HAL
open science

Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical

Anne Poszwa

▶ **To cite this version:**

Anne Poszwa. Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10128 . tel-01747534

HAL Id: tel-01747534

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747534

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

52 704

SC N2000 128B

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Formation doctorale Sciences de la Terre
Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
54 506 Vandoeuvre-les-Nancy

INRA, Centre de Nancy
Unité Ecosystèmes Forestiers
Equipe Cycles Biogéochimiques
54 280 Champenoux

Thèse

présentée à

l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences de la Terre

par

Anne Poszwa

Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical.

Soutenue publiquement le 13 octobre 2000 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. JAUZEIN Professeur à l'Université de Nancy I	Président
	G. JACKS Professeur à l'Institut Royal de Technologie de Stockholm	Rapporteur
	B. DUPRÉ Directeur de Recherches au CNRS de Toulouse	Rapporteur
Mme.	C. GRIMALDI Chargée de Recherches à l'INRA de Rennes	Examinateur
MM.	J.F. DHÔTE Chargé de Recherches à l'ENGREF de Nancy	Examinateur
	E. DAMBRINE Directeur de Recherches à l'INRA de Nancy	Examinateur

Petit avant propos

Etienne Dambrine m'a appris et aidée énormément, il m'a encouragée et m'a offert des conditions oh combien favorables pour réaliser ce travail. Il m'a offert son amitié.... C'est naturellement à lui que j'adresse mes plus « titanesques » remerciements.

Un immense merci à Bruno Ferry. Son aide m'a été très précieuse. Il m'a offert « L'outil » sans lequel mon travail n'aurait pas été ce qu'il est. Apprendre avec lui à manipuler « la Game Boy » a été un un réel plaisir.

Je remercie très chaleureusement Benoît Pollier. J'ai toujours pu compter sur son aide : sur le terrain (tant de mémorables campagnes de prélèvement!), au laboratoire, devant un ordinateur, souris en main..... et hors travail.....Ami !

Merci à Jacques Ranger, à Jean Luc Dupouey, à Marie Pierre Turpault, Claude Nys pour leur aide et leurs conseils avisés.

Merci à Michel Loubet, pour m'avoir permis de travailler au Laboratoire de Géochimie à l'Université de Toulouse et d'utiliser à chaque fois que j'en avais besoin le matériel nécesaire à mon travail.

Je remercie vivement les membres du Jury, Catherine Grimaldi, Jean Francois Dhôte, Bernard Dupré, Gunnar Jacks, Michel Jauzein.

Grand merci à mon amie Tonie Wickman, qui m'a enseigné les secrets des isotopes du strontium. Je me suis si souvent inspirée de ses propres travaux.

Je remercie spécialement Claude Bréchet pour son aide, pour toute l'expérience du laboratoire qu'il m'a fait partager et Pierre Brunet pour m'avoir tout appris de l'utilisation d'un spectromètre de masse.

Merci à tous ceux qui à un moment ou à un autre m'ont offert leur aide, leurs conseils utiles et leur sourire : Nicole Catania, Marie Lyse Clause, Dominique Gelhaye, Serge Didier, Pierre Montpied, Maurice Bonneau, Nathalie Schvester, Nadège Barroy, Pascal Bonnaud, Séverine Bienaimée, Maryse Bitsch, Louisette Gelhaye, Sylvie Cocaud, Micheline Colin-Belgrand, Gilles Nourrisson, Jorg Fichter, José Genon, Jacqueline Marchand, Daniel Humbert, Yves Lefèvre, Paulette Guilliem, Marie Knipper, Natacha Tessier, Séverine Richard, Claude Coppin, Alhame Ezzaïm, Christelle Utérano, André Clément.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Grands remerciements aux personnes qui m'ont accueillie et aidée à la station de Svartberget en Suède ; je pense en particulier à Kevin Bishop, à celles qui m'ont accueillie et procuré leur aide : à l'Université des Sciences Agriculturales de Umeå, à l'institut Royal de Technologie de Stockholm, en Guyane (à Kourou et sur mes sites d'étude), au Laboratoire de Géochimie de Toulouse. Merci à Olivier Atteia pour son aide lors de nos prélèvements en Suisse.

Merci à Concha Moares, ma colocataire de bureau hors pair, pour sa gaité Galicienne. Merci à Laurent Augusto pour sa gentillesse et pour tous les services qu'il a pu me rendre.

Je souhaite remercier les personnes qui ont fait avec moi un bout de chemin. A leur soutien et à leur amitié : Mark Bakker et Magali Geai, Vincent Badeau, Jean Hugues Jussy, Waltraud Koerner, Said Belkacem, Bernd Zeller toujours paré de sa légendaire « exxcellente» humeur et Cathy, Frederic Gérard, Sébastien Allié, Jean Pierre Renaud, Cédric Menetrier, Mathieu Francois, Quentin Ponette, Christian Hossann, Renato Marques, Cécile Quantin, Pierre Wagner, Ahmed Charaf, Gérald Goetl.

Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié du soutien scientifique, technique et humain de beaucoup de personnes. Je tiens à exprimer mes remerciements à tous.

Merci à L'INRA et à la Région Lorraine pour m'avoir permis financièrement de réaliser ce travail.

A mes amis de Bourgogne et de Moselle

A l'aide affectueuse de ma Petite Famille,

A Bruno, que je suis heureuse d'avoir rencontré sur mon chemin de thésarde....

Table des matières

Première partie

1. INTRODUCTION 1

1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE 1

1.1.1 Acidité des sols : définition, extension et contraintes 1

1.1.1.1 Définition de l'acidité d'un sol 1

1.1.1.2 Les sols acides : extension 2

1.1.1.3 Effet de l'acidité des sols sur les êtres vivants 2

1.1.1.4 Mécanismes par lesquels le Ca réduit les effets de l'acidité 3

1.1.2 Acidification et alcalinisation des sols 4

1.1.2.1 Evolution récente de l'acidité des sols 4

1.1.2.2 Mécanismes 4

1.1.2.3 Origine des cations alcalins et alcalino-terreux dans les écosystèmes forestiers 5

1.1.2.4 Sorties 7

1.2 L'OUTIL STRONTIUM, TRACEUR DU CA 8

1.2.1 Similitude entre calcium et strontium 8

1.2.1.1 Abondance naturelle du strontium 8

1.2.1.2 Rapport Sr/Ca dans les roches, les sols et les eaux 8

1.2.1.3 Calcium et strontium dans les plantes 9

1.2.2 Les isotopes de Sr 10

1.2.2.1 Caractères généraux 10

1.2.2.2 Variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sources de Sr 10

1.2.2.3 Principe de la méthode de traçage par les isotopes du Sr 11

1.2.3 Application des isotopes du Sr à l'étude des sources de Ca 12

1.2.3.1 Estimation des vitesses d'altération et de l'équilibre des bilans minéraux 12

1.2.3.2 Etude rétrospective des changements environnementaux 13

1.2.3.3 Gradients isotopiques dans les sols et profondeur de prélèvement minéral par les arbres 14

1.3 OBJECTIFS DE LA THESE 14

2. MATERIEL ET METHODES 17

2.1 SITES D'ETUDES 17

2.1.1.1 Site de Petit Saut, sous climat tropical humide 17

2.1.1.2 Bassin versant de Svartberget, sous climat boréal 18

2.1.1.3 Bassin versant du Strengbach, Aubure, sous climat tempéré 19

2.1.1.4 Site du Jura, sous climat tempéré 21

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

2.2 ECHANTILLONNAGES DE LA VEGETATION ET DES SOLS 21
2.3 ANALYSES SYSTEMATIQUES 22
2.3.1 Concentrations en Ca et Sr *23*
2.3.2 Analyses isotopiques du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ *23*
2.3.2.1 Prétraitements 23
2.3.2.2 Chimie du Sr 24
2.3.2.3 Mesure du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ 25
2.4 ANALYSES PARTICULIERES A SVARTBERGET 26
2.5 PRELEVEMENTS ET ANALYSES PARTICULIERES A AUBURE 26
2.6 MODELISATION : FONCTIONNEMENT ET PARAMETRAGE 28

3. RESULTATS 30

3.1 COMPARAISON DES CYCLES DU CA ET DU SR DANS DIFFERENTS ECOSYSTEMES FORESTIERS 30
3.1.1 Contexte et objectifs *30*
3.1.2 Synthèse des résultats *31*
3.1.2.1 Relations entre Ca et Sr dans les eaux et la végétation 31
3.1.2.2 Comparaison des concentrations en Ca et Sr dans les différents sites 31
3.1.2.3 Variation du rapport Sr/Ca entre le sol et les arbres des différents sites 32
3.1.2.4 Variation du rapport Sr/Ca des racines aux feuilles des arbres 33
3.1.2.5 Variation du rapport Sr/Ca dans les racines et sur le complexe d'échange en fonction de la profondeur du sol 33
3.1.3 Conclusion *34*
3.2 ROLE DES RACINES PROFONDES DANS L'ALIMENTATION MINERALE DES ARBRES EN FORET TROPICALE HUMIDE 36
3.2.1 Contexte et objectifs *36*
3.2.2 Principaux résultats *37*
3.2.2.1 Variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr disponible du sol avec la profondeur 37
3.2.2.2 Profondeur de prélèvement de Sr et Ca 38
3.2.3 Conclusion *38*
3.3 VARIATION DES CONCENTRATIONS EN CA ET SR ET DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{87}SR/^{86}SR$ DANS DES ECOSYSTEMES FORESTIERS BOREAUX : 40
3.3.1 Contexte et objectifs *40*
3.3.2 Principaux résultats *41*
3.3.2.1 Concentrations en Ca et Sr 41
3.3.2.2 Variation des rapports isotopiques de l'oxygène 41
3.3.2.3 Variation des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols 41
3.3.2.4 Différence des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des pins et des épicéas 42
3.3.2.5 Paramètres du modèle 42
3.3.2.6 Implication en terme de cycle biologique et d'altération minérale préférentielle 43
3.3.2.7 Implication sur les mesures de profondeur de prélèvement en Sr 44

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

3.3.3 conclusion *44*

3.4 STRESS HYDRIQUE OU CHIMIQUE : UNE ETUDE ISOTOPIQUE RETROSPECTIVE DES CAUSES DU DEPERISSEMENT FORESTIER DE L'EPICEA DANS LES VOSGES 45

3.4.1 Contexte et objectifs *45*

3.4.2 Principaux résultats *47*

3.4.2.1 Variation des concentrations sur le complexe d'échange et dans les solutions de sol au cours du temps 47

3.4.2.2 Evolution du peuplement et caractéristiques des arbres échantillonnés 48

3.4.2.3 Variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des concentrations dans les cernes entre 1952 et 1994 49

3.4.2.4 Relations entre les concentrations et les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes 50

3.4.2.5 Evolution des rapports isotopiques et des concentrations dans les cernes au cours des années sèches 50

3.4.2.6 Gradients chimiques et isotopiques dans les sols et signature isotopique du bois des arbres associés 51

3.4.3 Discussion *51*

3.4.3.1 Acidification des sols au cours de la dernière décennie 51

3.4.3.2 Statut social, rapports isotopiques, teneurs chimiques des bois et profondeur de prélèvement des épicéas 52

3.4.3.3 Variation du $\Delta^{13}C$ au cours du temps 52

3.4.3.4 Modélisation des rapports isotopiques du Sr dans les arbres 53

3.4.3.5 Variation spatiale du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres et des sols et relation avec la profondeur de prélèvement 55

3.4.3.6 Variation de la composition chimique et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes au cours du temps 56

3.4.3.7 Effet de la sécheresse 57

3.4.4 Conclusion *58*

4. SYNTHESE 59

4.1 ANALOGIE ENTRE SR ET CA 59

4.2 VARIATIONS DU RAPPORT ISOTOPIQUE $^{87}SR/^{86}SR$ DANS LES ECOSYSTEMES FORESTIERS 60

4.2.1 Description du modèle *61*

4.2.2 Effet des variations de flux et de signatures isotopiques du Sr déposé et libéré par altération *63*

4.2.3 Effet de la végétation *64*

4.2.4 Effet d'une perte par drainage des cations échangeables des sols *64*

4.3 APPLICATION AUX DIFFERENTS ECOSYSTEMES 65

4.3.1 Forêt tropicale humide *65*

4.3.2 Forêt résineuse boréale *66*

4.3.3 Plantation résineuse sous climat tempéré *67*

5. CONCLUSIONS GENERALES 68

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 70

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Deuxième partie

Article 1

Poszwa Anne, Dambrine Etienne, Pollier Benoît & Atteia Olivier. A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems (Accepté à Plant and Soil).

Article 2

Poszwa Anne, Dambrine Etienne, Ferry Bruno, Pollier Benoît & Loubet Michel. Do deep tree roots provide nutrients to the tropical rainforest? (Soumis à Biogeochemistry).

Article 3

Poszwa Anne, Ferry Bruno, Dambrine Etienne, Pollier Benoît, Wickman Tonie, Loubet Michel & Bishop Kevin. Variations of Ca and Sr concentrations and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in boreal forest ecosystems. Role of biocycling and depth of root uptake. (Soumis à Biogeochemistry).

Article 4

Poszwa A, Dambrine E, Pollier B & Fichter J (1998) Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure (Bassin Versant du Strengbach, Haut Rhin). Ecologie 29 (1-2): 407-410.

Article 5

Dambrine E, Pollier B, Poszwa A, Ranger J, Probst A, Viville D, Biron P & Granier A (1998) Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges mountains, North-Eastern France. Water Air Soil Pollut. 105: 43-52.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Première partie

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Liste des figures

Figure 1.1. Relation entre le taux de saturation du complexe d'échange en cations alcalins et alcalino-terreux et le pH eau des sols (Badeau et al., 1999).

Figure 1.2. Carte mondiale de la répartition des sols acides (d'après Wright, 1989).

