	S	4,9	32,14%	1,42	0,0862	0,0304	0,0382	0,0143	0,0247
	1	C	5,66	40,72%	1,81	0,434	0,0329	0,028	0,0135	0,0101
	2	A	9,99	18,05%	0,944	0,556	0,112	0,191	0,0441	0,0789
	2	A/S	4,32	19,50%	0,582	0,143	0,0527	0,0645	0,0127	0,0346
	2	S	6,36	49,37%	2,35	0,65	0,0625	0,0773	0,012	0,0232
	2	C	3,47	57,93%	1,48	0,353	0,0733	0,104	0,0212	<0.005
EPC 87	2	IIC	2,86	67,12%	1,39	0,302	0,0817	0,146	0,0303	<0.005
	1	Ah	10,4	10,46%	0,571	0,257	0,0744	0,185	0,0768	0,022
	1	BPh	4,13	6,59%	0,101	0,0689	0,044	0,0584	0,0119	<0.005
	1	BPs	1,98	8,67%	0,0948	0,0246	0,0312	0,0211	0,0132	<0.005
	1	C1	1,03	15,08%	0,096	0,0198	0,0136	0,0259	0,0171	<0.005
	1	C2	1,08		0,0443	0,0117	0,0183	<0.02	0,0135	<0.005
	2	Ah	4,29	6,57%	0,097	0,0839	0,0446	0,0564	0,0117	<0.005
	2	BPh	2,67	6,73%	0,0649	0,045	0,0387	0,0311	0,0094	<0.005
	2	BPs	1,52		0,0532	0,0165	0,0231	<0.02	0,0142	<0.005
	2	C	1,59	7,62%	0,0577	0,019	0,0245	0,02	0,0257	<0.005

Placette			Aluminium (Al)	Aluminium (Al) tamm en obscurite	Fer (Fe) tamm en obscurite	Aluminium (Al)	Calcium (Ca)	Fer (Fe)	Potassium (K)	Magnésium (Mg)	Manganèse (Mn)	Sodium (Na)
	Fosse	Horizon	cmol+/kg	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	mg/kg	g/100g
EPC 08	1	A	5,9	0,312	0,319	3,72	0,212	1,63	1,13	0,148	171	0,316
	1	BPh	6,21	0,189	0,822	6,03	0,131	2,59	2,04	0,133	123	0,404
	1	BP	5,2	0,281	0,743	6,87	0,102	3	2,25	0,153	148	0,437
	1	BPs	2,76	0,496	0,877	7,39	0,107	3,21	2,34	0,186	170	0,47
	1	B/C	1,28	0,507	0,285	9,61	0,109	3,3	3,01	0,298	165	0,559
	1	C	1,28	0,348	0,183	10,4	0,0766	4,1	3,56	0,231	82,8	0,567
	2	A	4,64	0,135	0,415	4,14	0,0927	1,39	1,38	0,0969	142	0,29
	2	BPh1	3,7	0,215	0,462	6,25	0,0985	1,79	2,08	0,129	349	0,412
	2	BPh2	5,19	0,232	0,676	5,92	0,0956	2,05	1,96	0,123	326	0,384
	2	BPs	2,63	0,308	0,855	7,26	0,105	2,83	2,4	0,186	478	0,456
	2	B/C	2,96	0,329	0,704	7,68	0,121	2,99	2,44	0,27	209	0,48
	2	IICg	2,66	0,276	0,335	7,95	0,143	3,05	2,64	0,286	139	0,498
EPC 63	1	A	3,6	2,74	1,37	6,66	1,34	4,82	0,868	0,751	1330	1,15
	1	A/S	3,39	2,77	1,41	7,25	1,36	4,99	0,897	0,792	1520	1,19
	1	S	0,32	3,53	1,84	8,74	1,58	5,97	1,04	0,91	1650	1,44
	1	C	0,0892	3,09	1,81	9,45	2,14	5,4	1,61	1,37	1550	2,04
	2	A	7,48	2,1	1,13	5,77	1,03	3,95	0,851	0,507	1030	1,15
	2	A/S	0,772	3,34	1,7	8,23	1,43	5,46	1,21	0,746	1710	1,62
	2	S	0,174	3,8	2,06	8,65	1,54	5,72	1,16	0,905	1770	1,58
	2	C	0,146	2,41	2,98	9,09	4,86	8,18	0,867	3,07	1500	1,77
	2	IIC	0,179	2,01	2,98	9,08	5,07	8,31	0,926	3,21	1500	1,8
EPC 87	1	Ah	8,01	0,369	0,411	5,66	0,155	1,1	3,02	0,112	72,8	1,19
	1	BPh	4,16	0,399	0,41	5,79	0,155	1,05	3,21	0,115	104	1,21
	1	BPs	1,35	0,791	0,424	7,46	0,134	1,5	3,42	0,186	161	1,42
	1	C1	0,65	0,427	0,136	6,97	0,135	1,22	3,57	0,22	142	1,51
	1	C2	0,625	0,614	0,061	8,49	0,1	0,883	4,09	0,158	106	1,2
	2	Ah	4,24	0,514	0,417	6,08	0,113	1,14	3,1	0,124	138	1,35
	2	BPh	2,36	0,732	0,479	6,47	0,112	1,27	2,79	0,157	188	1,24
	2	BPs	0,867	0,801	0,351	7,51	0,143	1,45	3,43	0,206	154	1,56
	2	C	0,819	0,65	0,192	7,56	0,161	1,38	3,44	0,25	146	1,48

			Scandium (Sc)	Césium (Cs)	Chrome (Cr)	Cuivre (Cu)	Nickel (Ni)	Zinc (Zn)	Cobalt (Co)	Plomb (Pb)	Cadmium (Cd)	Thallium (Tl)	Molybdène (Mo)	Antimoine (Sb)	Etain (Sn)	Silicium (Si)	Titane (Ti)
Placette	Fosse	Horizon	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/100g	g/100g
EPC 08	1	A	6,81	3,34	40,7	22,4	10,1	67,9	3,57	156	0,546	0,695	2,76	5,15	9,54	16,9	0,376
	1	BPh	10,6	6,2	63,6	22	3,88	26,1	1,52	58,8	0,3	0,884	2,38	1,97	2,9	30,6	0,614
	1	BP	11,5	6,37	69,7	22	4,86	29,8	1,87	34,7	0,278	0,877	2,94	1,66	2,51	30,6	0,607
	1	BPs	11,8	6,19	74,6	20,9	7,31	39,5	2,31	29,5	0,193	0,857	2,79	1,58	2,31	30,6	0,605
	1	B/C	15,5	8,06	92,6	32	15,4	57,5	3,91	29,1	0,078	0,997	3,34	1,94	2,59	29	0,623
	1	C	19,2	10,3	110	36,7	11,3	45,4	2,51	38	0,057	1,18	5,62	1,92	2,91	27	0,681
	2	A	7,12	3,86	40,7	18,5	7,04	45	1,92	122	0,206	0,739	2,38	3,27	6,71	23,7	0,446
	2	BPh1	10,3	5,14	55,7	11,5	3,96	26,4	2,03	28,8	0,15	0,798	1,9	1,33	2,21	32,9	0,62
	2	BPh2	9,78	5,08	56	18,4	4,31	29,1	2,08	57,8	0,179	0,832	1,93	1,78	2,47	32,3	0,607
	2	BPs	11,8	5,63	72,6	16,5	6,83	35,9	4,72	25	0,039	0,848	2,53	1,51	2,32	32	0,623
	2	B/C	11,7	5,36	76,9	23,7	12,5	40,5	3,62	21,3	0,048	0,796	2,55	1,89	2,24	31,1	0,58
	2	IICg	13,6	6	83,8	32,6	14,9	37,8	4,17	20,4	0,039	0,829	2,55	2,19	2,39	31,1	0,567
EPC 63	1	A	7,92	3,14	53,7	17,5	20,8	119	17,3	51,6	0,475	0,352	1,89	1,94	3,11	14,8	0,821
	1	A/S	8,13	2,99	55,1	24,2	21,4	122	17,8	80,5	0,561	0,405	1,88	2,47	3,64	15,2	0,789
	1	S	9,67	3,79	66,4	14,1	23,9	135	20,5	27,3	0,346	0,266	1,72	0,876	2,97	17,1	0,943
	1	C	10,7	3,75	56,2	17,8	26,2	131	18,5	14,2	0,172	0,279	1,5	0,455	2,85	21,6	0,833
	2	A	5,74	2,52	41,5	13,1	16,4	104	13,5	67,6	0,439	0,298	1,96	1,95	3,24	13	0,62
	2	A/S	8,24	3,79	54,5	12,7	20,7	135	18,4	22,8	0,393	0,246	1,82	0,646	2,73	17,4	0,906
	2	S	8,98	3,29	57,6	12,2	22,9	135	19,8	18,3	0,303	0,218	1,49	0,549	2,89	16,6	0,889
	2	C	17,3	2,46	102	26,3	45,8	108	31,4	7,6	0,192	0,241	1,04	0,439	2,06	20,6	1,33
EPC 87	2	IIC	17,9	2,28	104	34	45,8	112	32	7,62	0,157	0,224	1,1	0,445	2,01	21	1,31
	1	Ah	2,24	16,4	11,2	5,92	4,02	36,4	1,18	41	0,061	1,55	0,371	0,567	12,7	25,5	0,144
	1	BPh	2,18	16,8	13,8	5,92	4,89	38,2	1,1	27	0,08	1,6	0,287	0,288	13,1	30,4	0,154
	1	BPs	2,9	17,8	15,7	3,22	6,25	68,7	2,57	26	0,064	1,77	0,323	0,313	14,4	30,1	0,178
	1	C1	2,88	17,3	14,4	3,66	7,59	64,5	3,64	24,9	<0.02	1,76	0,23	0,262	14,6	32,5	0,149
	1	C2	2,41	21	5,96	4,62	4,12	63,7	3,17	28	<0.02	2,38	0,11	0,241	19,6	30	0,0923
	2	Ah	2,36	17,5	11,2	10,9	3,68	45,9	1,45	29,4	0,105	0,816	0,278	0,312	13,9	25,7	0,179
	2	BPh	2,46	17,2	13,9	5,13	4,76	59,2	1,95	26,4	0,054	1,59	0,33	0,348	14,5	22	0,139
	2	BPs	2,86	18,3	16,5	4,72	7,78	73	3,12	26,9	<0.02	1,73	0,331	0,314	14,3	28,7	0,159
	2	C	3,18	17	19	5,8	10,6	77	4,3	26,7	<0.02	1,74	0,294	0,335	14,1	31	0,176

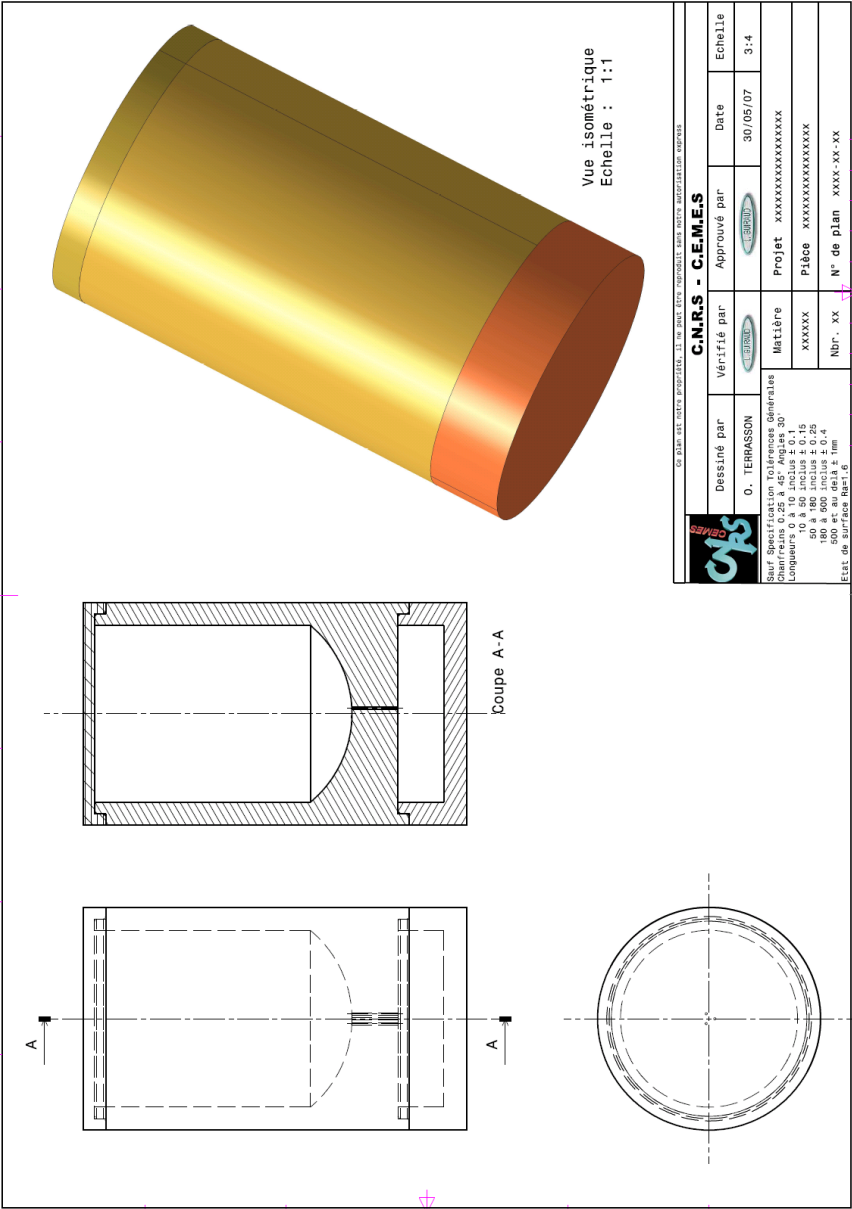
Placette					Argile ($< 2 \mu\text{m}$)	Limons fins (2/20 μm)	Limons grossiers (20/50 μm)	Sables fins (50/200 μm)	Sables grossiers (200/2000 μm)	Carbone (C) organique	Azote (N) total	C/N	Matière organique	PH EAU SOL	PH KCL 0.1N
	Fosse	Horizon	Min	Max	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	-	g/kg	-	-
HET 64	1	A 11	0	-2	425	385	111	42	37	31,7	2,56	12,4	54,9	5,18	4,26
	1	A12	-2	-12	405	396	116	42	41	22,6	1,93	11,7	39	5,01	3,95
	1	S	-12	-30	413	414	110	34	29	9,22	1,03	8,92	15,9	4,88	3,9
	1	C	-30	-50	454	340	106	34	66	4,88	0,82	5,94	8,43	4,97	3,97
	1	Rci	-50	-100	-	-	-	-	-	3,98	0,806	4,94	6,89	5,22	4,04
	1	Rca	-100	-120	403	208	128	134	127	2,16	0,595	3,64	3,74	5,35	4,16
	2	A	0	-5	370	407	151	60	12	23,3	1,84	12,7	40,2	6,11	5,38
	2	S	-5	-45	384	390	141	52	33	9,11	0,874	10,4	15,8	5,29	4,1
	2	C1	-45	-90	451	313	114	80	42	6,29	0,825	7,62	10,9	6,53	5,49
	2	C2	-90	-110	509	244	90	77	80	3,73	0,736	5,08	6,46	7,35	6,46
SP 11	1	Aci	0	-8	343	485	144	24	4	47,4	2,69	17,6	82	6,61	6,07
	1	Sci - g	-8	-50	405	432	128	26	9	12,2	1,17	10,4	21,1	7,94	7,17
	1	Cci - g	-50	-80	412	368	124	38	58	8,24	1,18	6,96	14,3	8,33	7,64
	1	Rca	-80	-100	-	-	-	-	-	9,73	1,21	8,03	16,8	8,15	7,42
	2	Aci	0	-8	432	433	100	17	8	50,9	3,31	15,4	88,1	6,66	6,15
	2	Sci - g	-8	-40	449	423	111	14	3	15,9	1,51	10,5	27,4	7,88	7
	2	Cci - g	-40	-110	335	347	132	37	149	10,7	1,34	8,04	18,6	8,3	7,64
	2	Rca	-110	-130	256	313	231	95	105	3,85	0,608	6,33	6,66	8,48	7,82
SP 57	1	A	0	-2	55	71	29	189	656	35,6	1,69	21,2	61,7	3,9	3,27
	1	A/S	-2	-12	66	78	36	222	598	10,9	0,495	22	18,9	4,32	3,93
	1	S1	-12	-50	65	86	35	186	628	5,03	0,317	15,8	8,7	4,7	4,47
	1	S2	-50	-100	-	-	-	-	-	2,25	0,183	12,3	3,9	4,7	4,54
	1	C	-100	-150	23	48	29	149	751	0,966	0,105	9,21	1,67	4,99	4,45
	2	A	0	-8	60	55	34	161	690	16,7	0,876	19	28,8	4,45	3,57
	2	A/S	-8	-20	49	54	28	267	602	8,44	0,474	17,8	14,6	4,51	4,02
	2	S1	-20	-70	52	68	47	216	617	3,65	0,266	13,7	6,31	4,78	4,6
	2	S2	-70	-100	-	-	-	-	-	1,19	0,13	9,22	2,07	4,68	4,52
	2	C	-130	-150	111	31	43	452	363	0,681	0,0726	9,37	1,18	4,58	4,28