Figure 1.3. Sols forestiers français et sols agricoles : comparaison de quelques propriétés dans la couche minérale 0-20 cm (Badeau et al., 1999).

Figure 1.4. Séquence d 'altérabilité potentielle des minéraux silicatés à la surface du globe : séquence de Goldich (1938).

Figure 1.5. Variation du rapport isotopique du Sr dans les dépôts atmosphériques en Suède en fonction de la latitude géographique (d'après Wickman, 1996).

Figure 2.1. Carte de localisation des grands types de sols, des profils de sols étudiés en détail et des arbres échantillonnés sur le site de Petit Saut (Guyane).

Figure 2.2. Localisation des deux sites étudiés (podzol et tourbe) sur le bassin versant de Svartberget (Suède).

Figure 2.3. Carte des peuplements et situation des dispositifs expérimentaux dans le bassin versant du Strengbach à Aubure (France).

Figure 2.4. Représentation schématique de l'élution progressive de Sr, Ca, Rb, avec HCl 2 N, 4 N et 6.5 N, sur résine échangeuse de cations, pendant la phase de calibration.

Figure 2.5. Courbes de calibration de 8 colonnes. Le Sr pur est élué et récolté dans 6 ml de solution après le passage de 24 ml de HCl 4 N.

Figure 2.6. Schéma de principe du spectromètre de masse isotopique.

Figure 2.7. Comparaison des rapports isotopiques obtenus par deux méthodes expérimentales différentes.

Figure 2.8. Modélisation des flux de Sr entre les réservoirs dans un écosystème forestier et rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ correspondants.

Figure 3.1. Corrélations Ca-Sr dans les pluviolessivats et solutions de sol à deux profondeurs et variation des concentrations en Ca et Sr dans différents organes d'épicéas à Aubure.

Figure 3.2. Variation des concentrations en Ca et Sr dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As) à Petit Saut (Guyane).

Figure 3.3. Podzol de Svartberget (Suède). Rapport molaire Sr/Ca dans les organes d'épicéa et pin (3 couples), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol sous ces arbres.

Figure 3.4. Aubure S90 (France). Rapport molaire Sr/Ca dans les organes d'épicéa (17 arbres), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol.

Figure 3.5. Petit Saut (Guyane). Rapports molaires Sr/Ca dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef) et *Dicorynia guianensis* (Dg) entourant la fosse P3, dans toutes les racines < 2mm et sur le complexe d'échange du sol (Profil P3)

Figure 3.6. Jura (Suisse). Rapports molaires Sr/Ca dans les organes d'épicéa et érable (3 couples), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol.

Figure 3.7. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As) entourant 4 profils de sols (P1, P2, P3, P4) et variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les racines fines en fonction de la profondeur dans ces profils à Petit Saut (Guyane).

Figure 3.8. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As) dans les zones I, II, III, et IV du site de Petit Saut.

Figure 3.9. Comparaison entre le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr des litières de feuilles prélevées autour de chaque profil de sol (P1, P2, P3, P4) et du Sr des feuilles de l'individu le plus proche de ces profils, pour chaque espèce (Petit Saut, Guyane).

Figure 3.10. Svartberget, podzol (Suède). Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le bois d'aubier et les racines d'épicéa et de pin, sur le complexe d'échange du sol, dans le sol total et les eaux de nappe sous ces arbres.

Figure 3.11. Svartberget, tourbe (Sva 3). Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le bois d'aubier et les racines d'épicéa et de pin, dans les solutions de sol, sur le complexe d'échange du sol et dans le sol total sous ces arbres.

Figure 3.12. Flux, stocks et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ prédits dans les peuplements (a) d'épicéas et (b) de pins après 100 ans de simulation : effet du cycle biologique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Figure 3.13. Flux, stocks et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ prédits dans les peuplements (a) d'épicéas et (b) de pins après 100 ans de simulation : effet de l'altération rhizosphérique spécifique.

Figure 3.14. Variation des concentrations en cations échangeables entre 1990 et 1996 dans les sols de la pessière S90 à Aubure.

Figure 3.15. Variation temporelle des concentrations en éléments minéraux dans les solutions de sol gravitaires récoltées à 10 et 60 cm de profondeur dans la pessière S90 à Aubure.

Figure 3.16. Variation (a) de la largeur des cernes et (b) du $\Delta^{13}C$ (‰) dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994.

Figure 3.17. Variation du $\Delta^{13}C$ (‰) dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes et années sèches).

Figure 3.18. Variation du rapport isotopique du Sr dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90) entre 1952 et 1994 (années moyennes et années sèches).

Figure 3.19. Variation des concentrations en (a) Ca; (b) Sr et (c) du rapport Sr/Ca dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes).

Figure 3.20. Variation (a) du rapport Sr/Ca et des concentrations (b) en K et (c) en Mg dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes).

Figure 3.21. Différence de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ ou de teneurs entre les cernes formés pendant une année sèche et ceux formés pendant une période d'années moyennes précédant et suivant cette année sèche (5 épicéas, Aubure S90).

Figure 3.22. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des racines fines et des cernes 1996-1998 de l'épicéa E 1 et des épicéas E 1 + E 2 + E 3 à Aubure (S90).

Figure 3.23. Flux annuels de Sr et de Ca dans la pessière S90 à Aubure.

Figure 4.1. Représentation schématique des compartiments et flux considérés dans le modèle de simulation des signatures isotopiques du Sr.

Figure 4.2. Création d'un gradient isotopique dans le sol en fonction de la profondeur, pour différents flux de Sr déposés par la pluie et libérés par altération. Résultats sur le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation.

Figure 4.3. Effet de différentes signatures isotopiques de l'altération dans les horizons de sol sur la forme du gradient $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le sol en fonction de la profondeur après 100 ans de simulation.

Figure 4.4. Effet du recyclage plus ou moins intense du Sr (par les chutes de litières) sur le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation.

Figure 4.5. Effet de la proportion de Sr prélèvé à partir des différents horizons de sol sur le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation.

Figure 4.6. Evolution dans le temps du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ d'un arbre, du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ et du stock de Sr échangeable des différents horizons du sol sous cet arbre, lors d'une augmentation de la proportion de Sr drainé.

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Principaux processus sources et puits de protons (Van Breemen et al., 1983).

Tableau 1.2. Fomule structurale des principaux minéraux et constituants argileux des sols.

Tableau 1.3. Variation des concentrations en Sr, Ca, Rb et K et des rapports molaires Sr/Ca dans différents types de roches (Faure, 1986).

Tableau 1.4. Variation des concentrations en Ca et Sr , du rapport molaire Sr/Ca et du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols, les eaux et la végétation. Exemple de deux sites.

Tableau 1.5. Concentrations en Sr et Rb, rapport molaire Rb/Sr et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des minéraux dans différentes roches.

Tableau 3.1. Stocks en Ca et Sr échangeables, rapport molaire Sr/Ca sur le complexe d'échange, teneurs en Ca et Sr total et rapport molaire Sr_{total}/Ca_{total} dans les sols des quatre sites étudiés.

Tableau 3.2. Concentrations en Ca, Sr et rapports molaires Sr/Ca dans les racines fines de surface et les feuilles de différentes espèces d'arbres, dans les quatre sites étudiés.

Tableau 3.3. Flux annuels de Ca (kg ha^{-1} yr^{-1}) et Sr (g ha^{-1} yr^{-1}) dans le bassin versant de Svartberget : paramètres utilisés dans le modèle.

Tableau 3.4. Flux (g ha^{-1} yr^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr libéré par altération dans chaque horizon de sol : paramètres utilisés comme apports dans le modèle avant l'implantation des arbres. Stock (g ha^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr échangeable dans chaque horizon, et flux (g ha^{-1} yr^{-1}) de Sr drainé, après 500 ans de végétation typique de lande (t=0).

Tableau 3.5. Comparaison des pertes moyennes annuelles en cations échangeables (éch.) entre 1990 et 1996, calculées par les bilans et mesurées sur le complexe d'échange. Stock total (0-70 cm) de cations échangeables dans le sol de la pessière S90 à Aubure, en 1990.

Tableau 3.6. Age, diamètre (à 1.30 m), hauteur totale et du houppier de cinq épicéas à Aubure (S90) en 1995. Largeur de cerne et $\Delta^{13}C$ moyen entre 1940 et 1994.

Tableau 3.7. Variables utilisées dans le modèle pour définir la phase d'équilibre du complexe d'échange des sols. Signature isotopique et stock de Sr échangeable dans chaque horizon à t = 0.

Tableau 3.8. Variation de la signature isotopique des arbres en fonction de leur proportion de prélèvement dans les différents horizons de sol.

Tableau 3.9. Stock de Sr échangeable et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols et l'arbre après 50 et 200 ans de simulation : effet d'une augmentation des dépôts atmosphériques.

Tableau 3.10. Stock de Sr échangeable et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols et l'arbre après 50 et 200 ans de simulation : effet d'une augmentation du drainage de chaque horizon de sol.

Tableau 4.1. Stocks en Sr échangeable, flux de Sr et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans les différents compartiments des trois sites étudiés (Petit Saut, Svartberget et Aubure).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

1. Introduction

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Acidité des sols : définition, extension et contraintes

1.1.1.1 Définition de l'acidité d'un sol

L'acidité d'un sol est définie par sa concentration en ions H+ et généralement exprimée par son pH ($\log_{10} 1/H^+$). Les sols dont le pH est inférieur à 5.5 sont dits acides, ceux dont le pH est supérieur à 8 sont dits basiques ou alcalins, un pH entre 5.5 et 8 correspondant à un sol neutre.

Une vue simplifiée des sols considère leur fraction fine comme la somme d'un ensemble colloïdal de charges globalement négatives pouvant adsorber ou échanger des cations (Pedro, 1994) et de minéraux à caractère très généralement alcalin, mais possédant des compositions et des cinétiques de dissolution très variables. Ces charges négatives des colloïdes sont soit permanentes (substitutions isomorphiques dans les argiles), soit variables et dépendantes du pH (sur les bordures des feuillets d'argiles, sur les matières organiques, sur les oxydes et hydroxydes). La somme de ces charges constitue la capacité d'échange cationique (CEC ou T). Le rapport S/T ou taux de saturation, représente la proportion de cations alcalins et alcalino-terreux (ou bases échangeables, $S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$) occupant la capacité d'échange cationique. Le complexe d'échange des sols alcalins ou neutres est saturé par les cations alcalins et alcalino-terreux Ca, Mg, K et Na. Le complexe d'échange des sols acides est désaturé en cations alcalins et alcalino-terreux et dominé par les ions à caractère acide : H ou Al. Les études statistiques montrent une corrélation générale entre le pH et le taux de saturation des sols (Badeau et al., 1999) mais la corrélation est mauvaise dans les sols très acides ou basiques (Figure 1.1). En milieu basique, le sol est saturé et le pH est imposé par la dissolution des minéraux carbonatés. En milieu acide, cette mauvaise relation s'explique par la diversité des constantes de dissociation des échangeurs organiques et minéraux, par l'affinité relative des échangeurs pour l'aluminium et par la variation des formes de l'aluminium avec le pH.

Ainsi, à taux de saturation constant, le pH des horizons de surface de sols acides, dominés par les échangeurs organiques, est généralement plus bas que celui des horizons profonds,

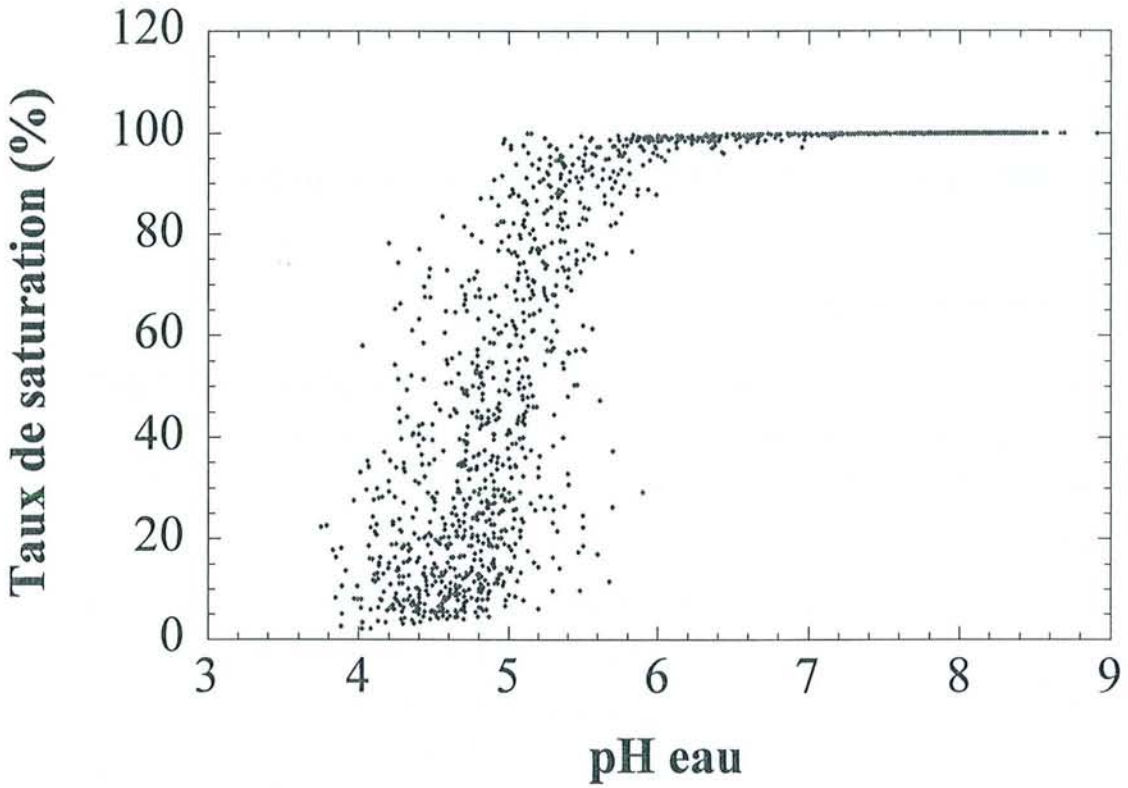


Figure 1.1. Relation entre le taux de saturation du complexe d'échange en cations alcalins et alcalino-terreux et le pH eau des sols (Badeau et al., 1999).

dominés par les échangeurs minéraux. Inversement, à pH équivalent, le taux de saturation d'un horizon de surface sera beaucoup plus élevé que celui d'un horizon profond.