			<i>CEC cobaltihexamine</i>	<i>S/T</i>	<i>Calcium (Ca)</i>	<i>Magnésium (Mg)</i>	<i>Sodium (Na)</i>	<i>Potassium (K)</i>	<i>Fer (Fe)</i>	<i>Manganèse (Mn)</i>
Placette	Fosse	Horizon	cmol+/kg	%	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg
HET 64	1	A 11	9,67	91,23%	6,85	1,43	0,097	0,445	<0.005	0,248
	1	A12	7,88	67,37%	4,03	0,965	0,115	0,199	<0.005	0,147
	1	S	7,62	41,49%	2,29	0,691	0,0892	0,091	<0.005	0,0754
	1	C	7,74	39,82%	2,08	0,839	0,0787	0,0841	<0.005	0,079
	1	Rci	11,6	64,57%	5,88	1,38	0,121	0,109	<0.005	0,0924
	1	Rca	9,13	69,47%	4,99	1,18	0,0892	0,0835	0,0057	0,0983
	2	A	11,9	103,92%	10,6	1,37	0,079	0,318	<0.005	0,136
	2	S	7,93	89,33%	6,33	0,566	0,114	0,0736	<0.005	0,128
	2	C1	13,5	103,47%	13,3	0,443	0,142	0,0833	<0.005	0,054
	2	C2	17,5	100,97%	17	0,436	0,131	0,102	<0.005	0,0107
SP 11	1	Aci	21,5	101,51%	20,3	1,08	0,0514	0,394	<0.005	0,0354
	1	Sci - g	19,9	107,83%	20,9	0,387	0,0637	0,108	<0.005	<0.005
	1	Cci - g	18,1	109,62%	19,5	0,166	0,0559	0,12	<0.005	<0.005
	1	Rca	19,9	108,87%	21,2	0,278	0,0702	0,116	<0.005	<0.005
	2	Aci	28,6	97,29%	26	1,44	0,0851	0,299	<0.005	0,0272
	2	Sci - g	26	105,60%	26,8	0,43	0,109	0,118	<0.005	<0.005
	2	Cci - g	21,5	106,18%	22,4	0,189	0,0704	0,169	<0.005	<0.005
	2	Rca	10,5	122,26%	12,6	0,118	0,038	0,0818	<0.005	<0.005
SP 57	1	A	3,12	19,09%	0,35	0,109	0,0156	0,121	0,0326	0,104
	1	A/S	2,25	5,79%	0,0602	0,0277	0,0076	0,0347	0,0141	0,0814
	1	S1	<1	-	0,0526	0,0228	0,0091	0,0289	0,0281	0,0198
	1	S2	<1	-	0,0572	0,0266	0,0096	0,0337	0,0438	0,013
	1	C	<1	-	0,047	0,0183	0,0125	0,0337	0,0298	0,0077
	2	A	2,62	11,55%	0,175	0,0447	0,0128	0,07	0,0121	0,172
	2	A/S	1,73	7,54%	0,0592	0,0251	0,0074	0,0388	0,0102	0,154
	2	S1	<1	-	0,0567	0,0194	0,0061	0,0337	0,0213	0,0117
	2	S2	1,08	12,20%	0,069	0,0169	0,0057	0,0402	0,0219	0,014
	2	C	2,17	6,72%	0,0587	0,0173	0,008	0,0619	0,0205	0,0053

Placette			<i>Aluminium (Al)</i>	<i>Aluminium (Al) tamm en obscurite</i>	<i>Fer (FE) tamm en obscurite</i>	<i>Aluminium (Al)</i>	<i>Calcium (Ca)</i>	<i>Fer (Fe)</i>	<i>Potassium (K)</i>	<i>Magnésium (Mg)</i>	<i>Manganèse (Mn)</i>	<i>Sodium (Na)</i>
	Fosse	Horizon	cmol+/kg	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	mg/kg	g/100g
HET 64	1	A 11	1,23	0,216	0,66	5,77	0,186	2,74	1,41	0,398	704	0,302
	1	A12	2,91	0,225	0,72	5,84	0,129	2,75	1,37	0,405	758	0,311
	1	S	4,98	0,304	0,609	6,68	0,0806	3,09	1,57	0,451	501	0,324
	1	C	4,74	0,285	0,515	7,2	0,0774	3,34	1,74	0,49	477	0,34
	1	Rci	3,85	0,46	0,43	8,19	0,204	4,51	1,76	0,526	540	0,373
	1	Rca	2,83	0,311	0,429	7,2	0,168	5,02	1,48	0,459	1030	0,336
	2	A	0,0401	0,162	0,674	4,72	0,28	2,44	1,01	0,375	1090	0,283
	2	S	0,97	0,194	0,713	4,95	0,18	2,62	1,02	0,378	855	0,287
	2	C1	0,0376	0,208	0,397	6,05	0,357	3,04	1,28	0,473	641	0,295
	2	C2	0,0421	0,276	0,314	6,81	0,42	3,99	1,43	0,579	613	0,291
SP 11	1	Aci	0,0314	0,151	0,52	4,58	0,543	2,59	1,04	0,478	366	0,283
	1	Sci - g	0,0444	0,232	0,632	6,17	0,632	3,58	1,35	0,611	396	0,314
	1	Cci - g	0,0434	0,232	0,441	7,46	4,47	3,59	1,84	0,75	271	0,316
	1	Rca	0,044	0,243	0,525	7,7	1,8	3,81	1,79	0,765	252	0,325
	2	Aci	0,057	0,185	0,569	5,46	0,691	2,94	1,23	0,567	347	0,215
	2	Sci - g	0,0402	0,24	0,562	6,86	0,991	3,55	1,42	0,679	340	0,236
	2	Cci - g	0,0493	0,212	0,384	6,2	7,25	3,26	1,47	0,588	234	0,199
	2	Rca	0,0356	0,108	0,16	3,85	21,3	2,34	0,99	0,365	388	0,131
SP 57	1	A	1,58	0,05	0,078	1,41	0,0822	0,409	1,17	0,0505	58,8	0,104
	1	A/S	1,89	0,114	0,17	1,73	0,0994	0,577	1,26	0,0638	277	0,114
	1	S1	0,692	0,22	0,15	1,99	0,0566	0,627	1,3	0,0797	292	0,128
	1	S2	0,643	0,213	0,142	2,12	0,0614	0,658	1,38	0,0991	190	0,148
	1	C	0,604	0,106	0,088	1,93	0,0476	0,563	1,54	0,0893	107	0,117
	2	A	1,31	0,058	0,066	1,52	0,251	0,353	1,43	0,0443	184	0,1
	2	A/S	1,3	0,088	0,104	1,64	0,0394	0,419	1,42	0,0504	524	0,103
	2	S1	0,55	0,253	0,124	2,19	0,0488	0,628	1,53	0,0971	211	0,132
	2	S2	0,818	0,152	0,134	2,23	0,0601	0,721	1,59	0,134	129	0,15
	2	C	1,96	0,113	0,107	2,44	0,0371	0,76	2,03	0,13	58,7	0,0834