1.1.1.2 Les sols acides : extension

Le pH des sols varie généralement entre 3.5 et 8.5. Il est inférieur à 4.5 dans les podzols, les sols bruns acides, les tourbes ou les sols ferralitiques. En moyenne, il se situe entre 4 et 5 dans les sols lessivés dégradés, entre 5 et 6.5 dans les sols bruns forestiers, entre 6.5 et 7.5 dans les sols calciques, entre 7.5 et 8.5 dans les sols calcaires et entre 8 et 9.5 dans les sols salsodiques. Les sols acides (Figure 1.2) représenteraient 20% des sols du globe, dont 50% en Asie et Amérique tropicale (Wright, 1989).

Les sols formés sur roches carbonatées ou en climat sec ne sont généralement pas acides. L'acidité a donc à la fois une distribution zonale, climatique et intrazonale, liée à la roche mère. Les sols sont particulièrement acides sous les climats humides boréaux et tropicaux. En montagne tempérée ou près des pôles, les faibles températures provoquent l'accumulation de matière organique acide. Les températures élevées et l'intensité des pluies des milieux tropicaux favorisent l'hydrolyse des minéraux et le lessivage des cations. A climat égal, les sols sont d'autant plus acides qu'ils sont pauvres en minéraux altérables et que l'âge des sols est grand (Bornand, 1978). La stabilité de vieilles plates-formes continentales (Afrique, Brésil) pendant de très longues durées a conduit à la formation de sols acides très profondément appauvris en cations alcalins et alcalino-terreux .

En France, Pedro & Scherer (1974) ont établi une carte pédogéochimique en se basant sur le pH et le taux de saturation des sols de la carte pédologique de France à l'échelle du 1.000 000 ème. Ils observent que 40% des sols ont un pH supérieur à 6.5 (sols calcaires et argileux). 60% des sols ont un pH plus bas, et sont désaturés. Les sols acides se trouvent surtout en forêt. Suivant Badeau et al. (1999), 12% des terres agricoles (0-20 cm) analysées en France par les laboratoires départementaux ont un pH inférieur à 5.5 tandis que 51% ont un pH compris entre 5.5 et 7. Par contre, plus de 60% des sols forestiers (réseau systématique 16 x 16 km) ont un pH compris entre 3.5 et 5.5 dans l'horizon 0-20 cm et 16% ont un pH compris entre 5.5 et 7. De la même manière, si on considère les horizons de surface, le taux de saturation de 40% des sols forestiers est inférieur à 50% (Figure 1.3).

1.1.1.3 Effet de l'acidité des sols sur les êtres vivants

Les contraintes majeures imposées par l'acidité des sols vis à vis de la croissance des plantes sont les suivantes (Marschner, 1995) :

- Toxicité liée aux fortes teneurs en protons, en aluminium et en manganèse.

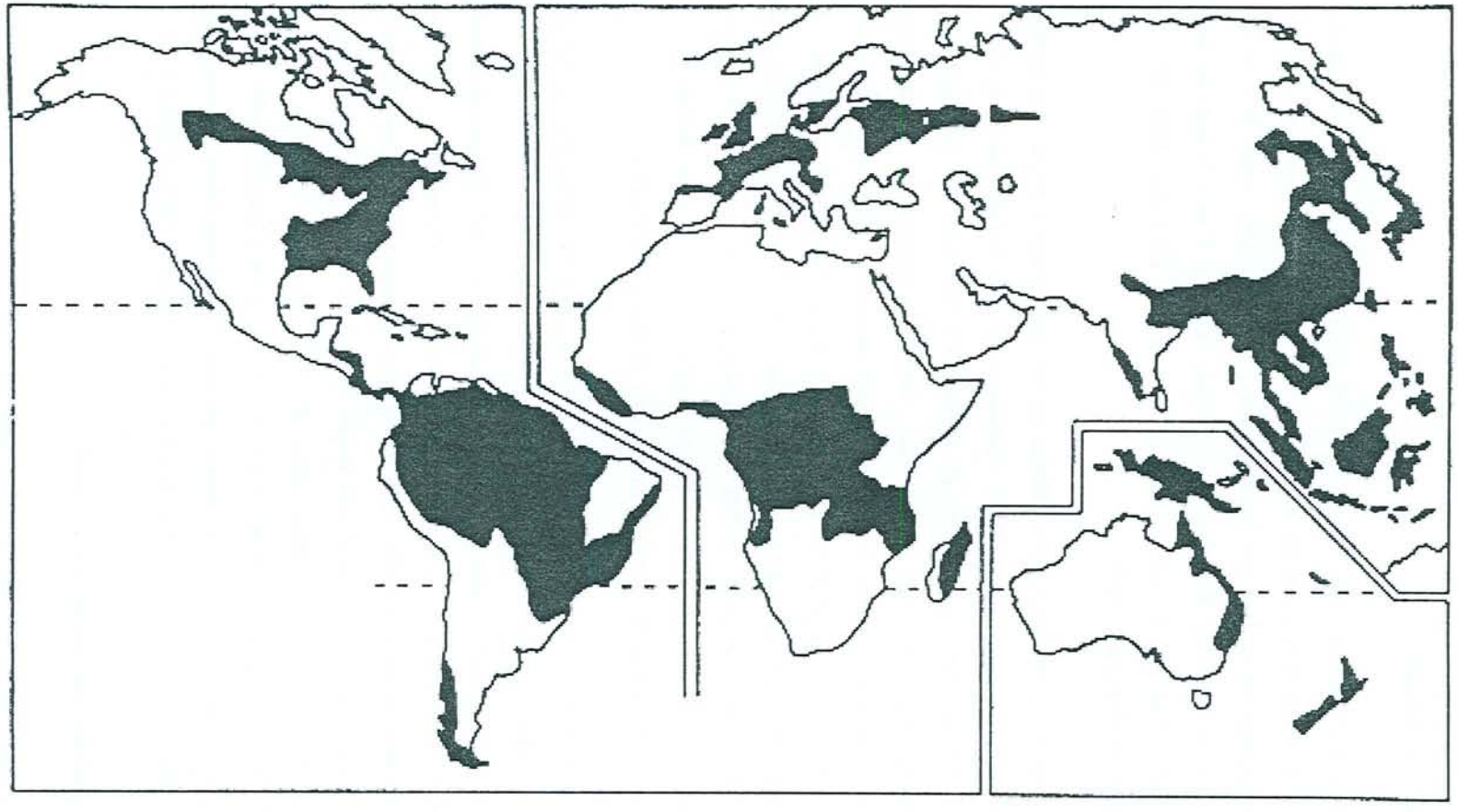


Figure 1.2. Carte mondiale de la répartition des sols acides (d'après Wright, 1989)

- Baisse de la disponibilité en macronutriments (P, Ca, Mg), micronutriments (Mb) et déficiences.
- Evolution des formes minérales d'azote biodisponible.
- Evolution de la microflore fongique (Devêvre et al., 1995).

L'ensemble de ces contraintes peut induire une réduction de la croissance racinaire, du prélèvement d'éléments minéraux et éventuellement d'eau. L'importance relative de ces contraintes dépend de l'espèce et des propriétés des sols. La toxicité aluminique et les carences en Ca et Mg apparaitraient dans 70% des sols acides d'Amérique tropicale et la plupart de ces sols sont déficients en phosphore (Sanchez & Salinas dans Marschner, 1995). Des symptômes de dépérissement dans les forêts du Nord-Est de l'Europe, apparus dès le début des années 1980 (Johnson et al., 1991), ont été attribués partiellement à une acidification des sols entraînant des carences minérales, essentiellement en Ca et en Mg (Dambrine et al., 1991 ; Probst et al., 1995 ; Boudot et al., 1995).

Dans les eaux de surface drainant les roches mères pauvres en cations alcalino-terreux, l'abondance et la distribution des espèces de poissons, insectes, invertébrés et de la microfaune, zooplancton et phytoplancton sont corrélées à la teneur en Ca des eaux et inversement corrélées à leur acidité (Guérold et al., 1993). Dans les eaux acides, l'aluminium soluble bloque la réplication des acides nucléiques et les divisions cellulaires (Matsumoto, 1991).

1.1.1.4 Mécanismes par lesquels le Ca réduit les effets de l'acidité

Le calcium est le plus abondant des cations alcalins et alcalino-terreux sur le complexe d'échange des sols. A ce titre, il joue un rôle essentiel dans l'équilibre acido-basique des sols. Par ailleurs, il joue un rôle important dans leur comportement physique. Il contribue fortement à l'organisation et la stabilisation de sa structure, par son pouvoir floculant vis à vis des argiles et son rôle de stabilisant des composés humiques.

Le calcium protège la croissance racinaire des végétaux contre le stress causé par de bas pH. Pour une espèce donnée, les besoins en Ca pour la croissance racinaire ne sont pas fixés mais fonction du pH et de la concentration des autres cations en particulier l'aluminium. En moyenne un taux de saturation molaire Ca/Al de 0.15 est nécessaire pour une croissance racinaire maximale. Pour des valeurs inférieures à celles-ci, le chaulage augmente à la fois la croissance racinaire et la longueur des poils absorbants (Marschner, 1995).

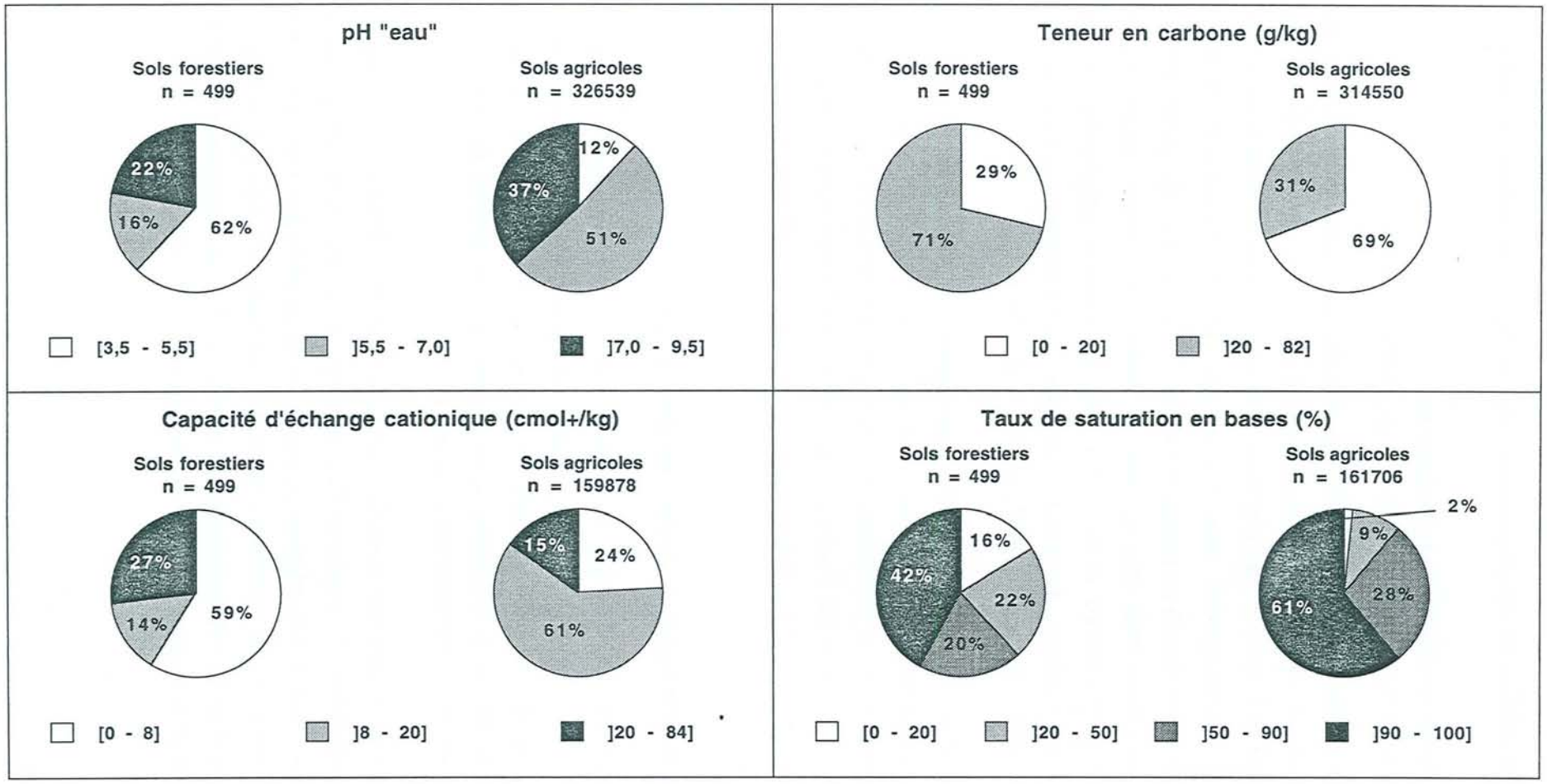


Figure 1.3. Sols forestiers français (réseau systématique 16 x 16 km) et sols agricoles (données ENSA INRA - Rennes). Comparaison de quelques propriétés dans la couche minérale 0-20 cm (Badeau *et al.* , 1999)

1.1.2 Acidification et alcalinisation des sols

1.1.2.1 Evolution récente de l'acidité des sols

Si la mesure de l'acidification des sols et les techniques de correction ont été mises au point depuis relativement longtemps en milieu agricole, en milieu forestier, la mise en évidence directe de la baisse de pH rapide des sols, l'analyse détaillée des causes et la prévision du risque d'acidification au cours du temps sont par contre relativement récentes.

Une acidification récente des sols forestiers a été montrée soit en comparant l'acidité ou le taux de saturation de sols échantillonnés à des périodes différentes (Hallbäcken & Tamm, 1986 ; Billet et al., 1988 ; Johnson et al., 1991 ; Johnson et al., 1994), soit en comparant les inventaires floristiques (Falkengren-Grerup & Herksson, 1990 ; Thimonier, 1994), soit en mesurant l'acidification progressive d'eaux de sources, de ruisseaux ou de lacs (Probst et al.,1990b).

Des bilans minéraux, calculés en mesurant l'ensemble des flux apportant ou soustrayant des éléments à la capacité d'échange cationique des sols, ont confirmé ces tendances et montré que la pollution atmosphérique acide en premier lieu et la sylviculture en second lieu étaient les principaux responsables de cette acidification.

1.1.2.2 Mécanismes

L'acidité des sols forestiers résulte de l'équilibre entre les sources d'acidité et les sources d'alcalinité. Le sol peut être représenté comme une série de réacteurs biogéochimiques dans lesquels des phases solides, minérales et organiques réagissent avec une solution. La composition de la solution est influencée par des apports de composés solides, liquides et gazeux, et par des exportations sélectives des produits de la réaction. Les réactions conduisant à la mise en solution d'un cation à partir des phases solides consomment une quantité équivalente d'acidité de la solution, tandis que celles conduisant à l'insolubilisation ou à la sortie d'un cation de la solution produisent une quantité équivalente d'acidité. Inversement des réactions conduisant à la mise en solution d'un anion à partir des phases solides ajoutent une quantité équivalente d'acidité à la solution tandis que celles conduisant à l'insolubilisation ou à la sortie d'un anion en solution consomment une quantité équivalente d'acidité.

Très généralement, les réactions acides-bases dans les sols sont des réactions réversibles, ce qui signifie que si dans un sens elles fournissent de l'acidité, dans l'autre elles consomment de l'acidité et fournissent de l'alcalinité (Van Breemen et al., 1983). Ces réactions sont

Tableau 1.1. Principaux processus sources et puits de protons (Van Breemen et al., 1983)

Apport atmosphérique *Précipitations liquides et solides * Fixation atmosphérique (H^+, NH_4^+, CO_2^+, N_2, NH_3, NO_x, SO_2, H_2S)	**Exportation de gaz potentiellement acides** (N_2, NH_3, Nox, SO_2, H_2S, CO_2)	
Sources de H^+	**Puits de H^+**	
Réactions d'oxydation	Réactions de réduction	
Prélèvement biologique de cations Libération d'anions par minéralisation	Libération de cations par minéralisation Prélèvement biologique d'anions	Végétation
Immobilisation de cations (adsorption, précipitation) Solubilisation d'anions (désorption, altération) Dissociation de H_2CO_3 Dissociation d'acides organiques Complexation d'ions métalliques Hydroxylation de l'aluminium	Libération de cations (désorption, altération) Immobilisation d'anions (adsorption, précipitations) Protonation des carbonates Protonation d'acides organiques Décomplexation d'ions métalliques Déshydroxylation de l'aluminium.	

Drainage de H^+

synthétisées sur le Tableau 1.1. En général, les réactions d'oxydation sont productrices d'acidité, les réductions produisent de l'alcalinité. Selon le milieu pédogéochimique, la réaction s'effectuera préférentiellement dans un sens, ou dans un autre. A l'intérieur d'un sol, le bilan des réactions peut varier considérablement à la fois dans le temps et dans l'espace.

Les processus qui tendent à acidifier un sol jouent soit sur l'augmentation des charges négatives du complexe d'échange (par accumulation de matière organique ou formation d'argiles) soit sur l'exportation des cations alcalins et alcalino-terreux, par exemple par drainage ou dans la biomasse (Reuss et Johnson, 1986). Les processus qui tendent à alcaliniser un sol sont ceux qui tendent à l'accumulation de cations alcalins et alcalino-terreux dans le sol. Ces cations peuvent provenir de dépôts atmosphériques comme les poussières calcaires d'origine saharienne, de la dissolution des roches, ou, comme très généralement en milieu agricole, des amendements.

1.1.2.3 Origine des cations alcalins et alcalino-terreux dans les écosystèmes forestiers

Les cations alcalins ou alcalino-terreux sont apportés naturellement à un écosystème soit par dépôts atmosphériques, soit par altération des minéraux de la roche et des sols.

1.1.2.3.1 Dépôt

Dans le dépôt atmosphérique, Na et Mg proviennent essentiellement des embruns marins, tandis que K et Ca ont des origines plus terrigènes ou anthropiques. Cette source atmosphérique est quantitativement importante, sous le vent des massifs calcaires et dans les zones comme le pourtour méditerranéen, fortement influencées par les poussières d'origine saharienne (Ulrich et al., 1998). Le rôle de ces dépôts dans la fertilité des sols est important dans les sites forestiers sur roche pauvre en milieu tempéré (Ulrich et al., 1998) et en milieu tropical humide (Jordan, 1982 ; Lesack & Melack, 1996), lorsque les sols sont fortement altérés et appauvris. Ces cations enrichissent prioritairement les horizons de surface. Les entrées de cations peuvent se faire également par apport en surface d'amendements ou de fertilisation, comme c'est fréquent en agriculture, mais leur application en forêt est rare.

1.1.2.3.2 Altération

L'altération, c'est à dire la dissolution ou la transformation des minéraux primaires, libère généralement des cations alcalins ou alcalino-terreux. Cette dissolution produit de l'alcalinité. Le flux de cations alcalins et alcalino-terreux dépend de la composition des minéraux (Tableau 1.2) et de leur vitesse d'altération :

Tableau 1.2. Formule structurale des principaux minéraux et constituants argileux des sols

Minéraux	**Formule structurale**
Plagioclase	$Na\ (Al\ Si_3\ O_8)$ - $Ca\ (Al_2\ Si_2\ O_8)$
Feldspath alcalin	$(K, Na)\ (Al\ Si_3\ O_8)$
Biotite	$K_2\ (Mg, Fe^{2+})_{6-4}\ (Fe^{3+}, Al, Ti)_{0-2}\ [Si_{6-5}\ Al_{2-3}\ O_{20}]\ (OH, F)_4$
Kaolinite	$Si_2\ O_2\ Al_2\ (OH)_4$
Illite	$(Si_{4-x}\ Al_x)\ O_{10}\ (Al, Fe^{III})_2\ OH_2\ K_x$
Montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Al_{2-x}\ Mg_x)\ OH_2\ C.E._x$
Vermiculite	$(\ Si_{4-x}\ Al_x\ )\ O_{10}\ (Mg_{3-y}\ Fe_y^{III})\ OH_2\ C.E._{(x-y)}$
Chlorite	$(\ Si_{4-x}\ Al_x\ )\ O_{10}\ (Mg, Fe^{II})_2\ (Mg_{3-x}\ Fe_x^{III})\ OH_8$

On peut classer les minéraux par ordre de solubilité décroissante (Figure 1.4), en sels (gypse) carbonates (calcaires, dolomies), minéraux ferro-magnésiens (pyroxènes amphiboles), micas trioctaédriques (Biotite), Feldspath plagioclases, Feldspath alcalins (Na, K), micas dioctaédriques (muscovite).

Pour un minéral donné, la vitesse de dissolution dépend (Madé, 1991) :

- de l'accessibilité du minéral à la solution. Les minéraux même relativement solubles sont protégés de l'altération s'ils sont inclus dans des minéraux peu solubles. C'est par exemple le cas des inclusions d'apatite dans les micas.
- de la taille du minéral qui conditionne le rapport surface de contact avec la solution / unité de volume minéral. Les minéraux primaires de taille argile ou limon fin, se dissolvent plus rapidement que les sables.
- de l'acidité et de la composition de la solution. En dessous de pH = 6 la vitesse de dissolution de minéraux tels la biotite, l'albite, l'épidote, la hornblende, augmente suivant une loi de type Log V = a (pH). La vitesse diminue lorsque la concentration en produits de réaction de la solution augmente. C'est en particulier le cas pour la concentration en Al.
- des propriétés complexantes des acides présents. A pH acide, l'altération est accélérée par les acides complexants de type oxalique et citrique, produits par les racines comme par les champignons, par rapport à des acides minéraux.

Le flux de cation libéré sera donc proportionnellement plus élevé si le climat est humide et chaud, si la production biologique est forte, si les minéraux altérables sont abondants dans la roche, et si le sol est jeune.

1.1.2.3.3 Transferts et redistributions

Ces cations libérés peuvent être intégrés de nouveau dans des structures cristallines. Ainsi, on connaît de nombreux types de pseudomorphoses d'un minéral primaire par un minéral secondaire localement plus stable, souvent argileux. Mais, sous des climats humides, les cations alcalins ou alcalino-terreux sont majoritairement exportés. Leur devenir dépend alors des possibilités de transport. Plus le milieu dans lequel se trouve le minéral primaire est ouvert aux fluides et aux organismes vivants, plus la porosité du sol est grande et ouverte, plus grandes seront les possibilités et les vitesses de transport. La vitesse de transport dépend également des interactions entre les échangeurs du sol et les cations. Schématiquement, les ions de fort encombrement et de faible charge seront moins retenus sur les échangeurs du sol et seront plus susceptibles de migrer par l'intermédiaire des solutions vers le bas des profils. A l'inverse, les ions dont les plantes sont les plus friandes seront préférentiellement prélevés par les racines et migreront vers les parties aériennes puis seront restitués à la surface du sol avec les chutes de litière foliaire et via le pluviolessivat (précipitations dont la

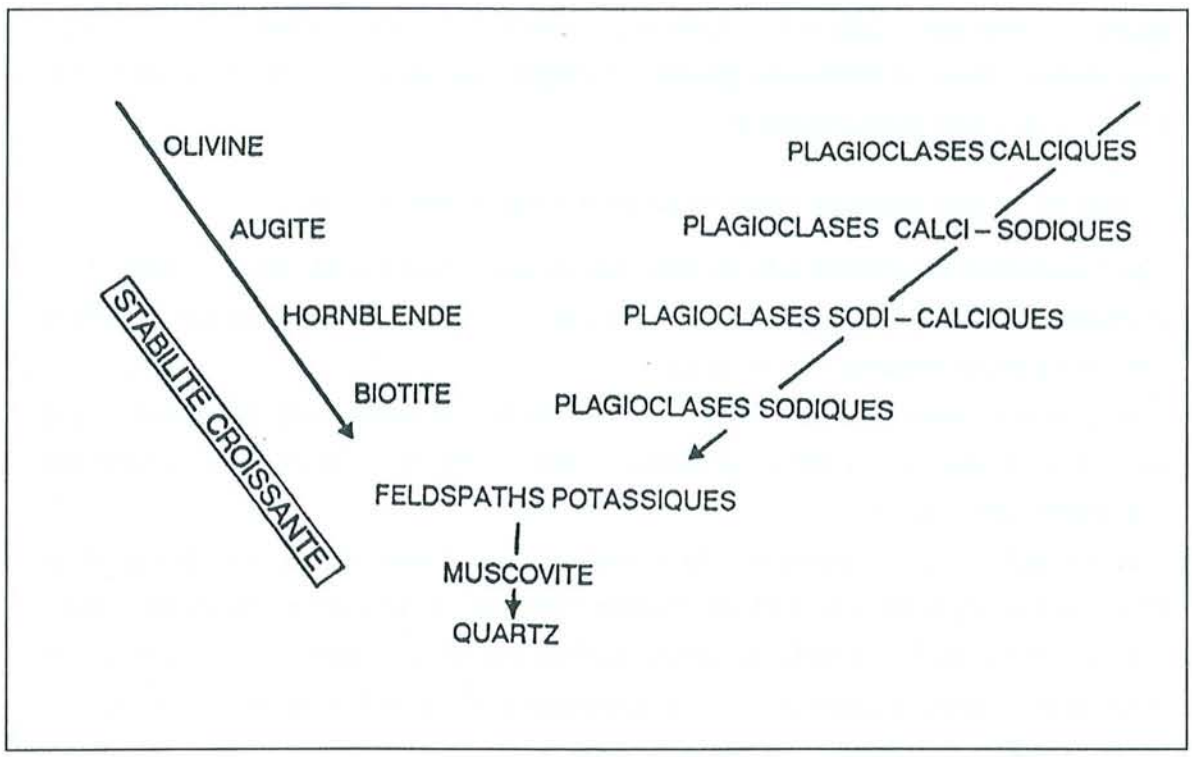


Figure 1.4. Séquence d 'altérabilité potentielle des minéraux silicatés à la surface du globe : séquence de Goldich (1938)

chimie est modifiée lors de leur passage à travers le couvert végétal). Une autre part sera redistribuée dans le profil par le jeu des litières racinaires.

1.1.2.4 Sorties

Les sorties en cations alcalins ou alcalino-terreux hors de l'écosystème se font soit par exportation de biomasse lors de l'exploitation forestière, soit par drainage dans les eaux.

1.1.2.4.1 Exploitation forestière

Les éléments annuellement immobilisés dans la biomasse pérenne puis exportés ne représentent qu'une fraction du prélèvement annuel au sol, une autre fraction étant retournée par les litières et les pluviolessivats. L'importance de ces fractions dépend de l'écosystème considéré. En moyenne, comme la migration des éléments dans le solum est lente et comme la concentration d'éléments minéraux disponibles et la densité de racines sont maximales dans les premiers décimètres du sol, ce prélèvement est concentré dans cette zone. Cependant comme pour l'eau, la profondeur du prélèvement d'éléments minéraux dépend vraisemblablement de l'espèce, du type de sol et du climat, mais cette profondeur demeure mal connue.