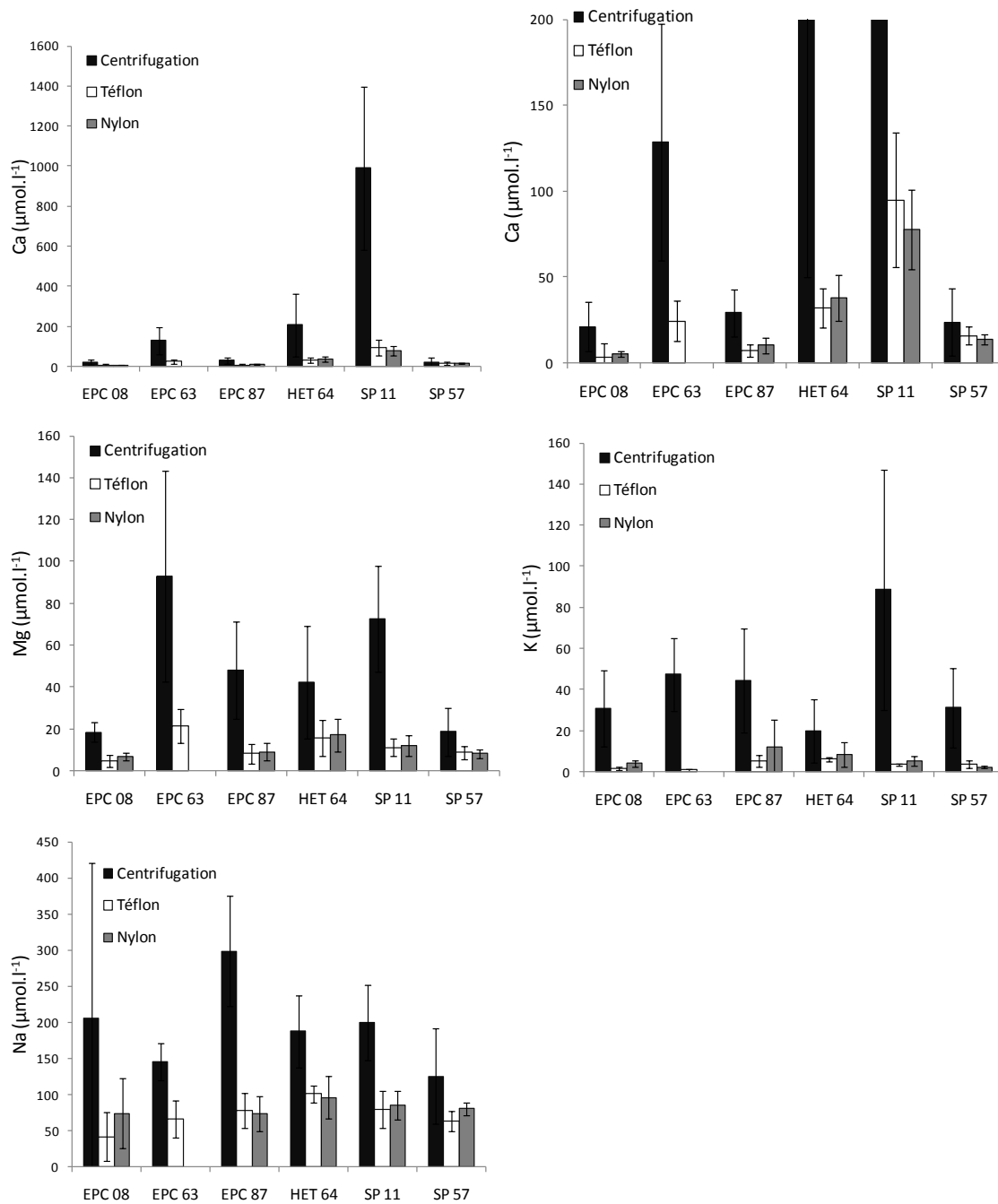
			<i>Scandium (Sc)</i>	<i>Césium (Cs)</i>	<i>Chrome (Cr)</i>	<i>Cuivre (Cu)</i>	<i>Nickel (Ni)</i>	<i>Zinc (Zn)</i>	<i>Cobalt (Co)</i>	<i>Plomb (Pb)</i>	<i>Cadmium (Cd)</i>	<i>Thallium (Tl)</i>	<i>Molybdène (Mo)</i>	<i>Antimoine (Sb)</i>	<i>Etain (Sn)</i>	<i>Silicium (Si)</i>	<i>Titane (Ti)</i>
Placette	Fosse	Horizon	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/100g	g/100g
HET 64	1	A 11	9,21	9,63	73,5	18,7	24	72,6	11,3	27	0,133	0,298	0,082	0,968	3,76	29,8	0,357
	1	A12	9,15	9,45	73,6	17,9	23,3	72	11,9	26,9	0,114	0,343	0,085	0,927	3,68	30,4	0,356
	1	S	10,4	10,8	86	24,3	27,3	79,1	11,8	21	0,085	0,489	0,322	0,904	4,06	30,7	0,362
	1	C	11	10,8	88	24,6	30,4	78,6	13,5	20,2	0,056	0,442	0,185	0,914	4,18	30,2	0,36
	1	Rci	12,6	13,3	105	31,2	43,6	106	10	21,1	0,108	0,554	0,407	0,985	4,39	28,9	0,293
	1	Rca	11,7	11,9	94,8	28,2	41,5	103	14	28,1	0,156	0,545	0,564	1,07	3,63	30,6	0,255
	2	A	8,3	6,42	62,8	15,9	25,5	64,8	10,7	29,1	0,219	0,404	0,158	0,838	3,01	32,5	0,342
	2	S	8,87	7,04	67,7	16,6	25,3	58,7	12,4	24,9	0,162	0,258	0,049	0,748	3,12	32,6	0,347
	2	C1	10,1	8,63	83	24,1	35,5	82,7	11,3	21	0,271	0,429	0,102	0,791	3,61	32,1	0,305
	2	C2	11,7	9,94	95,8	33,9	51,3	117	10,6	20,5	0,514	0,489	0,089	0,942	3,76	30,4	0,241
	2	C2	11,7	9,94	95,8	33,9	51,3	117	10,6	20,5	0,514	0,489	0,089	0,942	3,76	30,4	0,241
SP 11	1	Aci	8,68	6,07	69,9	9,76	27,5	74	10,4	24,7	0,257	0,439	1,28	0,643	1,94	29,6	0,436
	1	Sci - g	11,2	7,79	91,4	9,74	39,2	87,5	13,2	23,2	0,245	0,435	1,72	0,716	2,4	30,4	0,458
	1	Cci - g	12	9,74	96,9	12,6	41,2	99,9	12,6	19,4	0,299	0,689	1,01	0,65	2,54	25,2	0,41
	1	Rca	13,2	10,2	104	13,3	43,2	97,3	13,8	21,1	0,21	0,56	1,89	0,684	2,7	27,8	0,437
	2	Aci	9,99	7,33	80,6	8,93	31,3	88,3	10,8	25,6	0,288	0,483	1,42	0,741	2,19	27,6	0,411
	2	Sci - g	11,6	9,04	95,4	9,68	37,6	96	12,3	22,3	0,302	0,506	1,66	0,722	2,4	28,7	0,431
	2	Cci - g	10,3	10,1	86,5	9,52	34,7	89,4	9,55	17,6	0,347	0,576	1,45	0,657	2,16	24,1	0,364
	2	Rca	6,7	10,9	52,5	5,82	23,7	53,5	5	10,8	0,234	0,346	0,826	0,499	1,34	12,9	0,217
SP 57	1	A	0,982	2,06	7,97	4,63	2,25	13,2	<1	21,5	0,021	0,436	0,277	0,759	1,37	36,3	0,0957
	1	A/S	1,18	2,38	10,6	2,19	2,91	12,9	1,32	18,1	0,025	0,442	0,177	0,723	0,979	39,8	0,12
	1	S1	1,46	2,47	12,4	2,84	5,25	20,8	1,83	10,4	0,023	0,428	0,184	0,599	0,928	40,4	0,126
	1	S2	1,61	2,47	13,7	2,43	6,79	21,4	2,29	9,92	<0.02	0,429	0,2	0,579	0,916	39,3	0,125
	1	C	1,32	2,47	10,3	1,89	4,75	12,9	1,76	9,67	<0.02	0,456	0,132	0,636	0,891	37,3	0,103
	2	A	0,722	2,38	7,5	2,82	2,11	11,9	<1	26,4	<0.02	0,521	0,242	0,812	1,27	40,6	0,109
	2	A/S	0,931	2,35	8,17	1,5	2,18	9,34	1,13	19,2	0,025	0,477	0,141	0,793	0,886	41,7	0,11
	2	S1	1,46	2,78	12,6	2,43	7,51	23,6	2,22	10,3	0,021	0,497	0,184	0,713	0,962	38,7	0,122
	2	S2	1,68	2,93	14,8	2,73	7,3	16,2	2,38	10,2	<0.02	0,502	0,183	0,679	1,01	42,4	0,138
	2	C	1,49	4,31	13,1	3,74	6,61	12,5	1,56	11,6	<0.02	0,581	0,13	0,944	1,13	41,9	0,0952
	2	C	1,49	4,31	13,1	3,74	6,61	12,5	1,56	11,6	<0.02	0,581	0,13	0,944	1,13	41,9	0,0952

III. Annexe III : plan des pots de centrifugation.

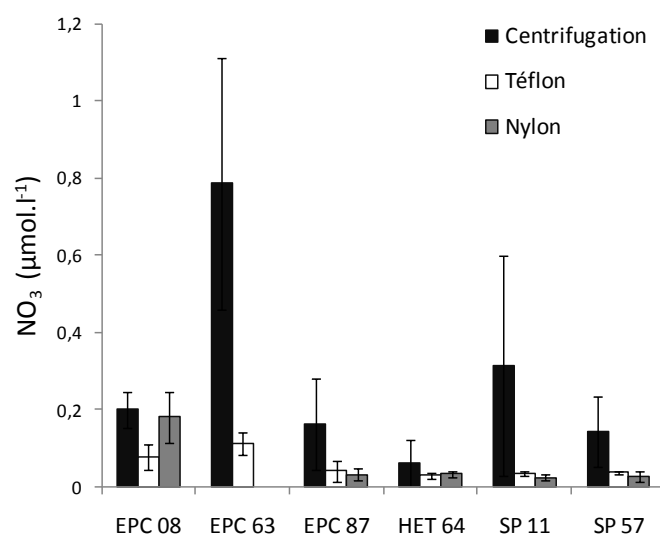
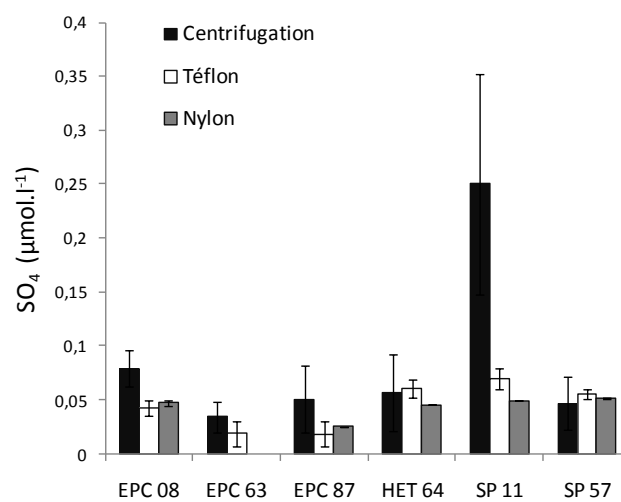
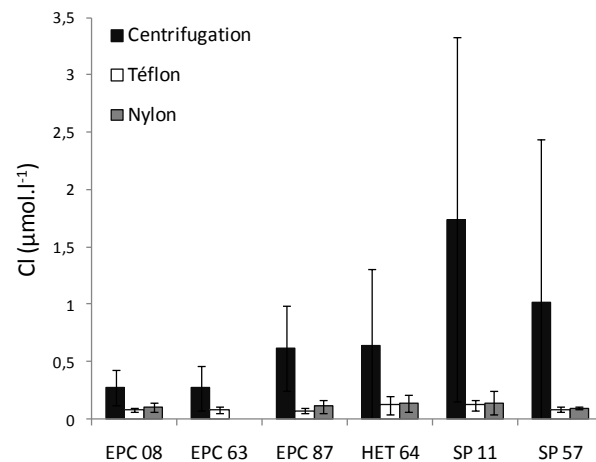


IV. Annexe IV : Concentrations moyennes et écart-type des concentrations en ETM et elements majeurs dans les solutions collectées par les trois types de collecteurs de solutions de sol plan des pots de centrifugation.