1.1.2.4.2 Drainage dans les eaux

Le drainage des cations est fonction de la quantité d'eau drainée car le flux d'éléments drainés augmente avec le débit. Il est fonction de la charge anionique car les solutions suivent une loi de neutralité électrique : l'augmentation des teneurs en anions entraîne par définition une augmentation des teneurs en cations. Les processus qui tendent à augmenter le drainage d'anions organiques (podzolisation) ou minéraux (nitrification excédentaire) augmentent le drainage de cations et contribuent ainsi à acidifier les sols. Enfin le drainage est réduit par le prélèvement de la végétation qui est fonction de l'espèce, du stade de développement, du type d'exploitation et de la saison (en climat tempéré, le drainage est plus important en hiver).

Le bilan entre les sorties et les entrées de cations et d'anions reflète le bilan des sources et des puits d'acidité.

Sur le long terme, le compartiment biologique est la source principale d'acidité des sols, tandis que l'altération est la source principale d'alcalinité. Sur le court terme, l'accumulation d'humus, la minéralisation brutale de matière organique ou l'importance des pluies acides sont des sources importantes d'acidité.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 1.3. Variation des concentrations en Sr, Ca, Rb et K et des rapports molaires Sr/Ca dans différents types de roches (Faure, 1986).

Roche	**Sr**	**Ca**	**Sr/Ca**	**Rb**	**K**
	($\mu g\, g^{-1}$)	($mg\, g^{-1}$)	($x\ 10^{-3}$)	($\mu g\, g^{-1}$)	($mg\, g^{-1}$)
Ultrabasique	1	25	0.02	0.2	0.04
Basaltique	465	76	2.80	30	8.3
Granitique riche en Ca	440	25.3	7.95	110	25.2
Granitique pauvre en Ca	100	5.1	8.96	170	42
Syenite	200	18	5.08	110	48
Schiste	300	22.1	6.20	140	26.6
Grès	20	39.1	0.23	60	10.7
Carbonate	610	302.3	0.92	3	2.7
Carbonate de mer profonde	2000	312.4	2.93	10	2.9
Argile de mer profonde	180	29	2.84	110	25

La végétation forestière peut être considérée comme une source d'acidification du sol mais aussi comme le vecteur de redistribution des éléments minéraux, donc de l'acidité et de l'alcalinité, dans le profil. La capacité d'une espèce à prélever les éléments minéraux et notamment le Ca en profondeur puis à les restituer en surface par le jeu des litières peut permettre de contrebalancer l'acidification de surface des sols. La mesure de ces flux est difficile in situ et nécessite l'utilisation de traceurs. Des travaux récents de Åberg (1995), Wickman (1996) montrent l'intérêt des isotopes naturels du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) pour tracer les flux de Ca dans les études environnementales.

1.2 L'outil strontium, traceur du Ca

1.2.1 Similitude entre calcium et strontium

1.2.1.1 Abondance naturelle du strontium

Le strontium (Sr) est un élément trace, appartenant comme le Ca, au groupe IIA des alcalino-terreux. Il forme peu de minéraux spécifiques lors de la genèse des roches mais il peut précipiter sous forme de strontianite ($SrCO_3$) ou de celestine ($SrSO_4$) dans certains dépôts hydrothermaux et dans les roches carbonatées. Le rayon ionique de Sr (1.13 Å) est proche de celui du Ca (0.99 Å), de sorte qu'il est substitué au Ca dans les minéraux calciques comme les plagioclases, l'apatite et les carbonates de Ca (Faure, 1986). C'est là son origine principale. Secondairement, le Sr se trouve généralement en plus faible concentration dans les minéraux potassiques. Le Sr est l'un des plus abondants éléments traces dans les roches et sols. Sa concentration (Tableau 1.3) varie de 1 ppm dans certaines roches ultramafiques à 2000 ppm dans certaines roches carbonatées de mer profonde (Faure, 1986). Dans les sols, il varie de quelques ppm à plus de 1000 ppm (Bohn et al., 1979). L'eau de mer a une concentration moyenne en Sr de 8 mg L^{-1}. Les précipitations et eaux de rivières sont moins concentrées (Sr < 0.1 mg L^{-1}).

1.2.1.2 Rapport Sr/Ca dans les roches, les sols et les eaux

Le rapport Sr/Ca des roches est variable selon leur composition minéralogique (Tableau 1.3). Négrel et al. (1993) mesurent dans les roches du bassin du Congo des rapports molaires Sr/Ca variant de 0.66 10^{-3} à 2 10^{-3} dans des carbonates et de 3 10^{-3} à 1 10^{-2} dans des silicates. La composition en Ca et Sr des précipitations est variable géographiquement, ces deux éléments provenant principalement des aérosols marins à proximité des océans et des poussières éoliennes dérivant de l'érosion des roches et sols lorsque l'on s'en éloigne. Le

Tableau 1.4. Variation des concentrations en Ca et Sr , du rapport molaire Sr/Ca et du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols, les eaux et la végétation. Exemple de deux sites.

Compartiment	**Sr**	**Ca**	**Sr/Ca**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**
	(1) $\mu g\ l^{-1}$ (2) $\mu g\ g^{-1}$	(1) $mg\ l^{-1}$ (2) $mg\ g^{-1}$	$x\ 10^{-3}$	
New Hampshire (USA), d'après Bailey et al. (1996)				
Sol total surface (2)	29.9	0.5	27.32	0.722 - 0.726
Sol total profond (2)	122.6	2	28.01	0.721 - 0.724
Solutions sol (1)	3.9 - 9.3	nr	-	0.717 - 0.726
Racines épicéa (2)	8.6	6.84	0.57	0.72024
Bois épicéa (2)	2.5	0.32	3.57	0.7203
Aiguilles épicéa (2)	4.5	5.27	0.39	0.72045
Buskbäcken (Suède), d'après Åberg et al. (1989 ; 1990).				
Sol total surface (2)	70	4.55	7.03	0.7989
Sol total profond (2)	119	8.76	6.21	0.7713
Pluviolessivat (1)	46 - 77	4 - 5.8	5.25-6.06	0.728 - 0.738
Eau ruisseau (1)	8 - 48	0.8 - 3.19	4.57-6.88	0.734 - 0.746
Ecorce épicéa (2)	32	4.34	3.37	0.719 - 0.728
Tronc épicéa (2)	11.8	1.14	4.73	0.7163
Rameaux épicéa (2)	23.2	2.06	5.15	nr
Aiguilles épicéa (2)	17.4 - 19.8	1.88 - 2.64	3.11-4.8	nr

nr : non rapporté.

rapport Sr/Ca des pluies varie ainsi selon les sites, les variations de concentrations en Ca et Sr étant souvent corrélées (Atteia, 1992).

Les variations de concentrations en Ca et Sr sont souvent bien corrélées dans les différents compartiments d'un écosystème, le rapport Sr/Ca étant spécifique du compartiment (Tableau 1.4). Åberg et al. (1989) mesurent un rapport Sr/Ca peu variable dans les pluies, pluviolessivats, eaux de ruissellement, sol minéral, sol échangeable et végétation dans un peuplement de conifères en Suède. Bailey et al. (1996) observent des flux mensuels de Ca et Sr parallèles dans les précipitations, pluviolessivats et eaux de ruisseaux d'une forêt mélangée de conifères. Les rapports molaires Sr/Ca varient de 1.3 10^{-3} dans le pluviolessivat à 3 10^{-2} dans le sol total et de 3.6 10^{-3} dans le bois à 3.9 10^{-4} dans le feuillage d'épicéas. Cette dernière étude suggère une discrimination entre Ca et Sr dans cet écosystème.

1.2.1.3 Calcium et strontium dans les plantes

Le calcium, élément majeur dans les plantes, se trouve essentiellement sous 4 formes : soluble, liée aux protéines et pectates, dans les carbonates et phosphates et sous forme de cristaux d'oxalates. Il est indispensable, sous forme de Ca libre dans le cytosol, pour la stimulation de l'enzyme H+ATPase qui permet l'efflux de proton vers le milieu externe et donc la régulation du pH cellulaire. Le calcium joue un rôle vital dans la formation et la stabilisation des parois cellulaires (sous forme pectates) et la stabilisation des membranes des plantes (groupement phosphates et carboxylates de phospholipides et protéines). Il a une fonction de régulateur du métabolisme intracellulaire et de messager secondaire (lié aux protéines). Il peut aussi être toxique en précipitant du phosphate inorganique dans les cellules, inhibant ainsi l'énergie du métabolisme basée sur le phosphate. C'est pourquoi la teneur en Ca^{2+} libre et actif dans le cytoplasme des végétaux doit rester basse (< 1µM). La précipitation de cristaux d'oxalates semble permettre cette régulation, stockant du Ca métaboliquement inactif dans les organes âgés des plantes (Pireyre, 1960 ; Franceschi, 1987 ; Sanchez Alonso et al., 1988 ; Fink, 1991 ; DeKreij et al., 1992). Il semblerait que ces structures de Ca inactif puissent être également réutilisées par les plantes en cas d'extrême stress (Pireyre, 1960 ; Sanchez Alonso et al., 1988).

Bien que Sr ne soit pas un élément essentiel pour les plantes, il est prélevé, mobilisé et accumulé dans les végétaux parallèlement au Ca du fait de la similitude de leur structure chimique. La distribution des différentes formes de Sr dans les plantes est moins connue que celle du Ca. Le strontium est également incorporé dans les cristaux d'oxalate (Pireyre, 1960 ; Wyttenbach et al., 1995). Cependant, l'augmentation du rapport Sr/Ca du milieu nutritif de plantes herbacées n'entraîne pas une élévation aussi importante du rapport Sr/Ca

de leurs oxalates (Franceschi & Schueren, 1986). Par ailleurs, différents auteurs montrent que les plantes peuvent prélever le Ca et le Sr dans des proportions différentes de celles du milieu (par exemple Memon et al., 1983 ; cf chapitre 3.1)

1.2.2 Les isotopes de Sr

1.2.2.1 Caractères généraux

Le rubidium (Rb) est un élément trace alcalin dont le rayon ionique (1.48 Å) est suffisamment proche de celui du K (1.33 Å) pour lui permettre de se substituer à lui dans tous les minéraux potassiques (biotite, muscovite, phlogopite, lepidotite, feldspaths potassiques). Il a 2 isotopes : ^{85}Rb et ^{87}Rb. ^{87}Rb conduit à la formation de ^{87}Sr par désintégration radioactive. Sr a trois autres isotopes naturels, stables et non radiogéniques : ^{88}Sr (abondance isotopique de 82.53 %), ^{86}Sr (9.87 %) et ^{84}Sr (0.56 %). La période radioactive de la réaction produisant du ^{87}Sr étant de 4.9 10^{10} ans et l'abondance isotopique de ^{88}Sr, ^{86}Sr et ^{84}Sr ne variant pas, les vieilles roches ont un rapport ^{87}Sr/^{86}Sr plus élevé que les roches récemment formées même si leur rapport de concentration Rb/Sr initial était identique (Faure, 1986). De la même façon, une roche composée de minéraux à rapport Rb/Sr élevé (minéraux potassiques) a une signature isotopique ^{87}Sr/^{86}Sr plus élevée qu'une roche du même âge contenant des minéraux à faible rapport Rb/Sr (minéraux calciques). La désintégration radioactive de ^{87}Rb produisant du ^{87}Sr est à la base de la méthode de datation Rb-Sr, utilisée pour déterminer l'âge de cristallisation des roches ignées. Le rapport ^{87}Sr/^{86}Sr est également utilisé depuis de nombreuses années en géologie comme indicateur de l'origine géochimique de matériaux ou de la mobilité d'éléments. Depuis une quinzaine d'années, les isotopes naturels du Sr sont utilisés comme traceurs dans les études environnementales (voir la synthèse de Åberg, 1995).

1.2.2.2 Variations du rapport ^{87}Sr/^{86}Sr des sources de Sr

Dans un écosystème, le Sr provient de 2 sources primaires : les dépôts atmosphériques et l'altération des minéraux primaires du sol.

Le rapport ^{87}Sr/^{86}Sr des dépôts atmosphériques est peu variable car majoritairement contrôlé par celui des océans, lequel est stable. Le Sr océanique provient d'un mélange de Sr issu de l'érosion de jeunes roches volcaniques (^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7092), de carbonates marins (^{87}Sr/^{86}Sr = 0.708) et de vieilles croûtes continentales (^{87}Sr/^{86}Sr = 0.720). La signature isotopique des océans peut-être considérée comme constante (0.709) car le temps de mélange de l'eau des océans (10^3 ans) est plus court que le temps de résidence du Sr (2 10^7

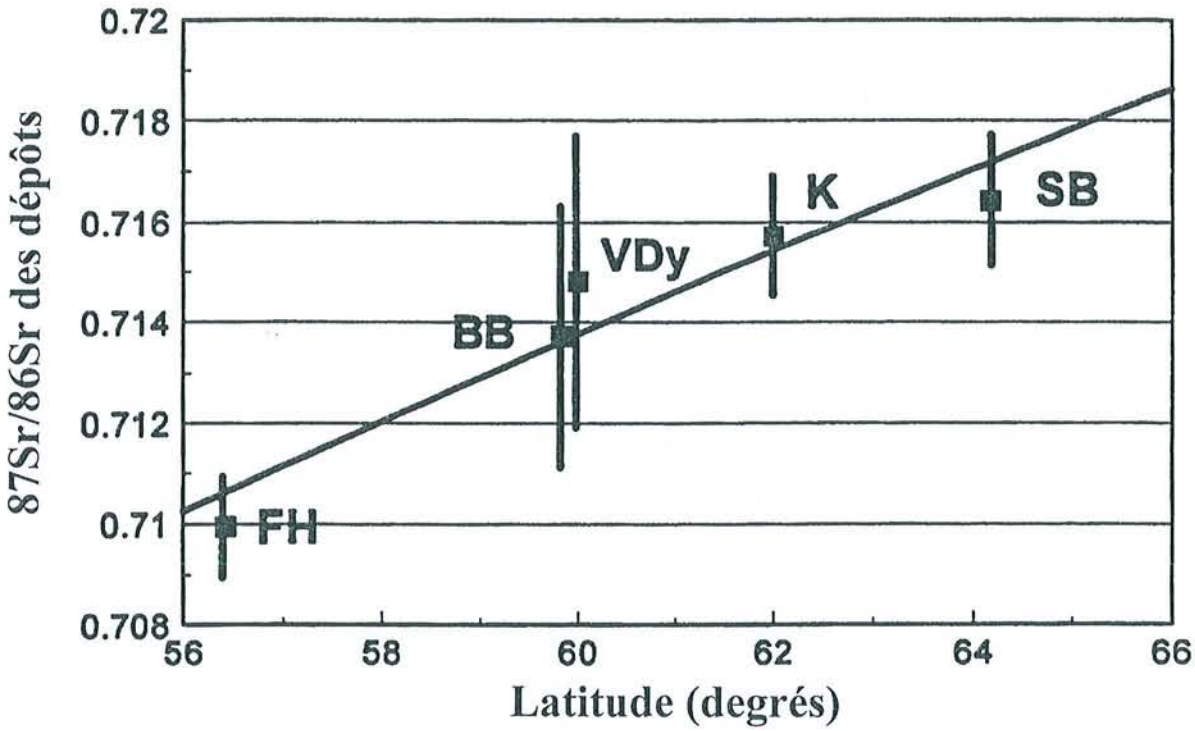


Figure 1.5. Variation du rapport isotopique du Sr dans les dépôts atmosphériques en Suède en fonction de la latitude géographique (d'après Wickman, 1996)

ans) dans l'océan. Le rapport isotopique des précipitations varie néanmoins en fonction du rapport isotopique des poussières atmosphériques locales collectées par les pluies (Graustein & Armstrong, 1983 ; Åberg et al., 1989 ; Miller et al., 1993). Wickman (1996) observe ainsi que le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des dépôts atmosphériques varie de 0.709 à 0.7165 du SSW au NNE de la Suède (Figure 1.5). Du matériel d'origine biologique (pollen, fragments de feuilles, insectes) peut aussi influencer le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des précipitations (Bailey et al., 1996).

Les minéraux constituant une roche ont des rapports Rb/Sr et $^{87}Sr/^{86}Sr$ variables (Tableau 1.5). Ainsi, le rapport isotopique du Sr libéré par altération d'une roche reflète les contributions relatives des minéraux en cours d'altération et pas nécessairement la signature de la roche totale (Graustein & Armstrong, 1983 ; Åberg et al., 1989 ; White et al., 1992 ; Miller et al., 1993). La signature isotopique de l'altération peut évoluer au cours du temps, suivant l'âge des surfaces d'altération d'une roche (Blum et al., 1994) au fur et à mesure de la disparition progressive de certain minéraux. L'altération préférentielle de minéraux potassiques à signature élevée (biotite) va appauvrir à terme le sol en ^{87}Sr. Au contraire, l'altération préférentielle de minéraux calciques à faible signature isotopique (plagioclase Ca) va enrichir relativement le sol en ^{87}Sr au cours du temps. Cependant, la signature isotopique du Sr libéré par altération d'un minéral peut être très influencée par la dissolution d'inclusions minérales à rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ différent de celui du minéral total (Taylor et al., 2000). La signature du Sr libéré dans un sol par altération dépend donc de la nature et de l'âge du matériau parental, mais aussi de son histoire et de l'altération différentielle passée et actuelle des minéraux du sol.

1.2.2.3 Principe de la méthode de traçage par les isotopes du Sr

Les réactions chimiques, physiques ou biologiques ne fractionnent pas les isotopes du Sr du fait de leur masse élevée. L'utilisation de la méthode des isotopes du Sr dans les études environnementales implique trois importantes conditions :

1- Les compositions isotopiques des deux sources alimentant un mélange doivent être différentes. Il est donc préférable de travailler sur des sites où le matériau parental a une signature plus élevée (par exemple les roches granitiques anciennes) ou plus basse (tel que les roches volcaniques basaltiques) que celle de la pluie.

2- Ces sources doivent avoir une composition isotopique et chimique mesurable à l'échelle spatiale de l'objet étudié (arbre, sol, bassin versant...)

Si ces deux conditions sont vérifiées, il est possible de calculer la contribution respective des deux sources à un mélange en appliquant l'équation, d'après Graustein (1989) :

$$X= [^{87}Sr / (^{87}Sr+^{86}Sr)_M - {}^{87}Sr/ (^{87}Sr+^{86}Sr)_B] / [{}^{87}Sr/ (^{87}Sr+^{86}Sr)_A - {}^{87}Sr/ (^{87}Sr+^{86}Sr)_B]$$

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 1.5. Concentrations en Sr et Rb, rapport molaire Rb/Sr et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des minéraux dans différentes roches.

Minéral	**Sr** ($\mu g\, g^{-1}$)	**Rb** ($\mu g\, g^{-1}$)	**Rb/Sr** molaire	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Granodiorite, Post Modesto serie ; 110 MA (Bullen et al., 1997)				
Plagioclase	809	34	0.021	0.706
Feldspath K	456	266	0.299	0.709
Hornblende	76	7.3	0.049	0.707
Hydrobiotite	77	380	2.529	0.714
Granodiorite, Tuolumne intrusive serie ; 80-85 MA (Bullen et al., 1997)				
Plagioclase	508 à 1062	1.6 à 37	0.0007 à 0.037	0.706
Feldspath K	630 à 1040	213 à 360	0.105 à 0.293	0.707
Hornblende	37 à 45	3.5 à 10.7	0.039 à 0.148	0.706 à 0.707
Biotite	10.3 à 20.7	508 à 1018	12.5 à 50.6	0.86 à 0.88
Roche totale	559 ± 110			0.707
Granite du Brézouard, Aubure ; 320 MA (El Gh'Mari, 1995)				
Orthose	103	nr		0.783
Albite	45	nr		0.742
Muscovite	4.44	nr		7.50
Biotite	7	nr		5.4
Apatite	500	nr		0.709
Roche totale	nr	nr		2.073 à 2.24
Granite, New Hampshire ; 400 MA (Bailey et al., 1996)				
Muscovite	79.36	300.25	1.94	0.773
Biotite	9.89	1719.26	89.1	2.586
Chlorite	32.43	27.15	0.429	0.737
Garnet	1.61	7.74	2.46	0.777
Roche totale	2.1 à 15.7	139.9 à 645.4	4.56 à 157	0.738 à 0.949

nr : non rapporté.

où $^{87}Sr / (^{87}Sr+^{86}Sr) = (^{87}Sr/^{86}Sr) / 1 + (^{87}Sr/^{86}Sr)$

X étant la proportion de Sr du mélange provenant de la source A, B étant la seconde source et M le mélange étudié (eaux, sols, végétation, animaux....).

3- La contribution de ces sources au flux de Sr étant déterminée, elle peut être appliquée à un autre élément X si la composition relative en Sr et en X de chaque source est connue et si ces deux éléments possèdent des dynamiques communes.

Dans le cas d'une dissolution congruente du minéral, lorsque tous les éléments sont mis en solution, le flux de Sr permet de calculer le flux de tous les éléments qui composent le minéral. Cette condition n'est pas toujours remplie (Taylor et al., 2000). Dans la mesure où dans les eaux, les sols et les plantes, le Sr et le Ca sont fortement liés et suivent des dynamiques semblables, la connaissance du rapport Sr/Ca de chaque source permet de calculer la contribution de chaque source à la composition en Ca du mélange (Capo et al., 1998).

1.2.3 Application des isotopes du Sr à l'étude des sources de Ca

1.2.3.1 Estimation des vitesses d'altération et de l'équilibre des bilans minéraux

Le flux d'éléments minéraux libérés par altération constitue la principale incertitude lors de l'établissement de bilans minéraux à l'échelle de l'écosystème. Si la signature isotopique de l'altération est connue, le bilan isotopique permet de connaître l'état d'équilibre du bilan minéral. La principale difficulté réside donc dans l'estimation de la signature isotopique du Sr libéré par altération. L'analyse isotopique des produits résultant d'une attaque du sol total par un acide fluorhydrique est classiquement réalisée pour approximer cette signature (Graustein & Armstrong, 1983 ; Åberg et al., 1989 ; Gosz & Moore, 1989 ; Jacks et al., 1989 ; Bain & Bacon, 1994). Cependant, Bain & Bacon (1994) observent que la digestion totale d'une roche conduit à une signature plus élevée que celle des dépôts atmosphériques alors que la signature des eaux de ruissellement (mélange) est plus faible. Ils attribuent cette différence à l'altération préférentielle de plagioclases calciques riches en ^{86}Sr par rapport aux minéraux potassiques plus résistants et relativement plus riches en ^{87}Sr. D'autres études tentent de reconstituer l'altération différentielle des minéraux par lessivage acide (Miller et al., 1993), ou macération de la roche (El Gh'Mari, 1995). Cependant la composition isotopique de la solution au contact de la roche évolue au cours du temps, du fait de l'altération différentielle des minéraux (El GH'Mari, 1995) ou des feuillets (Taylor et al., 2000). Certaines procédures visent à reconstituer les conditions d'altération telles qu'elles existent dans le sol. Par exemple Wickman & Jacks (1992) obtiennent une signature de l'altération par lessivage du sol avec des acides organiques (salicylique et citrique), supposés

être les principaux agents de l'altération dans les sols podzoliques boréaux. La signature moyenne du Sr produit par altération au cours de la formation d'un horizon peut être approximée en comparant la teneur en Sr et la composition isotopique de deux horizons, l'un ayant donné naissance à l'autre (Bailey et al., 1996). Chacune de ces procédures est critiquable, cependant la combinaison de celles-ci permet de réduire les incertitudes et de vérifier la vraisemblance de l'approximation.

La plupart de ces études ont démontré une forte contribution des dépôts atmosphériques dans la biomasse forestière (Gosz & Moore, 1989 ; Graustein, 1989 ; Miller et al., 1993 ; Wickman & Jacks, 1993). Par ailleurs, en comparant les bilans chimiques et isotopiques du Sr dans des bassins versants sur roche pauvre, Åberg et al. (1989), Jacks et al. (1989), Miller et al. (1993), El Gh'Mari (1995) et Bailey et al. (1996) montrent que l'altération ne compense pas les pertes ce qui implique une perte de Sr et Ca du complexe d'échange des sols de ces sites.

1.2.3.2 Etude rétrospective des changements environnementaux

L'évolution de la composition isotopique du Sr biodisponible au cours du temps peut être enregistrée dans divers matériaux biologiques comme les cernes d'arbres ou les anneaux de croissance de mollusques.

Åberg et al. (1990), Åberg (1995) et Wickman (1996) ont mesuré une baisse des concentrations en Sr, Ca et des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ au cours du temps dans le bois d'arbres en Suède. Considérant la signature isotopique du Sr d'un cerne de croissance individuel comme celle du Sr prélevé à partir du sol au moment de la formation du cerne, et faisant l'hypothèse que la proportion de Sr du sol dérivé des apports atmosphériques n'a pas varié au cours du temps, ils expliquent la baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes agés vers les cernes jeunes par une diminution de la contribution de la réserve du sol à l'alimentation en Sr des arbres. Cette évolution traduirait une perte de Sr hors de l'écosystème supérieure à la fourniture par altération, c'est à dire un appauvrissement du sol en Sr (et Ca par analogie) au cours du temps. Ces pertes auraient deux origines : le prélèvement et l'accumulation des éléments dans la biomasse des arbres et leur drainage lorsqu'ils sont remplacés sur le complexe d'échange des sols par des cations acides.

Une étude de l'évolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des stries d'accroissement de coquilles de moules d'eau douce, *Margaritifera margaritifera* (Åberg et al., 1995) a confirmé la diminution de la signature isotopique du Sr de plusieurs ruisseaux suédois depuis le début du siècle.

1.2.3.3 Gradients isotopiques dans les sols et profondeur de prélèvement minéral par les arbres

Les dépôts atmosphériques alimentent principalement les horizons de surface des sols alors que l'altération est prépondérante dans les horizons minéraux. Si les signatures isotopiques du Sr des dépôts atmosphériques et de l'altération diffèrent, ceci se traduit par des gradients isotopiques dans les sols. Cette variation isotopique peut être utilisée pour connaître la profondeur moyenne du prélèvement de Sr et par analogie du Ca. Une première difficulté réside dans la mesure de la composition isotopique du Sr biodisponible dans les sols. En effet, dans un profil de sol, il peut exister un déséquilibre isotopique entre la composition du Sr échangeable et celle de la solution (Bullen et al., 1997). Par ailleurs, les plantes pourraient s'alimenter directement à partir des minéraux du sol (Jongmans et al., 1997). Le Sr étant peu redistribué dans l'arbre, la mesure de la composition isotopique des racines fines permet de contourner cette difficulté. Dans des conditions favorables, le gradient isotopique en fonction de la profondeur est monotone et permet de calculer une profondeur moyenne de prélèvement, mais ce n'est pas toujours le cas.

Dambrine et al. (1997) comparent ainsi la signature isotopique du Sr des feuilles d'eucalyptus et de pins croissant sur des sols pauvres en Galice avec celle de leurs racines (traduisant la signature du Sr disponible prélevé) à différentes profondeurs. Ils observent que la composition isotopique du Sr des feuilles est proche de celle des racines des horizons de surface et concluent à un prélèvement superficiel. Cependant, ils ne tiennent pas compte de l'effet du recyclage biologique.