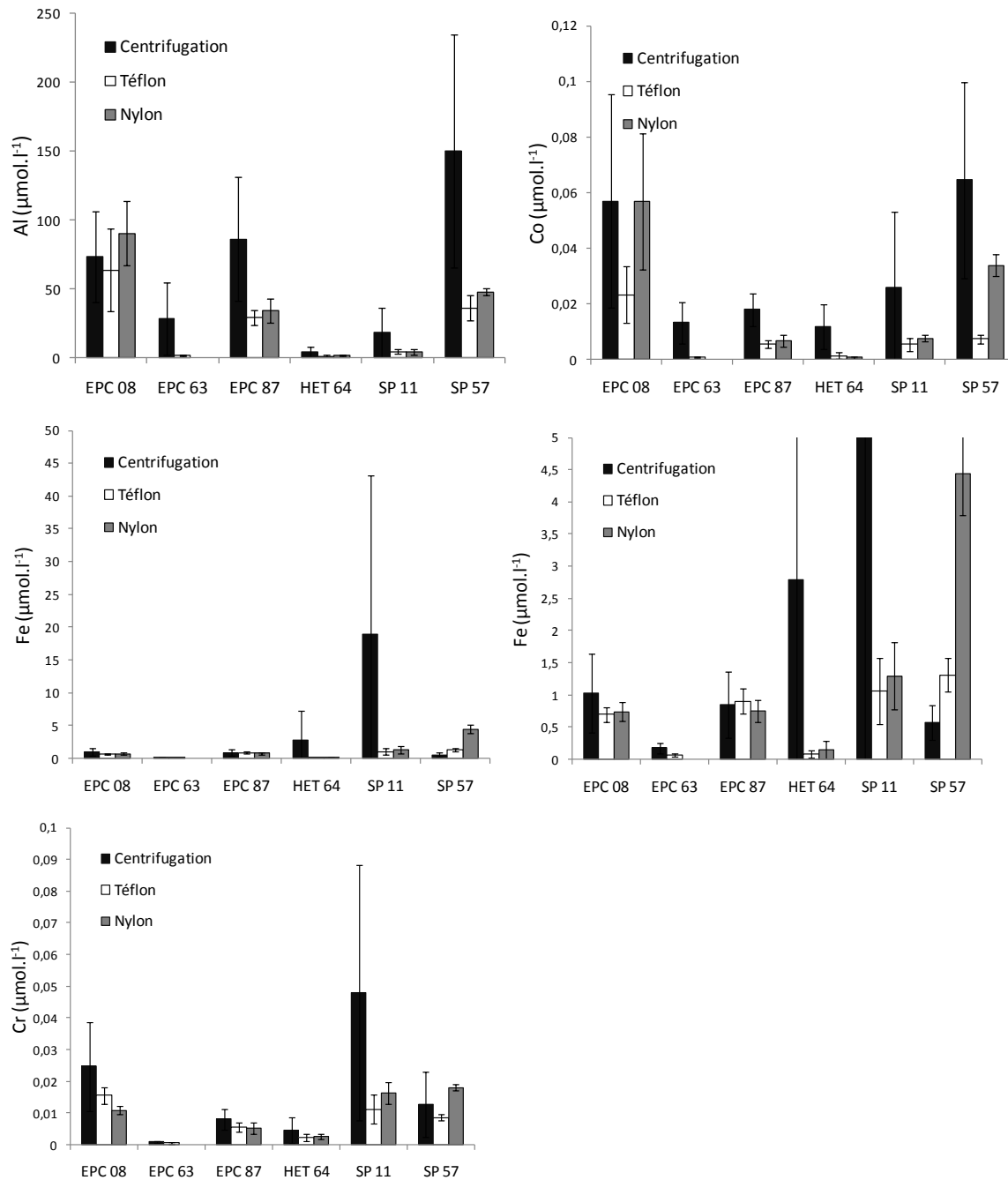
IV.1 Cations majeurs

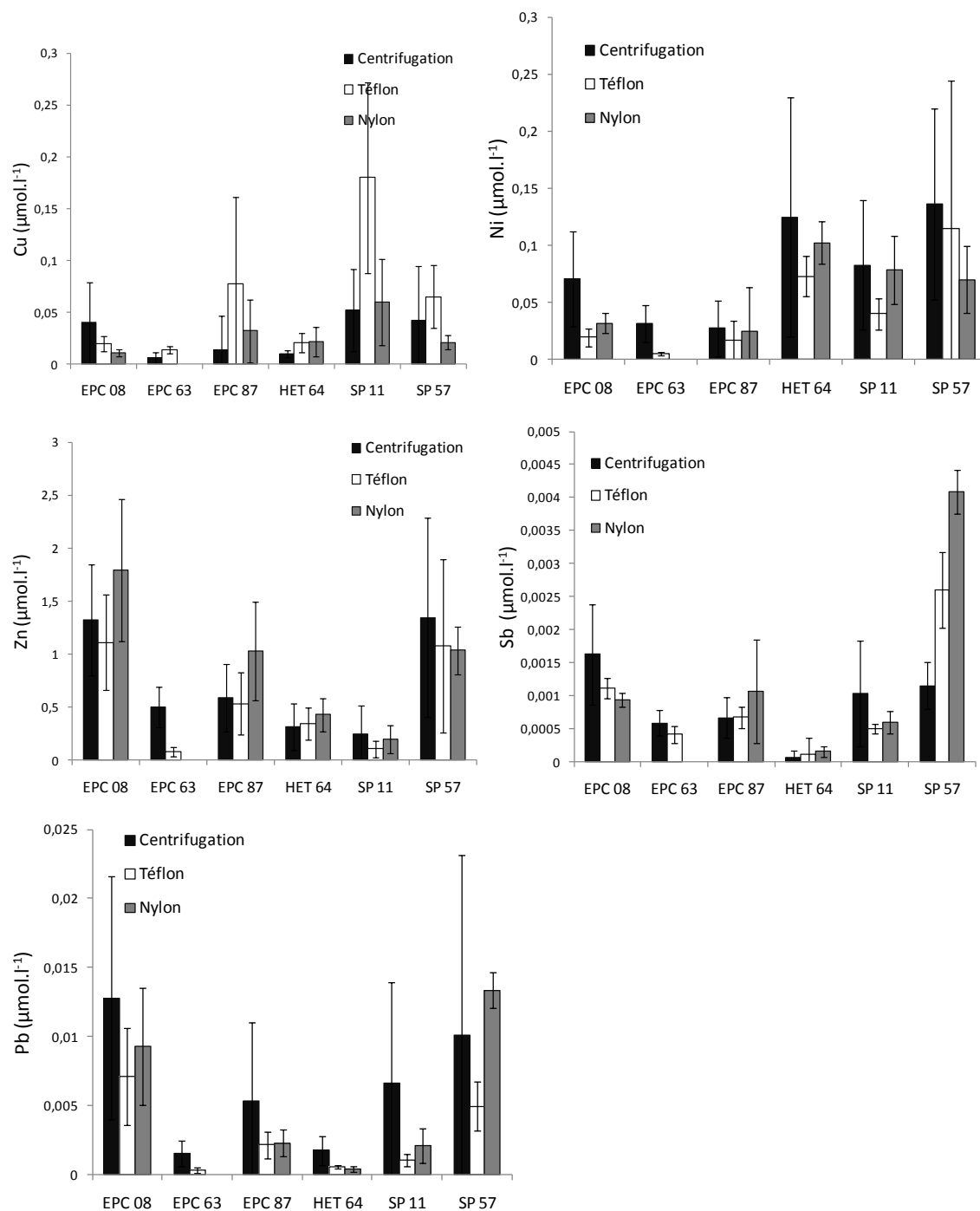


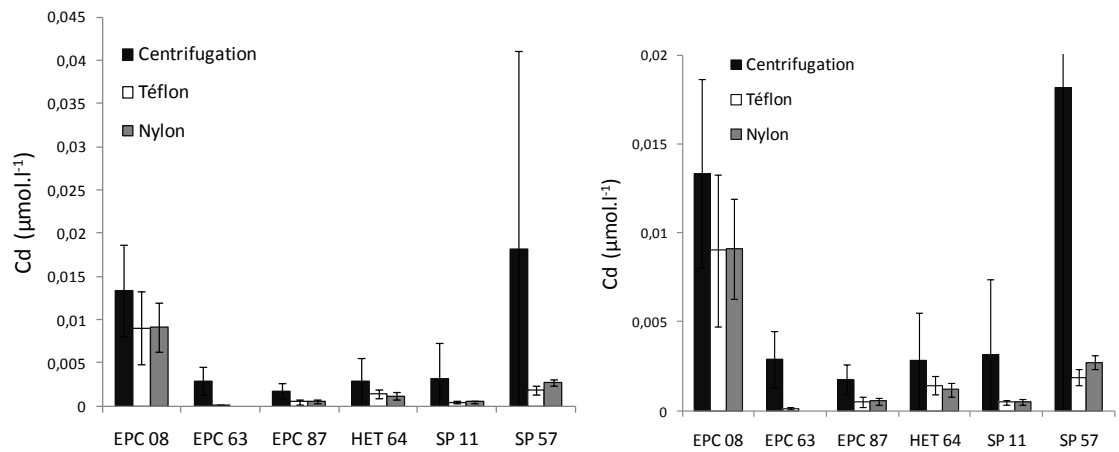
IV.2 Anions majeurs



IV.3 Eléments traces

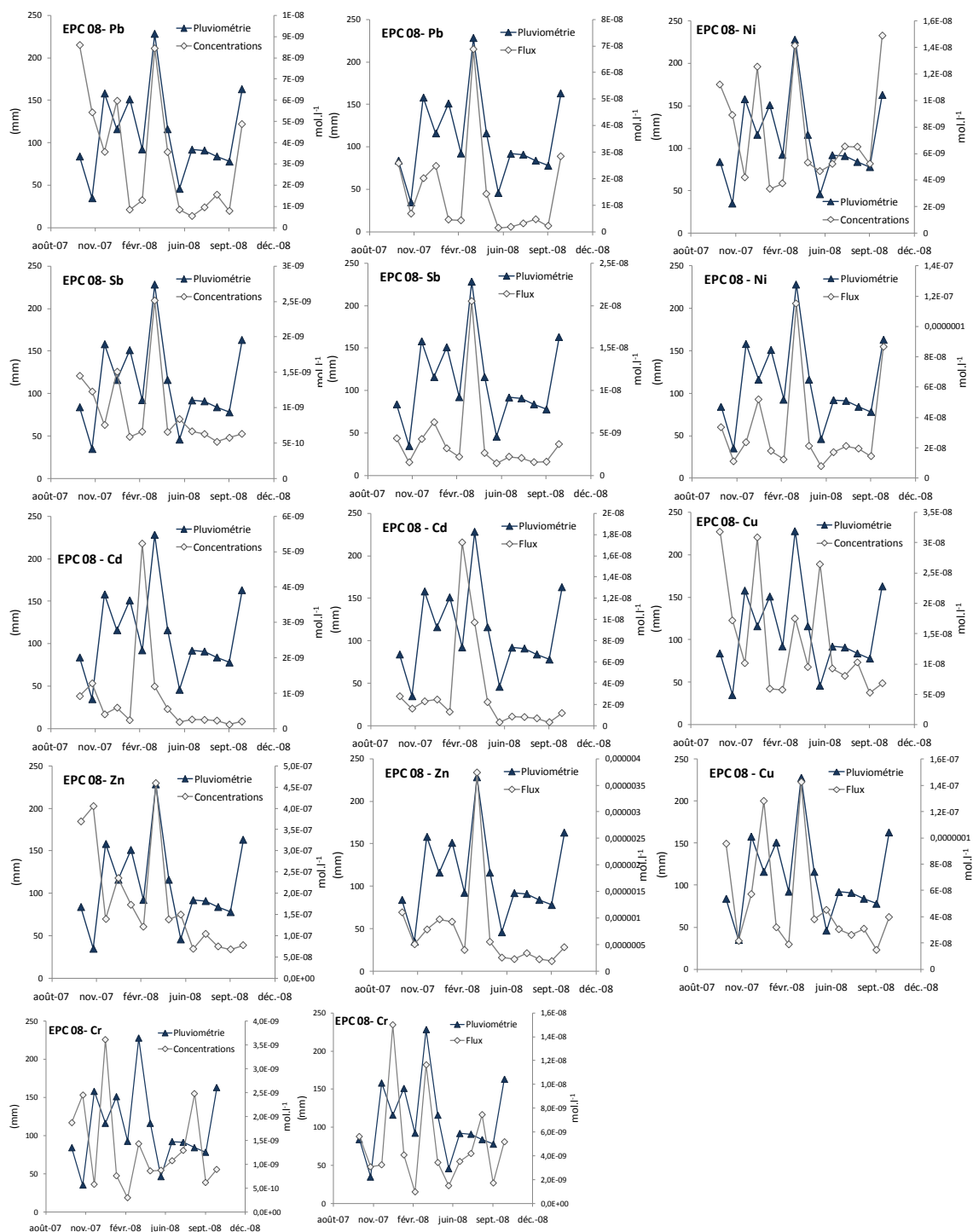




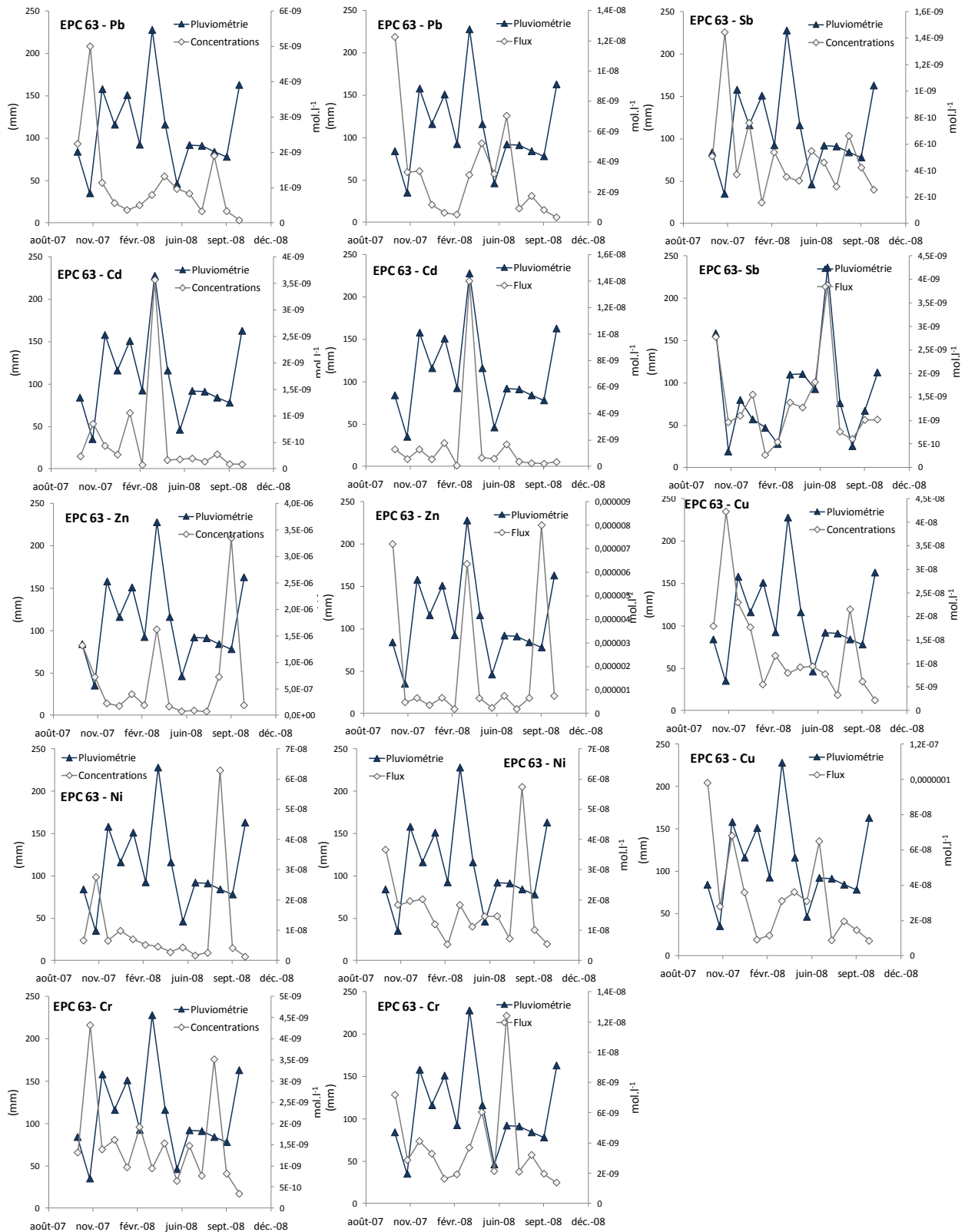


V. Annexe V : Evolutions temporelles des concentrations et flux en ETM dans les précipitations hors couvert des sites d'étude.