1.3 objectifs de la thèse

Nous avons vu que l'acidité d'un sol est généralement liée à la disponibilité du Ca, que son abondance varie sous l'effet des causes multiples et pouvait évoluer fortement au cours du temps, et que ses origines ainsi que leurs variations étaient complexes à mesurer. Nous avons aussi vu que le rapport isotopique du Sr avait été proposé comme un traceur à la fois des origines du Ca et des variations historiques de son abondance. Cette thèse vise à explorer les domaines dans lesquels l'utilisation de ce traceur est pertinente et à l'appliquer dans différents contextes bioclimatiques

Analogie Ca et Sr

Une bonne connaissance des relations entre les dynamiques du Ca et du Sr est nécessaire pour déterminer dans quelle mesure le Sr peut être utilisé comme traceur du Ca dans l'environnement. Les données dans la littérature démontrent généralement une forte

corrélation entre les concentrations en Sr et Ca dans les pluies, les pluviolessivats, solutions de sol et cours d'eau drainant un bassin versant. Par contre, plusieurs études suggèrent que les plantes sont à même de mobiliser préférentiellement l'un ou l'autre des éléments jusqu'à leur feuillage. Dans la majorité des espèces végétales étudiées, le Ca serait accumulé dans le feuillage préférentiellement au Sr, qui est biologiquement inactif. Cependant, le Ca peut être toxique pour les plantes s'il est en excès dans le milieu et certaines plantes accumuleraient préférentiellement le Sr dans certaines conditions. Afin de mieux comprendre les relations entre Ca et Sr dans les différents compartiments d'un écosystème et de localiser à quel niveau ont lieu les discriminations éventuelles par la végétation, nous avons étudié la variation des concentrations en Ca et Sr dans 3 écosystèmes forestiers tempérés, sur sol acide et calcaire. Les résultats de cette étude sont décrits dans l'article 1. Les variations des concentrations en Ca et Sr de deux sites, en Suède et en Guyane, ont également été étudiées. Les résultats de l'analogie Ca-Sr sont synthétisés et discutés pour tous les sites dans le chapitre 3.1.

Variations isotopiques dans les sols et la végétation. Rôle de la végétation et du contexte minéral

La signature isotopique du Sr des sols et des plantes dépend de nombreux facteurs : (1) des flux et de la composition isotopique du Sr dérivé des apports atmosphériques, (2) des flux et de la composition isotopique du Sr libéré par altération de chaque horizon et (3) des flux de Sr circulant dans l'écosystème, prélevés par la plante, redistribués par les litières et drainés en profondeur. Dans trois écosystèmes, sous climat tempéré, boréal et tropical, nous chercherons à comprendre comment s'établissent les gradients isotopiques dans les sols et dans quelle mesure ils nous renseignent sur le prélèvement d'éléments minéraux par les arbres. Dans chacun des milieux étudiés, nous nous concentrerons sur des questions écologiques propres à ces écosystèmes.

Forêt dense sous climat tropical humide, Guyane

Les sols des forêts tropicales humides sur substrats cristallins sont caractérisés par un stock très limité de nutriments minéraux. Si les horizons de surface sont densément prospectés par les racines, certaines espèces sont profondément enracinées. Ces dernières pourraient alimenter les horizons de surface en éléments nutritifs tirés des horizons profonds et ainsi concourir à la pérennité minérale de l'écosystème. En Guyane Française, sur le site de Petit Saut (Ferry et al., 2000) des études ont montré que deux espèces, *Dicorynia guianensis* et *Eperua falcata,* avaient des systèmes racinaires bien différenciés. *Dicorynia guyanensis* a un enracinement superficiel, *Eperua falcata* est également bien enraciné dans les litières mais possède des racines pivots qui descendent très profondément

dans le sol. Sur deux types de sols, nous avons utilisé les variations isotopiques du Sr pour mesurer la contribution de ces racines profondes à l'alimentation des arbres. Les résultats de cette étude sont exposés dans le chapitre 3.2. et dans l'article 2.

Forêt mélangée sous climat boréal, Suède

Au Nord de la Suède, épicéas et pins croissent en mélange sur des podzols drainés et des tourbes développées dans les bas fonds. Des travaux préalables sur podzol avaient montré que le prélèvement hydrique des pins était plus profond que celui des épicéas (Bishop & Dambrine, 1995), et que les racines mycorhizées participaient très directement à l'altération minérale (Van Breemen et al., 2000). Sur ces deux types de sols, nous avons utilisé les variations isotopiques du Sr pour mesurer l'effet de l'essence forestière sur la constitution des gradients isotopiques dans les sols. Pour cela, nous utiliserons un modèle simple de circulation de Sr dans l'écosystème. Les résultats de cette étude sont exposés dans le chapitre 3.3. et dans l'article 3.

Plantation dépérissante sous climat tempéré, France

A Aubure, dans un peuplement d'épicéas du bassin versant du Strengbach, des bilans minéraux ont suggéré que les sols s'appauvrissaient en bases échangeables. En effectuant une comparaison directe des taux de saturation de ces sols entre 1990 et 1996, puis en étudiant l'évolution de la composition chimique des solutions de sol au cours du temps, nous avons confirmé les pertes en Ca, Mg, Mn échangeables dans la plupart des horizons. Ces résultats sont discutés dans le chapitre 3.4 et dans les articles 4 et 5. Cette acidification progressive des sols, sous l'influence des dépôts atmosphériques acides et de la sylviculture, est une des causes du dépérissement forestier de l'épicéa observé dans l'est de la France au cours des années 1980. Des stress climatiques répétés peuvent également être responsables du dépérissement observé. Les mesures d'abondance isotopique en ^{13}C de la cellulose des cernes fournissent des indications sur les variations d'efficience de l'eau au cours du temps. Parallèlement, l'étude de la composition chimique et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de croissance d'un arbre peut permettre une analyse rétrospective de la nutrition des arbres. L'ensemble de ces techniques a été utilisé pour évaluer sur le long terme les variations de la disponibilité en eau et en éléments minéraux dans le sol du peuplement afin de comprendre les causes du dépérissement forestier et d'estimer le rôle de l'acidification progressive des sols dans ce processus. Les résultats de cette étude sont exposés dans le chapitre 3.4.

2. Matériel et méthodes

2.1 Sites d'études

2.1.1.1 Site de Petit Saut, sous climat tropical humide

Le site de Petit Saut se trouve au Nord de la forêt amazonienne, à 30 km de la côte atlantique de la Guyane Française, à 30 km à l'Ouest de Kourou. Le climat est de type tropical humide. La pluviométrie moyenne annuelle est de 3000 mm, mais selon les années, elle peut varier de 1500 à 4000 mm. La température journalière est de 26 °C toute l'année. La saison sèche dure en général deux mois (septembre et octobre) durant lesquels la pluviométrie mensuelle est proche de 50 mm.

Le relief de la région est constitué de petites collines de faible élévation, n'excédant pas 100 m de dénivelé. Le substrat géologique profondément altéré est constitué de schistes et de pegmatites de 2.5-1.9 milliards d'années (Gruau et al., 1985) de la succession sédimentaire Armina. La saprolite (roche résiduelle fortement altérée) est recouverte par un matériau sableux à sablo-argileux de plusieurs mètres d'épaisseur appelé « Série détritique de base ». L'origine de ce matériau est selon les auteurs soit allochtone, dérivé d'un dépôt sédimentaire du Pliocène (Boye, 1963), soit autochtone, issu d'une différentiation pédologique du substrat géologique (Veillon, 1990). Notre site d'étude couvre environ 30 ha du plateau sommital au bas de la pente d'une petite colline (25 m). Le plateau est recouvert par plusieurs mètres de matériau sableux à sablo-argileux. De par sa texture et sa bonne macroporosité, le drainage vertical de l'eau est favorisé. Sur les pentes, l'érosion de la couverture laisse apparaître la saprolite à moins d'un mètre de profondeur. Sa structure massive et sa faible perméabilité réduit le drainage vertical de l'eau et génère un drainage latéral, voire une nappe perchée, pendant la saison humide.

Les sols sont acides (pH de 4.4 à 5.5), leur complexe d'échange est fortement désaturé (Sabatier et al., 1997 ; Ferry et al., 2000) et leur très faible capacité d'échange est liée à la matière organique du sol. Par sondages à la tarière, les grands types de sols ont été déterminés et cartographiés (Figure 2.1) sur le site en fonction de la texture de leurs horizons de surface et de la profondeur d'apparition de la saprolite

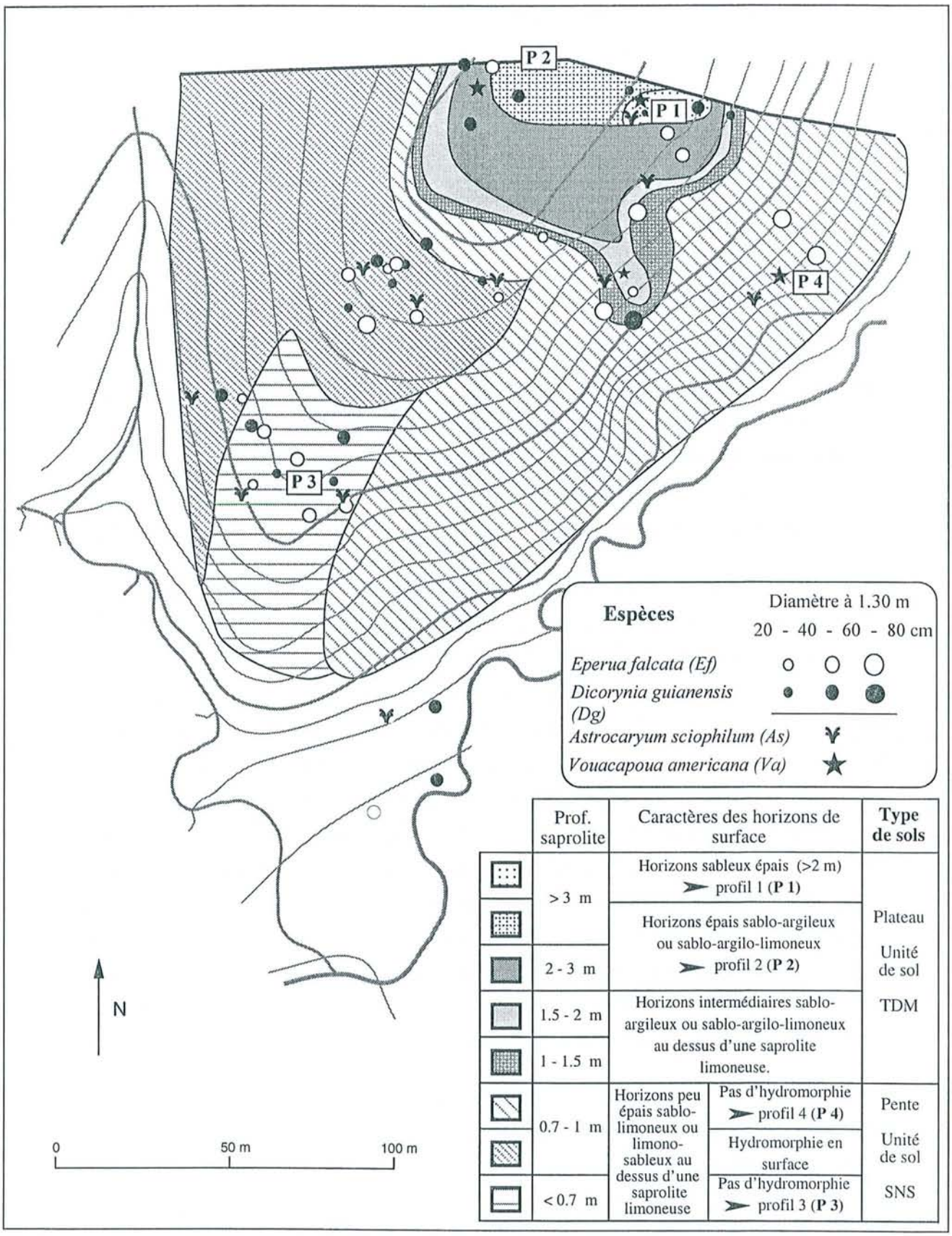


Figure 2.1. Carte de localisation des grands types de sols, des profils de sols étudiés en détail et des arbres échantillonnés sur le site de Petit Saut (Guyane).

Le site est entièrement couvert par une forêt primaire de type tropical humide. Quelques ouvertures ont été réalisées en 1979, suite à une exploitation sélective, mais notre zone d'étude n'a pratiquement pas été perturbée. Trois espèces, relativement communes dans ces forêts, ont été choisies pour la diversité de leur système racinaire. *Eperua falcata* Aublet développe d'importantes racines pivot sur plusieurs mètres de profondeur ainsi qu'un dense et long réseau de racines horizontales explorant la litière. *Dicorynia guianensis* Amsh. a un système racinaire moins hiérarchisé, développé sur environ un mètre de profondeur, sans pivot. Les racines de cette espèce sont moins présentes dans la litière que celles de Eperua et semblent particulièrement sensibles aux obstacles rencontrés. *Astrocaryum sciophilum* est un petit palmier du sous-bois. Ses larges et longues palmes (3-5 m), disposées en entonnoir, récoltent la litière de feuilles tombant des arbres voisins. Cette espèce développe de nombreuses racines dans la litière accumulée à la base de sa tige. Une quatrième espèce, *Vouacapoua americana*, a été étudiée, bien que peu représentée sur ce site. Aucune information sur l'organisation de son système racinaire n'était disponible. La position des individus de ces quatre espèces, de plus de 20 cm de diamètre, a été localisée sur le site (Figure 2.1).

2.1.1.2 Bassin versant de Svartberget, sous climat boréal

Le bassin versant de Svartberget-Nyänget (62°14'N, 19°46'E), d'une superficie de 50 ha, est situé à 55 km au Nord-Ouest de Umeå, dans le Nord de la Suède. Le relief de la région est formé de petites collines (entre 200 et 300 mètres au dessus du niveau de la mer). La température moyenne annuelle de l'air est de 1.1°C. Les précipitations annuelles sont de l'ordre de 600 mm, pour 40% sous forme de neige. Les apports atmosphériques d'éléments minéraux sont très faibles et leur pH est proche de la neutralité (Grip & Bishop, 1990).