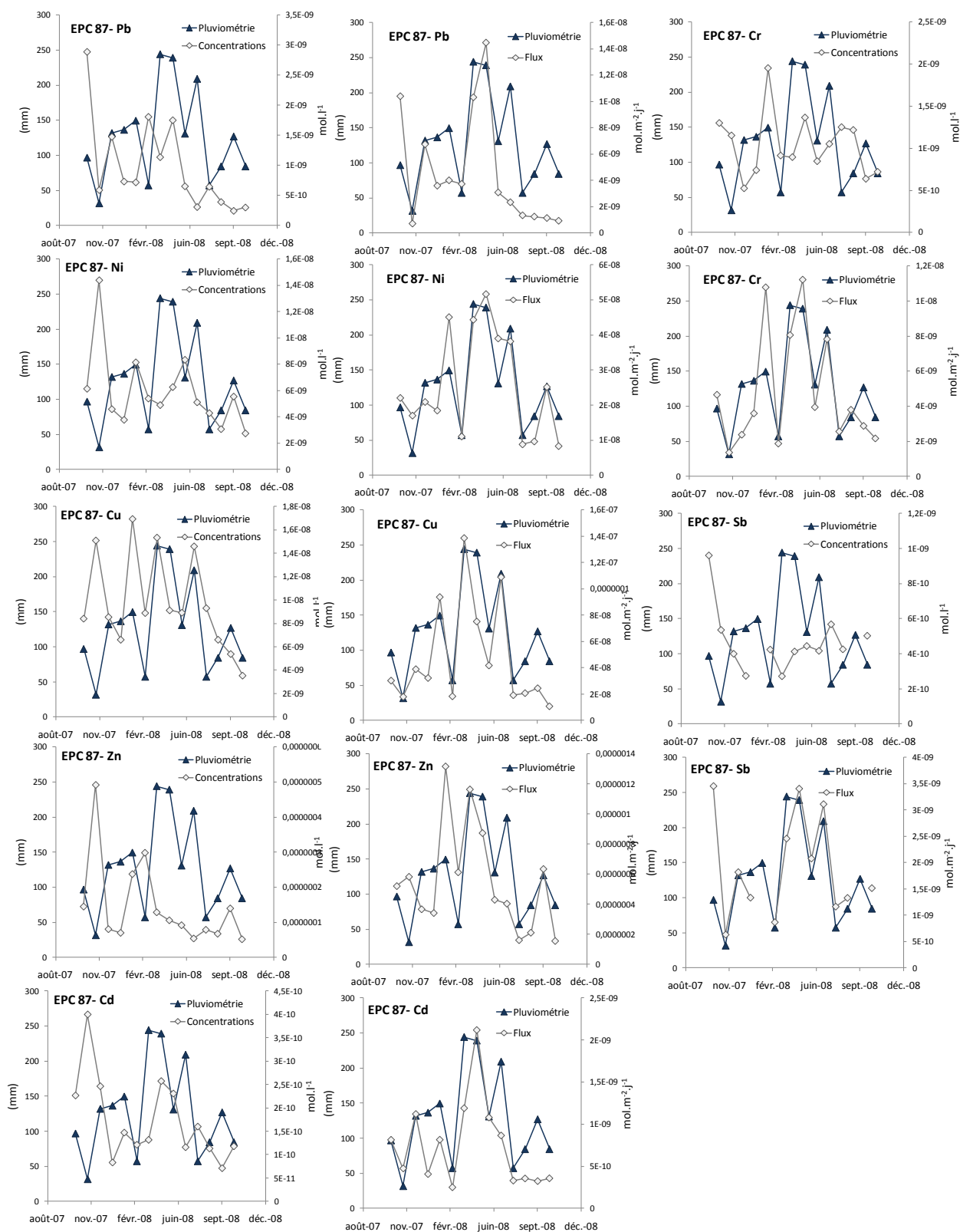
V.1 EPC 08



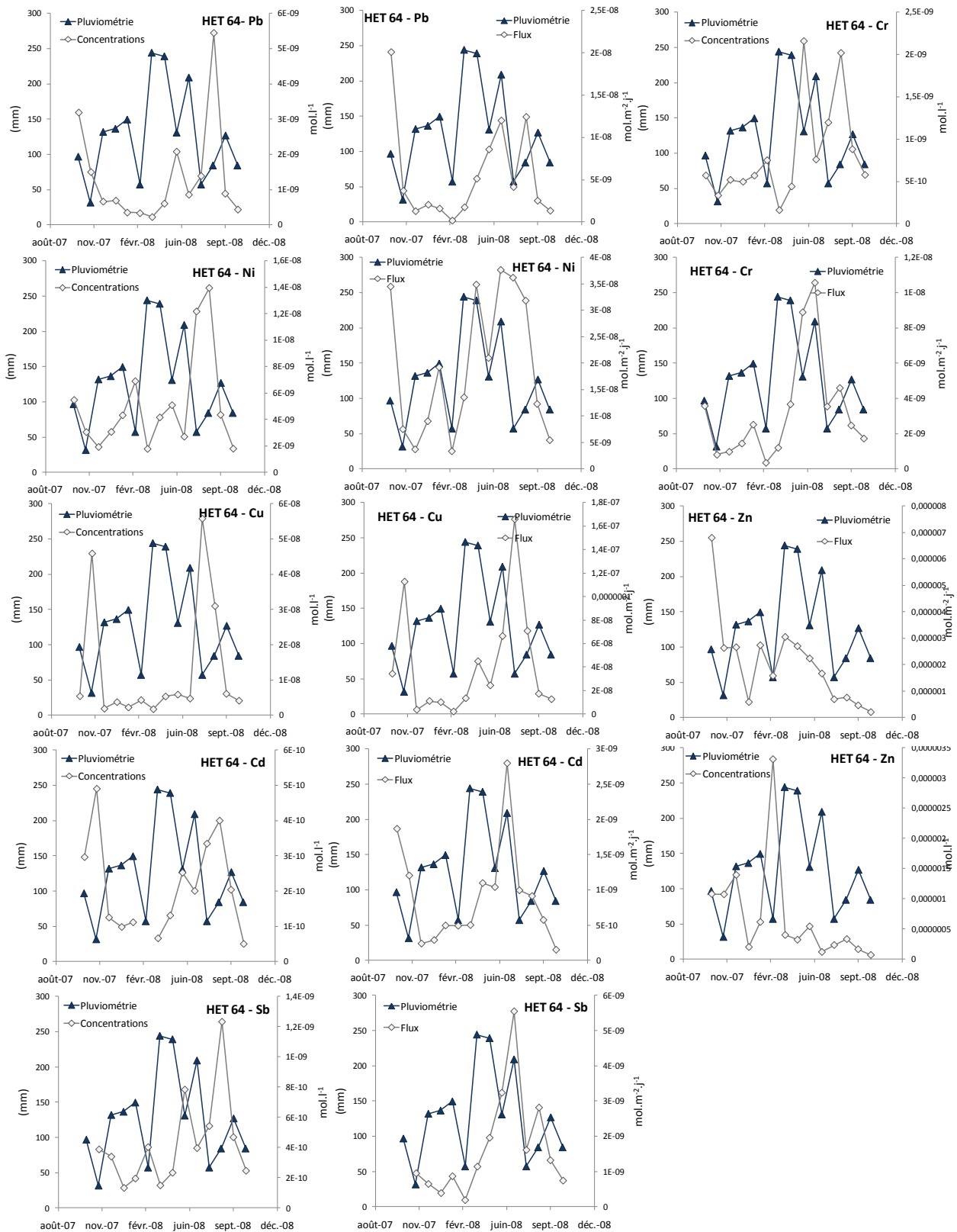
V.2 EPC 63



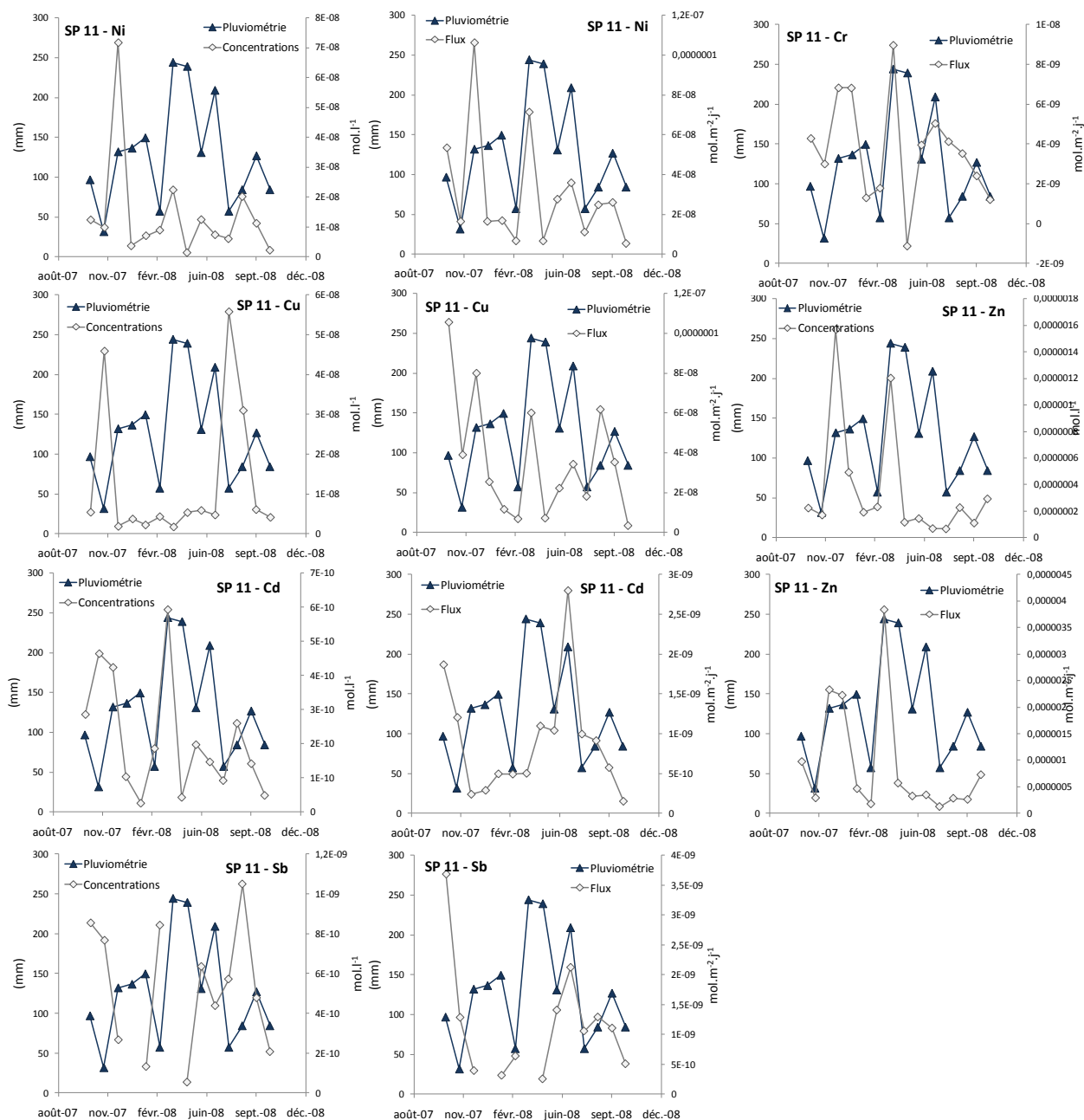
V.3 EPC 87



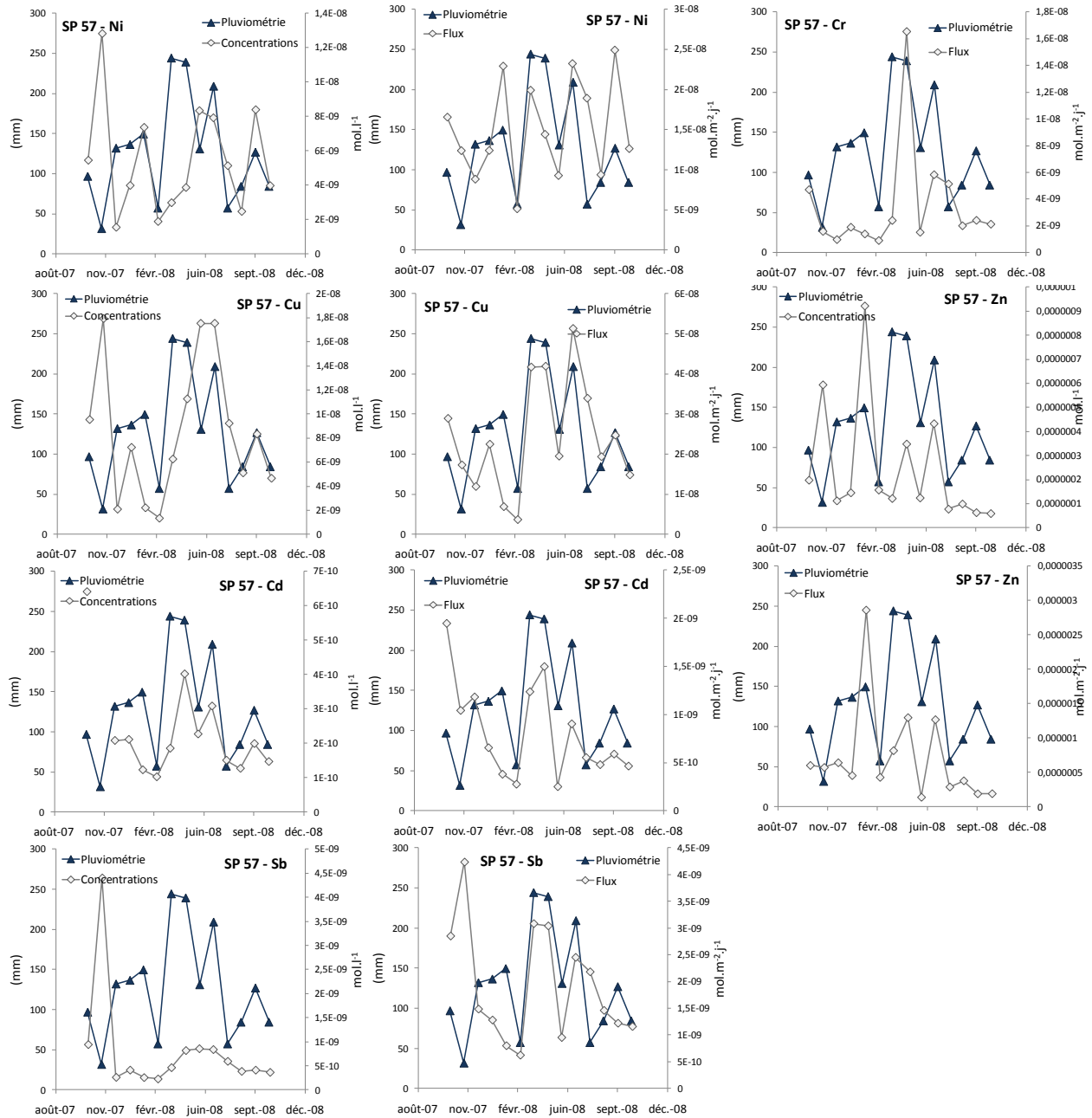
V.4 HET 64



V.5 SP 11

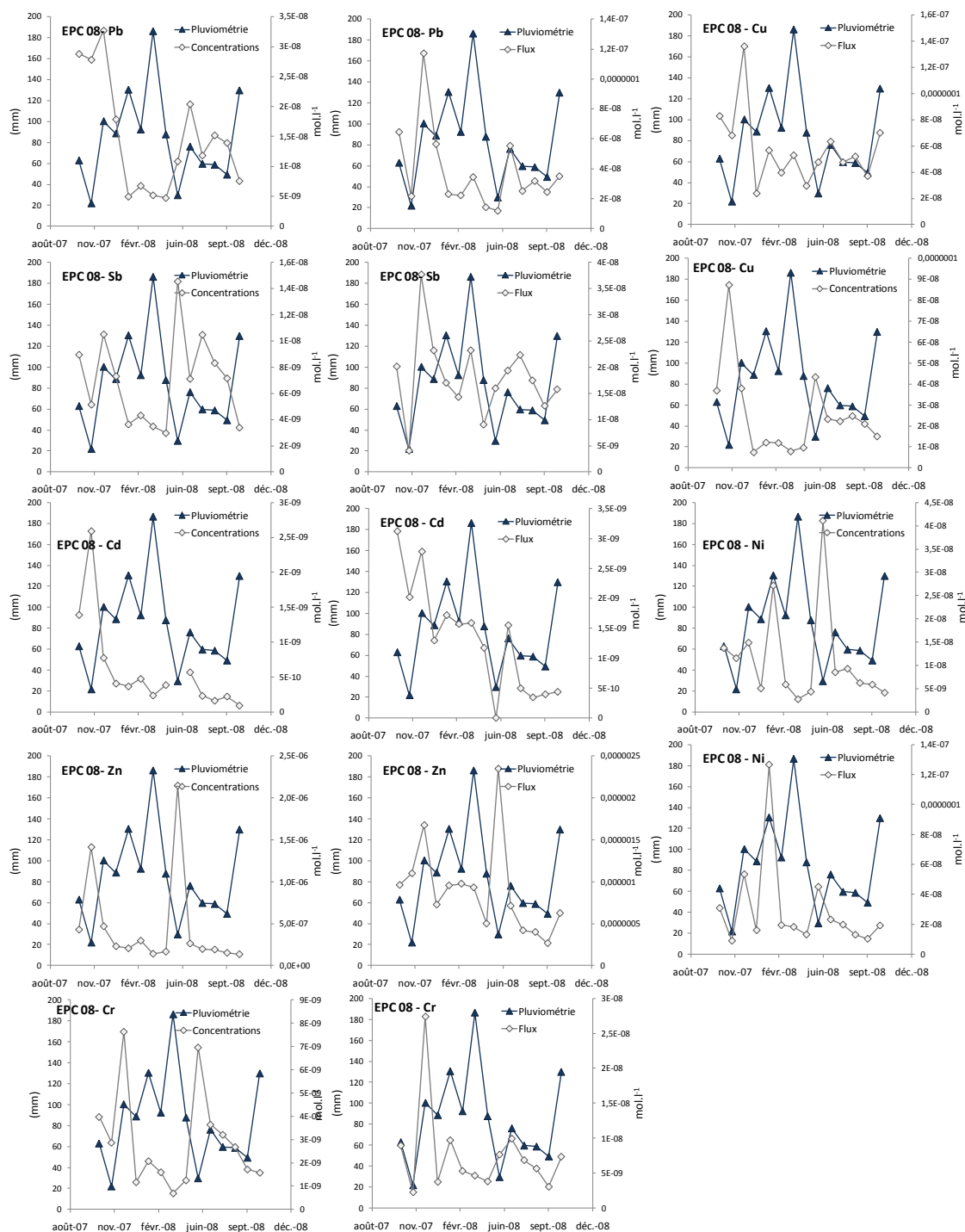


V.6 SP 57

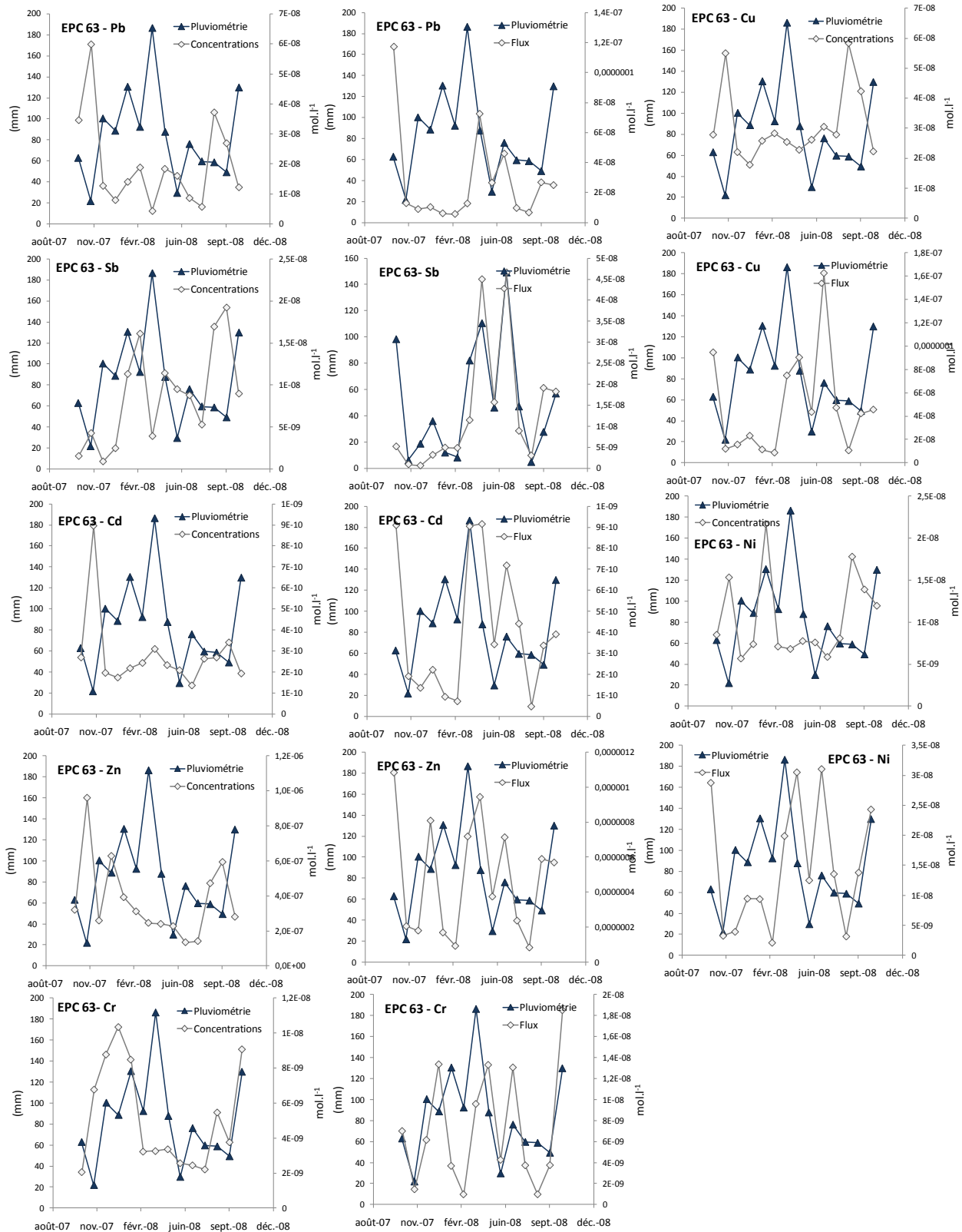


VI. Annexe VI : Evolutions des concentrations et flux en ETM dans les précipitations sous couvert des sites d'étude

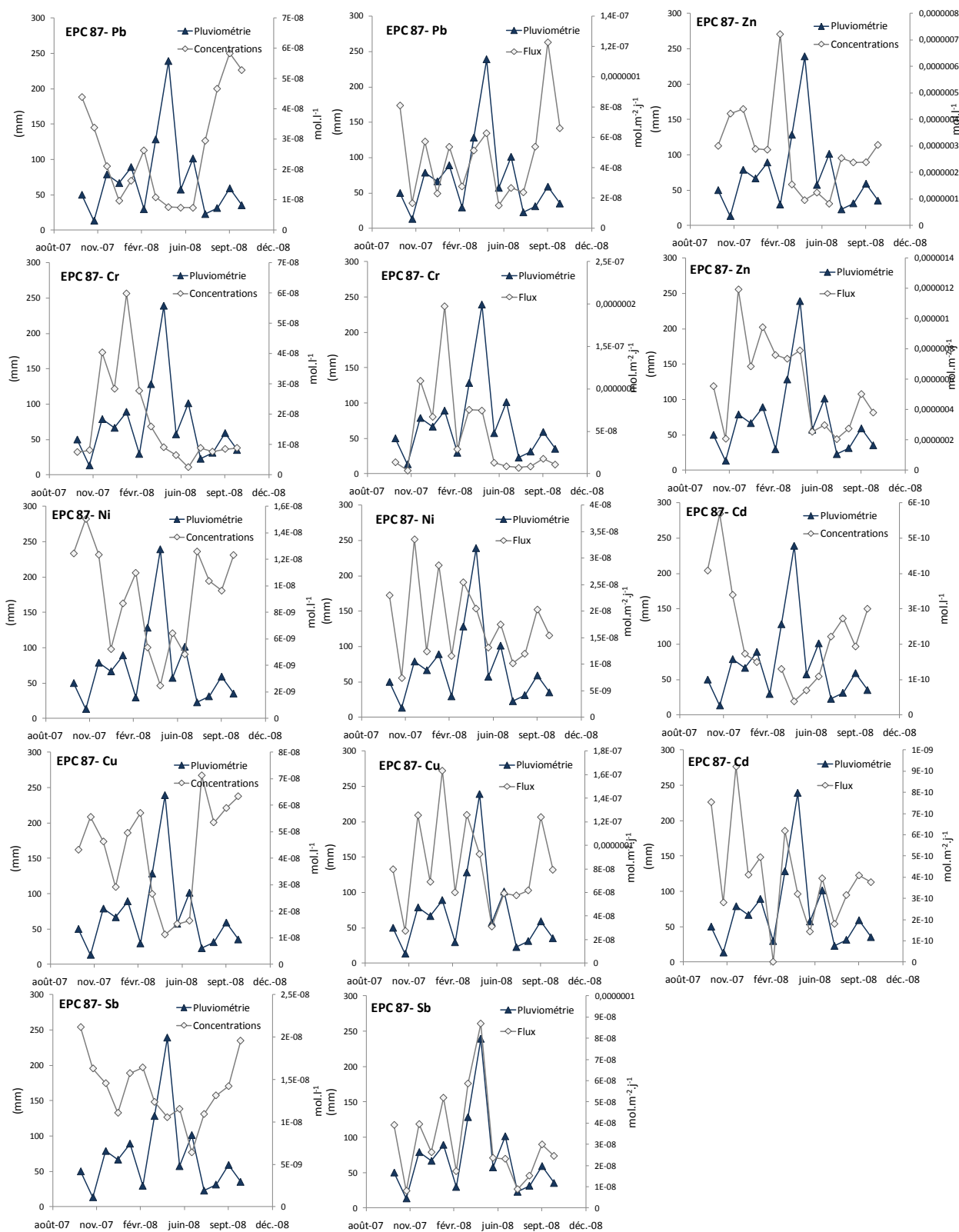
VI.1 EPC 08



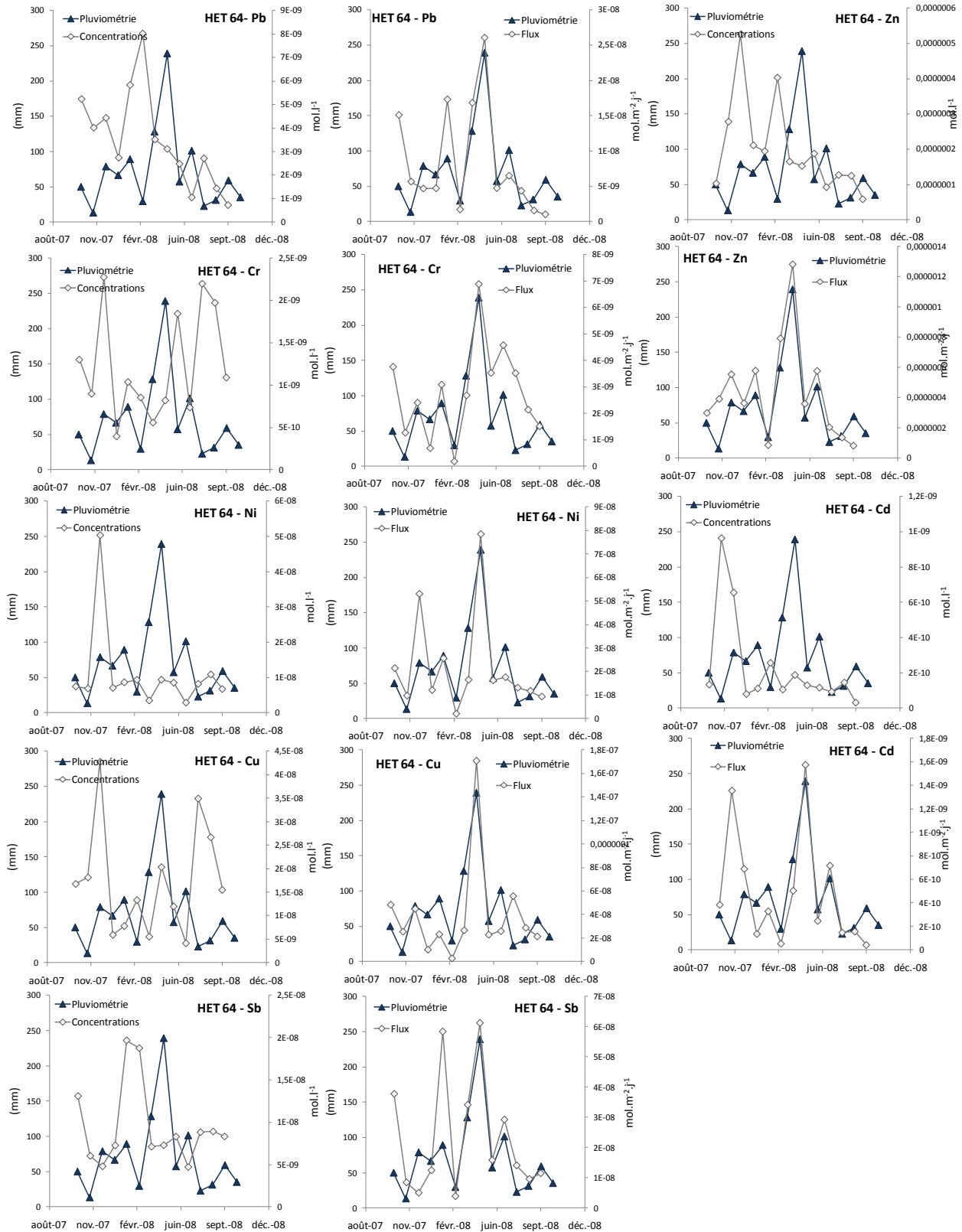
VI.2 EPC 63



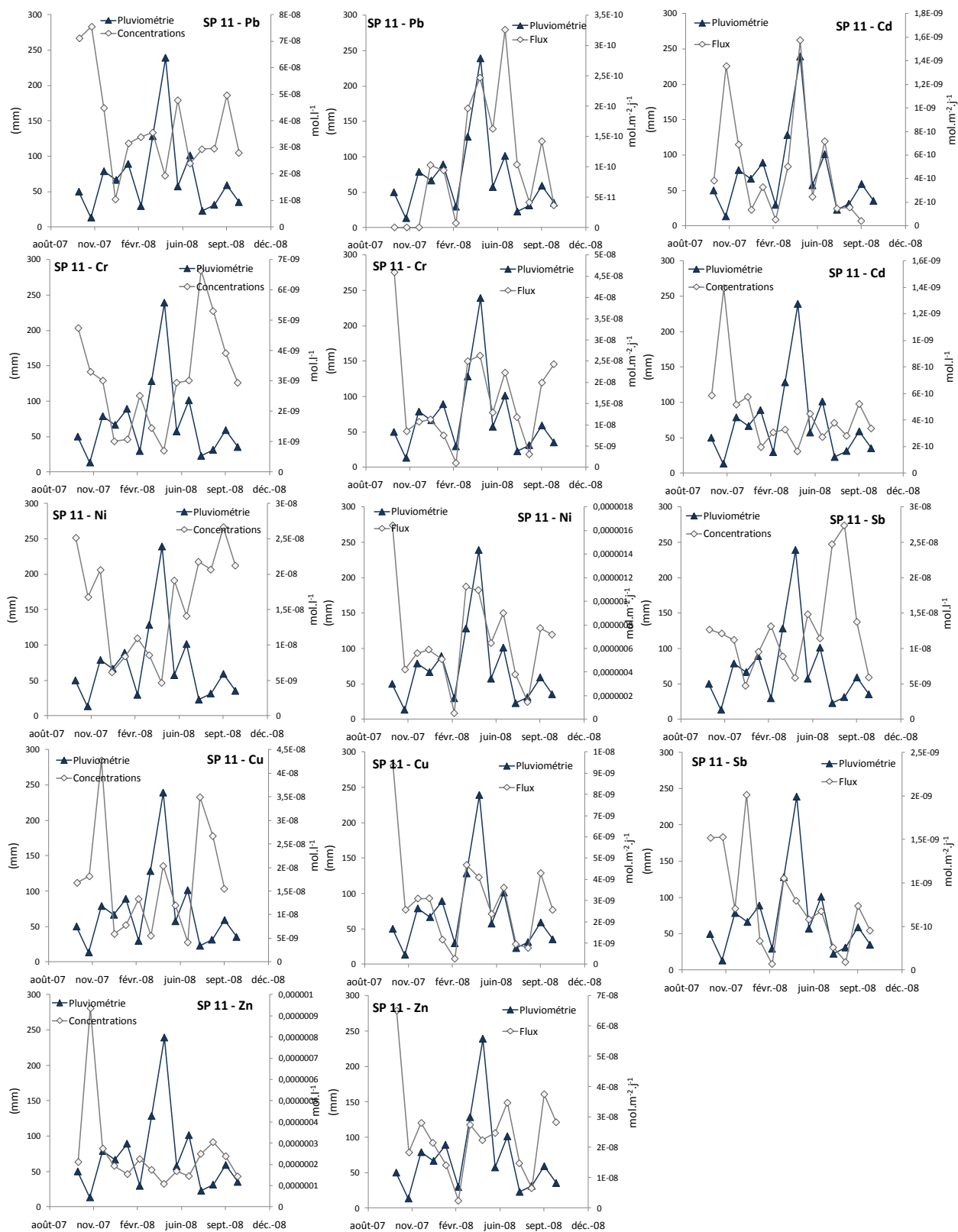
VI.3 EPC 87



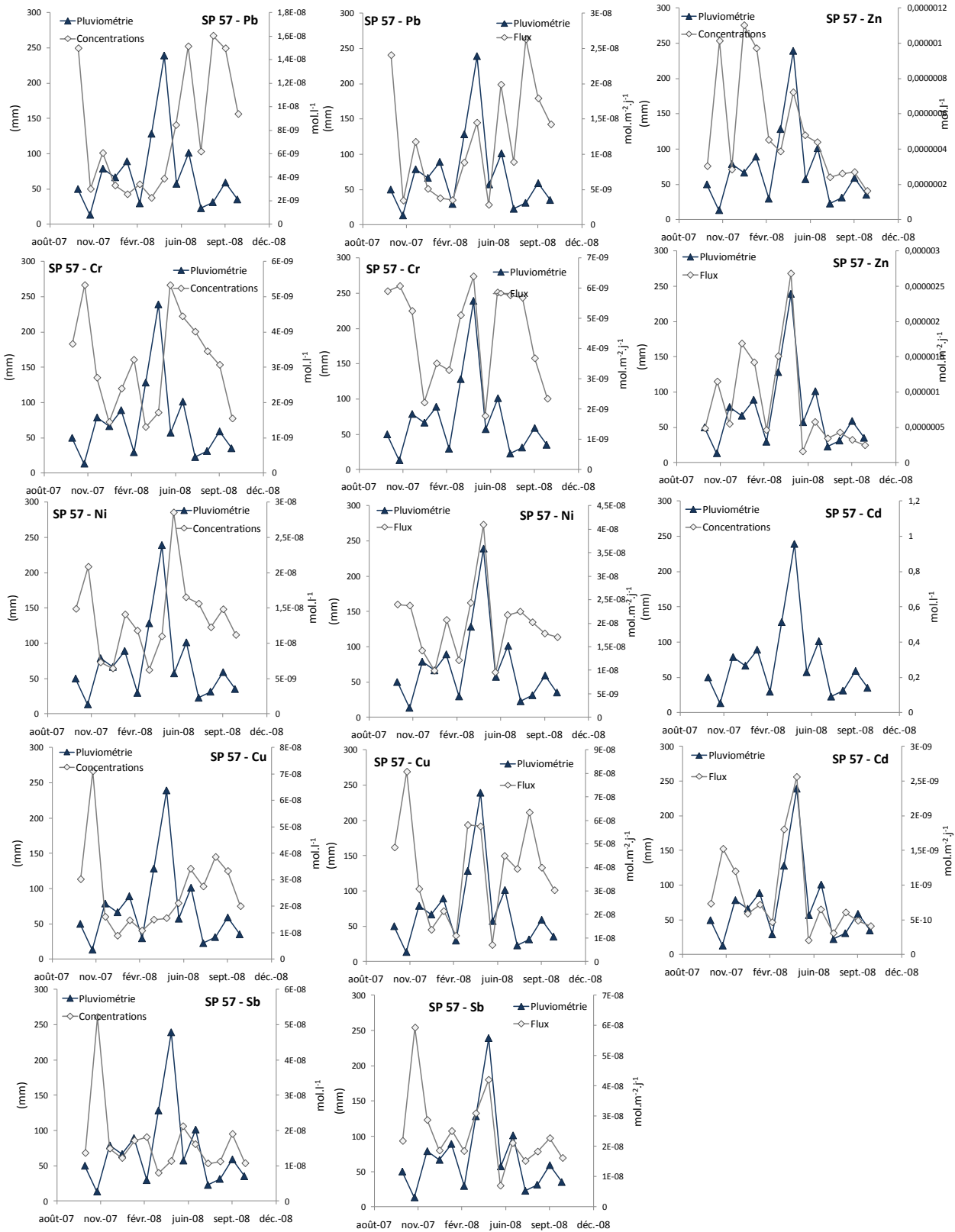
VI.4 HET 64



VI.5 SP 11



VI.6 SP 57



VII. Annexe VII Stocks de métaux par horizons dans les sols étudiés.

		Al	Fe	Mn	Cd		Co		Cu		Cr		Ni		Sb	Pb	Zn			
Placette	horizon	Total kg.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech kg.ha ⁻¹	Total g.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech g.ha ⁻¹	Total kg.ha ⁻¹	Ech kg.ha ⁻¹
EPC 08	A	5,6	2,2	23	1,62	59,2	18,46	0,42	5,52	3,0	88,0	5,9	1,08	1,3	46,1	635,6	20,6	325,4	8,5	1,13
	BPh	32,6	11,3	134	4,48	113,1	43,52	0,96	29,41	8,4	173,0	31,3	5,71	2,1	56,3	847,9	22,0	292,4	13,9	1,45
	BP	69,2	25,4	328	8,33	225,5	80,04	2,31	122,89	21,7	109,4	66,6	7,41	5,0	96,9	1988,1	60,1	571,9	33,1	2,84
	BPs	183,4	74,8	890	6,04	252,5	81,21	9,42	85,96	45,8	444,7	184,1	12,35	17,6	112,2	3858,0	67,2	182,2	93,7	3,66
	B/C	254,4	89,3	479	1,12	198,6	31,48	10,62	40,53	83,7	874,8	246,7	7,88	40,9	25,9	5322,9	76,0	98,2	149,2	2,86
	C	368,0	141,2	643	0,00	180,5	0,00	19,30	0,00	150,9	0,0	387,9	0,00	69,0	0,0	10137,1	94,4	0,0	175,0	0,00
EPC 63	A	15,8	11,2	300	1,80	116,2	14,69	3,92	19,37	3,9	148,3	12,1	0,47	4,7	43,9	494,7	15,2	22,3	28,4	0,94
	A/S	65,5	44,0	1365	6,64	385,2	29,35	15,18	25,49	14,5	386,4	45,8	1,01	17,5	109,2	1156,1	38,5	40,1	108,4	2,10
	S	120,6	80,7	2403	5,67	441,4	12,35	27,84	16,17	17,9	527,8	84,2	1,26	32,3	62,9	918,0	29,7	16,4	187,6	1,95
	C	295,2	216,2	4856	0,10	579,5	2,91	79,44	11,60	70,2	0,0	251,9	1,46	114,6	0,0	1423,3	34,7	1,1	380,5	2,17
EPC 87	Ah	49,6	9,4	101	1,26	77,8	12,01	1,15	27,09	8,0	258,9	9,3	2,87	3,1	46,0	312,9	26,9	52,9	36,1	1,93
	BPh	134,6	25,3	307	0,96	153,9	34,24	3,21	49,20	12,4	1451,6	30,7	4,70	10,7	84,8	693,3	59,4	82,0	103,8	6,72
	BPs	218,9	43,2	461	0,51	192,4	31,20	8,30	41,88	11,6	1441,3	47,1	6,70	20,5	0,0	916,9	77,3	57,1	207,1	5,31
	C1	247,1	44,2	490	0,18	n.d	17,20	13,49	16,69	16,0	1773,2	56,7	4,28	30,9	50,4	1013,6	87,8	63,8	240,4	6,26
HET 64	A 11	3,5	1,6	42	1,14	8,0	4,65	0,68	1,88	1,1	24,2	4,4	1,13	1,4	53,7	58,1	1,6	2,7	4,4	0,13
	A12	49,1	23,5	721	2,97	118,1	40,30	10,20	43,29	15,3	1682,1	62,5	3,09	20,8	475,6	795,2	23,9	154,0	61,7	6,54
	S	211,4	108,9	3208	3,85	601,2	72,23	49,61	21,83	72,2	818,5	285,5	12,14	103,4	1148,4	3123,2	97,8	94,8	250,6	4,30
	C	319,0	158,2	3168	3,68	1231,1	27,89	59,62	50,53	124,0	611,5	429,6	13,00	178,4	441,2	4150,5	107,2	78,1	421,3	2,28
	Rci	412,1	226,9	2717	28,09	543,4	80,11	50,32	374,88	157,0	3950,6	528,3	11,29	219,4	2953,8	4956,3	106,2	361,6	533,4	13,31
SP 11	Aci	159,5	83,4	842	0,18	722,7	2,04	29,41	3,04	23,7	140,4	224,1	1,97	88,3	15,5	1738,4	55,5	8,1	226,9	0,05
	Sci - g	438,3	240,8	2159	0,04	2142,5	31,04	78,95	29,04	68,1	5065,6	627,9	15,41	259,7	193,6	4836,9	142,0	154,5	627,4	16,37
	Cci - g	161,4	86,9	1057	0,01	798,0	7,48	24,42	10,80	26,0	1168,9	214,4	31,29	93,8	33,6	1716,4	43,5	45,3	219,8	3,86
	Rca	105,5	51,9	346	0,01	286,1	0,55		10,21	18,4	574,7	141,5	9,43	58,7	0,0	993,2	30,5	35,4	132,9	0,16
SP 57	A	9,9	2,3	116	44,81	3,7	3,16		50,03	1,9	48,4	4,9	4,50	1,4	85,4	531,1	17,2	427,6	7,9	1,40
	A/S	21,0	6,1	525	41,94	31,3	14,80	1,52	40,54	2,2	223,5	11,5	8,78	3,1	83,3	956,3	23,5	171,3	13,6	1,12
	S1	111,4	33,0	1265	7,99	114,3	20,52	10,94	26,13	13,6	818,7	65,9	21,63	35,2	0,0	3534,8	54,4	70,7	118,9	1,14
	S2	118,3	37,2	951	7,71	n.d	37,22	12,74	50,50	13,8	4241,1	77,1	14,96	38,1	28,7	3339,1	55,0	143,3	109,7	14,90

VIII. Annexe VIII “Look-up tables”

VIII.1 Cd

Table A9.2 Look-up table to derive values of the total critical Cd concentrations in soil drainage water $Cd_{tot,SDW,crit}$

OM	pCO ₂	SPM	DOC	[Cd] _{rot,SDW/csit} (mg.m ⁻³)									
				pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
%dw	× air	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
10	3	0	0	4.04	2.79	1.92	1.33	0.93	0.66	0.47	0.35	0.28	0.30
10	3	0	5	4.04	2.80	1.93	1.38	1.03	1.15	1.39	0.97	0.71	0.50
10	3	0	15	4.04	2.81	1.97	1.47	1.23	2.01	2.83	2.10	1.57	0.91
10	3	0	50	4.05	2.86	2.11	1.80	1.89	4.48	6.26	5.37	4.43	2.32
10	3	0	100	4.07	2.94	2.36	2.29	2.81	7.33	9.77	9.14	8.20	4.30
10	3	50	0	4.05	2.82	1.95	1.38	0.99	0.73	0.57	0.49	0.47	0.57
10	3	50	5	4.06	2.82	1.96	1.42	1.09	1.23	1.50	1.11	0.91	0.77
10	3	50	15	4.06	2.84	2.00	1.51	1.29	2.09	2.94	2.25	1.77	1.18
10	3	50	50	4.07	2.89	2.14	1.84	1.95	4.56	6.37	5.51	4.63	2.59
10	3	50	100	4.08	2.96	2.39	2.33	2.87	7.41	9.87	9.29	8.40	4.57
10	30	0	0	4.04	2.79	1.92	1.34	0.96	0.70	0.55	0.53	0.68	1.22
10	30	0	5	4.04	2.80	1.94	1.38	1.05	1.03	0.81	0.68	0.76	1.25
10	30	0	15	4.04	2.81	1.97	1.48	1.24	1.67	1.30	0.98	0.92	1.31
10	30	0	50	4.05	2.86	2.12	1.81	1.88	3.68	2.95	2.03	1.46	1.53
10	30	0	100	4.07	2.94	2.36	2.29	2.77	6.16	5.11	3.52	2.24	1.84
10	30	50	0	4.06	2.82	1.95	1.38	1.01	0.78	0.66	0.67	0.88	1.49
10	30	50	5	4.06	2.82	1.97	1.43	1.11	1.11	0.91	0.83	0.96	1.52
10	30	50	15	4.06	2.84	2.00	1.52	1.30	1.75	1.41	1.13	1.11	1.58
10	30	50	50	4.07	2.89	2.15	1.85	1.94	3.76	3.05	2.18	1.66	1.80
10	30	50	100	4.08	2.96	2.39	2.33	2.83	6.24	5.21	3.66	2.44	2.11
50	3	0	0	3.98	2.74	1.91	1.33	0.93	0.66	0.47	0.35	0.28	0.30
50	3	0	5	4.02	2.80	2.01	1.52	1.27	1.17	1.39	0.97	0.71	0.50
50	3	0	15	4.11	2.94	2.24	1.89	1.88	2.06	2.83	2.10	1.57	0.91
50	3	0	50	4.45	3.48	3.01	3.07	3.76	4.59	6.26	5.37	4.43	2.32
50	3	0	100	5.06	4.29	4.08	4.61	6.07	7.48	9.77	9.14	8.20	4.30
50	3	50	0	4.03	2.81	2.00	1.45	1.10	0.88	0.77	0.76	0.84	1.06
50	3	50	5	4.07	2.87	2.10	1.64	1.43	1.39	1.69	1.38	1.28	1.27
50	3	50	15	4.16	3.00	2.32	2.01	2.04	2.28	3.14	2.51	2.13	1.67
50	3	50	50	4.50	3.54	3.10	3.19	3.92	4.81	6.56	5.78	4.99	3.08
50	3	50	100	5.11	4.35	4.16	4.73	6.23	7.71	10.07	9.56	8.76	5.07
50	30	0	0	3.98	2.74	1.91	1.34	0.96	0.70	0.55	0.53	0.68	1.22
50	30	0	5	4.02	2.81	2.02	1.53	1.25	1.04	0.81	0.68	0.76	1.25
50	30	0	15	4.11	2.94	2.24	1.89	1.82	1.70	1.30	0.98	0.92	1.31
50	30	0	50	4.45	3.48	3.01	3.05	3.60	3.75	2.95	2.03	1.46	1.53
50	30	0	100	5.06	4.29	4.07	4.57	5.82	6.27	5.11	3.52	2.24	1.84
50	30	50	0	4.03	2.81	2.00	1.46	1.12	0.93	0.85	0.94	1.24	1.98
50	30	50	5	4.07	2.87	2.10	1.64	1.41	1.26	1.11	1.09	1.32	2.01
50	30	50	15	4.16	3.00	2.32	2.00	1.98	1.92	1.61	1.39	1.48	2.08
50	30	50	50	4.50	3.54	3.09	3.17	3.76	3.97	3.25	2.44	2.02	2.30
50	30	50	100	5.11	4.35	4.16	4.69	5.99	6.49	5.41	3.93	2.81	2.61

VIII.2 Pb

Table A9.3 Look-up table to derive values of the total critical Pb concentrations in soil drainage water $Pb_{tot,SDW,crit}$

OM	pCO ₂	SPM	DOC	[Pb] _{tot,SDW(crit)} (mg m ⁻³)										
				pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
%dw	× air	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	
10	3	0	0	34.72	11.42	3.83	1.32	0.46	0.16	0.06	0.04	0.06	0.17	
10	3	0	5	34.80	11.55	4.02	1.58	0.77	1.00	1.44	2.13	2.06	2.32	
10	3	0	15	34.96	11.83	4.42	2.09	1.39	2.48	3.96	6.14	6.03	6.60	
10	3	0	50	35.53	12.82	5.83	3.92	3.45	6.81	11.74	18.84	19.56	21.55	
10	3	0	100	36.33	14.25	7.92	6.52	6.27	12.11	21.85	35.05	38.10	42.72	
10	3	50	0	37.33	14.51	7.43	5.53	5.40	5.96	6.88	8.07	9.43	11.16	
10	3	50	5	37.41	14.65	7.62	5.79	5.71	6.81	8.25	10.12	11.43	13.31	
10	3	50	15	37.57	14.93	8.02	6.31	6.34	8.28	10.76	14.12	15.41	17.60	
10	3	50	50	38.13	15.91	9.43	8.14	8.40	12.62	18.55	26.83	28.93	32.54	
10	3	50	100	38.94	17.34	11.52	10.75	11.21	17.92	28.66	43.04	47.47	53.71	
10	30	0	0	34.72	11.41	3.83	1.31	0.46	0.17	0.10	0.15	0.42	1.39	
10	30	0	5	34.80	11.55	4.02	1.57	0.76	0.78	0.99	1.04	1.27	1.99	
10	30	0	15	34.96	11.83	4.42	2.09	1.37	1.94	2.76	2.81	2.96	3.20	
10	30	0	50	35.52	12.82	5.83	3.91	3.38	5.73	8.86	8.98	8.90	7.44	
10	30	0	100	36.33	14.25	7.92	6.50	6.15	10.65	17.32	17.72	17.37	13.50	
10	30	50	0	37.33	14.50	7.42	5.53	5.41	6.01	6.90	8.14	9.79	12.38	
10	30	50	5	37.41	14.64	7.62	5.79	5.72	6.58	7.80	9.03	10.64	12.98	
10	30	50	15	37.57	14.92	8.01	6.31	6.32	7.75	9.57	10.80	12.33	14.19	
10	30	50	50	38.13	15.91	9.42	8.14	8.33	11.53	15.66	16.96	18.27	18.43	
10	30	50	100	38.94	17.34	11.51	10.73	11.09	16.45	24.13	25.70	26.73	24.49	
50	3	0	0	32.85	11.08	3.81	1.32	0.46	0.16	0.06	0.04	0.06	0.17	
50	3	0	5	34.36	12.59	5.32	2.75	1.68	1.03	1.44	2.13	2.06	2.32	
50	3	0	15	37.41	15.65	8.37	5.54	3.93	2.56	3.96	6.14	6.03	6.60	
50	3	0	50	48.44	26.65	18.71	14.51	10.79	7.04	11.74	18.84	19.56	21.55	
50	3	0	100	65.13	42.23	32.89	26.24	19.31	12.51	21.85	35.05	38.10	42.72	
50	3	50	0	39.22	18.52	12.52	11.53	12.44	14.23	16.59	19.51	22.76	26.80	
50	3	50	5	40.73	20.03	14.03	12.97	13.66	15.11	17.94	21.49	24.77	28.95	
50	3	50	15	43.78	23.08	17.08	15.76	15.91	16.62	20.45	25.49	28.74	33.24	
50	3	50	50	54.80	34.07	27.44	24.73	22.77	21.10	28.24	38.20	42.27	48.18	
50	3	50	100	71.49	49.67	41.64	36.46	31.29	26.57	38.35	54.41	60.81	69.35	
50	30	0	0	32.85	11.07	3.80	1.32	0.46	0.17	0.10	0.15	0.42	1.39	
50	30	0	5	34.36	12.59	5.32	2.73	1.57	0.80	0.99	1.04	1.27	1.99	
50	30	0	15	37.41	15.65	8.36	5.48	3.66	2.00	2.76	2.81	2.96	3.20	
50	30	0	50	48.43	26.65	18.67	14.35	10.22	5.91	8.86	8.98	8.90	7.44	
50	30	0	100	65.13	42.21	32.82	25.99	18.51	11.00	17.32	17.72	17.37	13.50	
50	30	50	0	39.22	18.51	12.51	11.53	12.47	14.32	16.59	19.50	23.12	28.02	
50	30	50	5	40.73	20.03	14.03	12.95	13.55	14.85	17.49	20.39	23.97	28.63	
50	30	50	15	43.78	23.08	17.07	15.71	15.64	16.06	19.26	22.16	25.67	29.84	
50	30	50	50	54.80	34.07	27.40	24.56	22.20	19.98	25.36	28.33	31.60	34.08	
50	30	50	100	71.49	49.65	41.58	36.20	30.49	25.06	33.82	37.07	40.07	40.13	

Résumé

Les Eléments Traces Métalliques (ETM : Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb et Zn) sont dispersés dans l'atmosphère à la suite de processus naturels et anthropiques. Les écosystèmes forestiers, même éloignés de sources de pollutions aigues, sont sous l'influence d'apports atmosphériques. Leur interaction importante avec l'atmosphère les rend sensibles à cette pollution.

Ils font l'objet d'une protection vis-à-vis de la pollution atmosphérique par la définition de charges critiques.

L'impact potentiel des ETM dans les écosystèmes forestiers est fortement lié à leur dynamique aux interfaces atmosphère/végétation et sol/solution. En effet, le couvert forestier modifie les apports atmosphériques et la solution de sol est le vecteur principal des ETM vers la biosphère et les eaux de surface et souterraines.

Ce travail a consisté en l'analyse des ETM (teneurs et spéciation) dans différents compartiments de l'écosystème (apports atmosphériques hors et sous couvert forestier, sols et solution de sol, végétation) au niveau de six placettes forestières françaises. Les résultats obtenus ont permis d'étudier et de mettre en relation la partition des ETM entre les phases totales, extractibles et en solution des métaux dans les sols avec des paramètres du sol. Le pH du sol est le paramètre le plus significatif pour la prédiction de l'extractibilité et de la solubilité des ETM en solution. La complexation en solution par des colloïdes organiques contrôle la solubilité de certains éléments (Cu, Pb). Les apports atmosphériques actuels sont modérés et montrent une influence régionale plus marquée dans le nord-est de la France. Le couvert forestier modifie significativement les apports atmosphériques. Certains flux (Cd, Ni, Cu et Zn) sont diminués du fait de l'assimilation des éléments par le couvert au moment du dépôt. D'autres flux sont augmentés (Cr, Pb, Sb) sous le couvert forestier, du fait de l'accumulation de dépôt sec. Le bilan des ETM à l'échelle de la placette (accumulation ou perte) dépend du type de sol, de la solubilité de l'élément considéré dans la solution de sol et de sa mobilité dans la végétation.

Les limites et charges critiques ont été déterminées et la comparaison avec les concentrations dans les solutions de sol et les apports actuels n'ont pas montré de dépassement.

Mots clés : Eléments Traces Métalliques, Forêt, Bilan, Dépôt atmosphérique, Spéciation, Charges Critique, Modelisation

Abstract

Trace Metals (TM: Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb and Zn) are dispersed in the atmosphere due to both natural and anthropogenic processes. Forest ecosystems can receive atmospheric inputs, even if they are located far from direct emission sources. In fact, forest ecosystems are particularly sensitive to atmospheric inputs since forest cover can interact with atmospheric pollution. Forest ecosystems are protected from TM atmospheric inputs through the definition of Critical Loads.

TM impact on forest ecosystem is linked to their dynamic at the atmosphere/vegetation and soil/solution interfaces. Indeed, forest cover modifies atmospheric inputs. Moreover, it is through soil solution that TM are available to the biosphere and can reach ground and surface waters.

During this work, TM content and speciation were determined in diverse compartments of the ecosystem (open field precipitation, throughfall, soil, soil solution and vegetation) on six forested catchments. TM partitioning between total and extractable content and soil solution, was studied in relation with soil parameters. pH was the most significant parameter for most TM extractability and solubility prediction. Cu and Pb solubility was also greatly influenced by complexation with organic colloids. Atmospheric inputs are moderate and regional differences reveal a stronger atmospheric influence on the North-East of France. Forest cover greatly modifies atmospheric inputs. Some fluxes (Cd, Ni, Cu and Zn) are reduced because of direct assimilation by forest canopy. Other fluxes (Pb, Cr and Sb) are increased following dry deposition accumulation on forest canopy. Elemental budget at the plot scale depend on soil type, TM solubility in soil solution and TM mobility in trees.

Critical limits and loads have been evaluated and comparison with current soil solution concentration and atmospheric inputs revealed no exceedance.

Key-Words: Trace Metal, Forest, Budget, Atmospheric deposition, Speciation, Critical Loads, Modelling.