Un ruisseau draine les eaux depuis le Nord du bassin versant, occupé par une tourbière de 8 ha, vers le Sud (Figure 2.2). Des pins (*Pinus sylvestris*) occupent en peuplements purs les pentes supérieures du bassin et croissent également de façon disséminée sur la grande tourbière Nord. En bas de pente et dans les bas fonds du bassin, les pins croissent en mélange avec des épicéas (*Picea abies* karst L.) et des bouleaux (*Betula sp.*). La végétation au sol est majoritairement constituée de petits arbustes (surtout *Calluna vulgaris, Vaccinium myrtillus, Vacc. vitis-idaea*) et de mousses (*Pleurozium schreberi* and *Hylocomium splendens*) sur les pentes. Des sphaignes (*Sphagnum* spp) couvrent la grande tourbière du Nord et les tourbières développées le long du ruisseau dans le bas fond. La saison de végétation commence fin mai et se termine fin septembre (environ 150 jours).

La roche mère est essentiellement représentée par des gneiss, et quelques filons intrusifs de roches ultrabasiques métamorphisées. Elle est recouverte par des moraines glaciaires sur

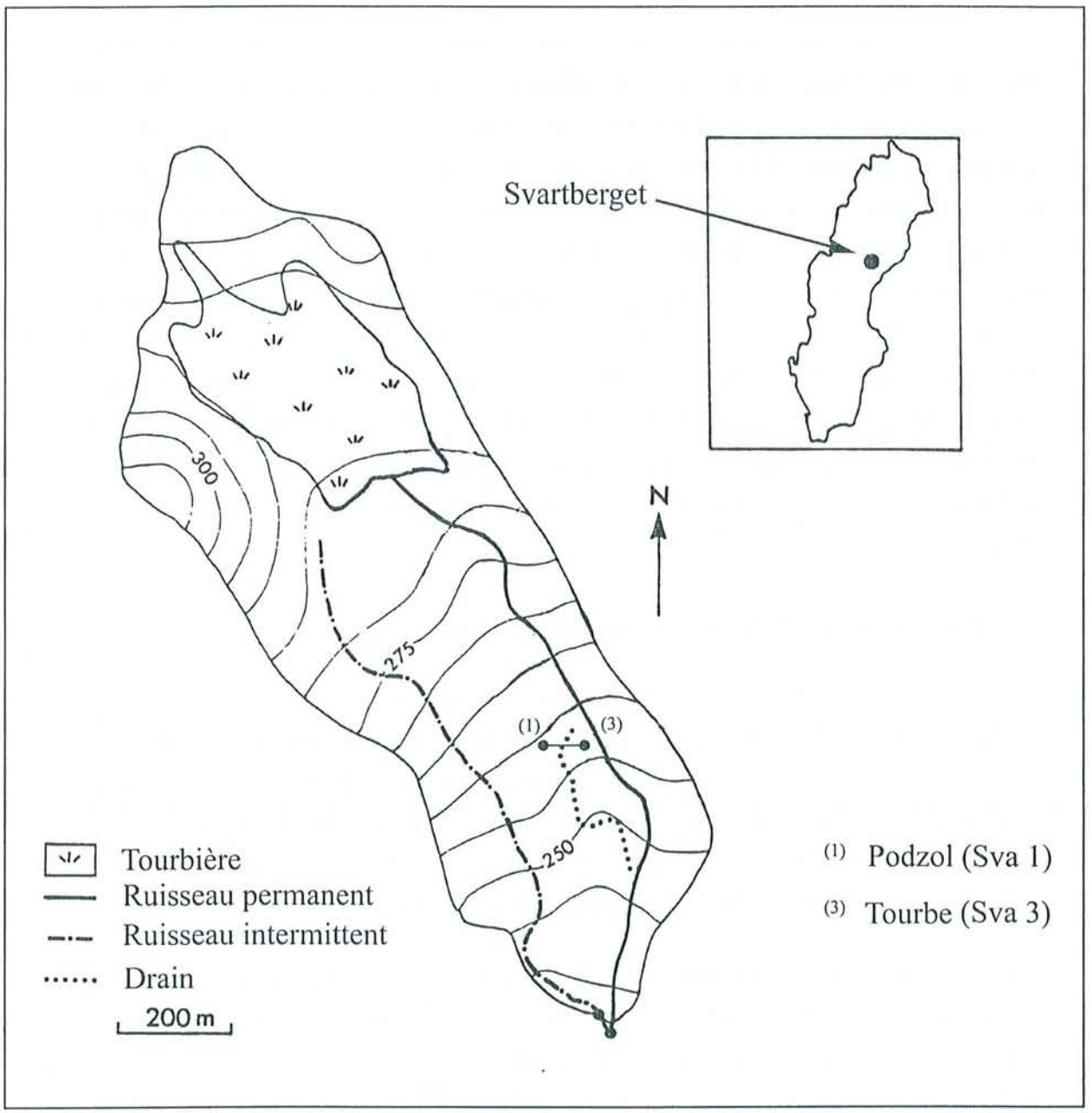


Figure 2.2. Localisation des deux sites étudiés (podzol et tourbe) sur le bassin versant de Svartberget (Suède)

les pentes du bassin versant et par des sédiments fluvio-glaciaires dans les bas fonds, tous deux d'origine locale. Les sols sont de type podzol sur les versants, de type tourbe dans les bas fonds. Le cours du ruisseau fut rectifié en 1935 et un drain parallèle fut creusé pour assainir et planter toute la zone de fond de bassin, qui était essentiellement pâturée avant 1935.

2 sites, caractérisés par les 2 principaux types de sol rencontrés sous climat boréal, et sur lesquels des pins et épicéas de même taille croissaient en mélange, ont été choisis le long d'un transect Est-Ouest (Figure 2.2).

Le site Sva 1 est situé à mi-pente. Le sol est un podzol bien drainé, de texture essentiellement sableuse avec de nombreux cailloux sur tout le profil. L'humus de type mor est épais de 5 cm. Un horizon foncé organo-minéral (A) est parfois développé entre l'horizon H et l'horizon blanchi eluvial (E). L'épaisseur de E (et A) est en moyenne de 15 cm. L'horizon Bh est irrégulier et épais de quelques cm. L'horizon spodique Bs est développé sur environ 20 cm d'épaisseur et sa transition avec l'horizon BC, puis C est diffuse.

Le site Sva 3 est situé à une vingtaine de mètres du ruisseau. La végétation au sol est principalement constituée de sphaignes et le sol est une tourbe dont l'horizon holorganique a une épaisseur moyenne de 60 cm. La teneur en particules minérales augmente en dessous de 60 cm et l'horizon minéral vers 80 cm est un gley réduit, sableux, de couleur gris foncé, provenant des sédiments fluvio-glaciaires. Le niveau de la nappe d'eau libre était descendu en dessous de 50 cm de profondeur durant l'été très sec de 1997, et affleurait en surface du sol pendant l'été pluvieux de 1998.

2.1.1.3 Bassin versant du Strengbach, Aubure, sous climat tempéré

Le bassin versant du Strengbach, sur la commune d'Aubure (Haut Rhin, France), se situe à 60 km de Strasbourg, entre 865 et 1135 m d'altitude. Sa superficie couvre environ 80 ha. Le climat est de type montagnard à tendance océanique. La pluviométrie annuelle est de l'ordre de 1100 à 1600 mm, dont 10 à 20% tombent sous forme de neige (sur quatre mois environ). La température moyenne annuelle est de 6 °C avec de fortes variations mensuelles. Janvier est le mois le plus froid (-1.6 °C en moyenne) et août, le mois le plus chaud (14 °C en moyenne). La couverture forestière du bassin versant est presque continue. La parcelle étudiée, S90, est une plantation pure d'épicéas (*Picea abies* L. Karst) de 90 ans, située sur le versant exposé au Sud du bassin, à 1080 m d'altitude (Figure 2.3).

Excepté un affleurement isolé de gneiss à sillimanite sur la crête dominant la parcelle, le substrat est un granite à cordiérite appelé granite du Brézouard, mis en place au Carbonifère supérieur et ayant subi des phases structurales majeures. La faille d'Aubure, dans le bassin,

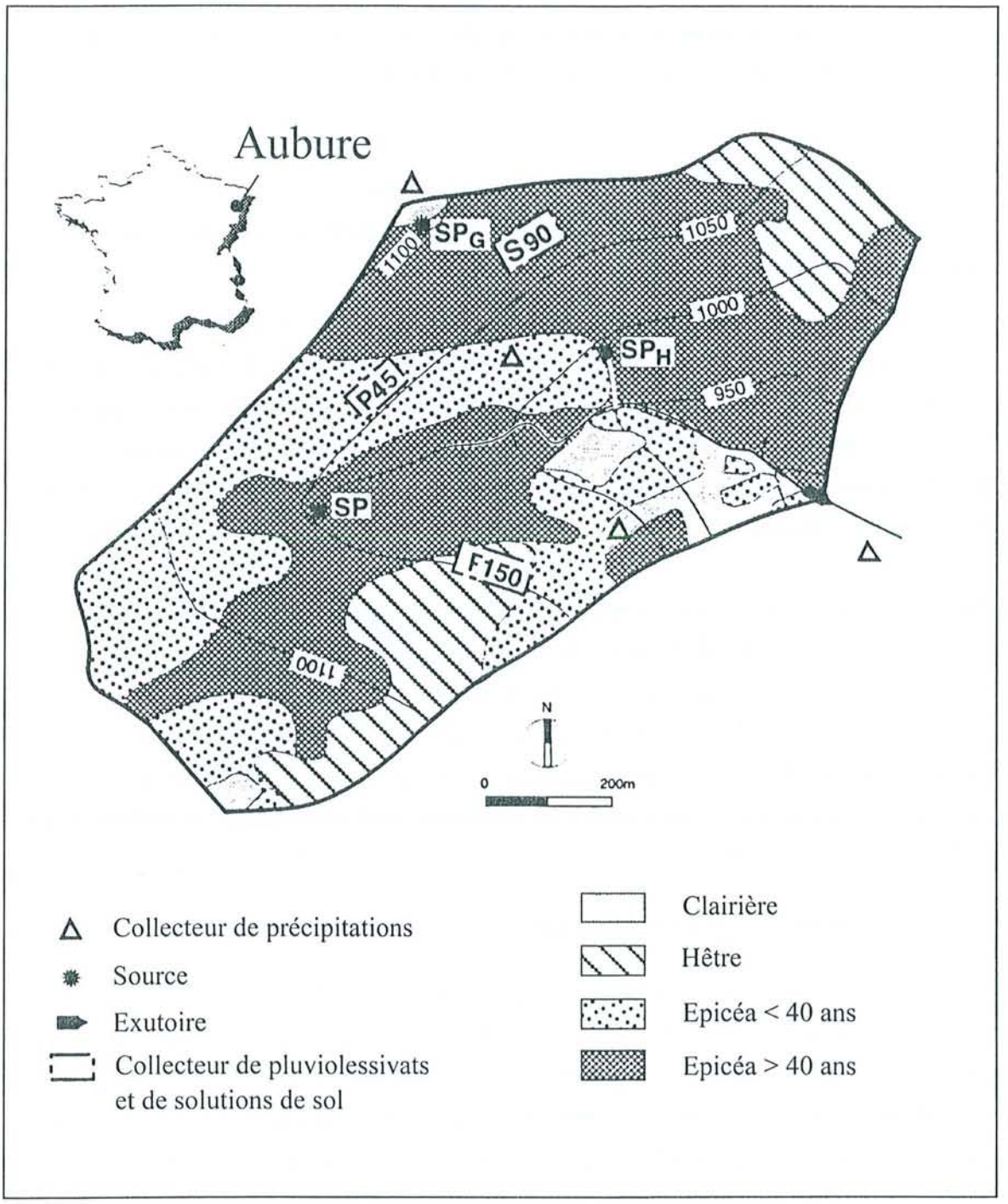


Figure 2.3. Carte des peuplements et situation des dispositifs expérimentaux dans le bassin versant du Strengbach à Aubure

témoigne de cette activité tectonique accompagnée d'hydrothermalisme qui a conduit à la formation de deux sous faciès distincts en fonction de leur degré de transformation (Dahire, 1988). Le faciès à « cordiérite et muscovite », hydrothermalisé, et le faciès « à deux micas » (muscovite et biotite). Dans la parcelle étudiée, il n'existe pas de limite nette de faciès, mais une variation générale décrite par Turpault (1995) et El Gh'Mari, (1995). Localement, la présence de veines hydrothermales provoque des hétérogénéités importantes dans le granite sur de courtes distances (quelques dizaines de centimètres). Le granite sain est constitué de 33% de quartz, 31% de feldspath potassique, 28% d'albite, 4.5% de biotite, 2.5% de mica blanc et 1% d'andalousite (Bonneau, 1994). Dans les roches très hydrothermalisées, les biotites ont été entièrement transformées en mica blanc, les albites ont été enrichies en Na et remplacées par des micas blancs secondaires et du quartz. Les feldspaths potassiques et la muscovite ont été partiellement remplacés par des micas blancs secondaires. Globalement, comparé à d'autres roches du massif Vosgien, le granite du Brézouard est une des roches les plus pauvres en Ca (0.22 à 0.40% de CaO) et en Mg (0.27 à 0.41% de MgO). Seules l'apatite et l'albite contiennent du Ca (Bonneau, 1994). Avec l'hydrothermalisme, la teneur en Ca des apatites n'a pas varié tandis que celle des albites a diminué. Le Mg se localise dans les biotites et dans une moindre mesure dans les muscovites du granite sain alors qu'il est exclusivement localisé dans les micas blancs lorsque le granite est hydrothermalisé. Dans le granite sain, le taux de silice est élevé. Dans la roche hydrothermalisée où le quartz a précipité et où la teneur en aluminium n'a pas baissé, le caractère acide est encore plus prononcé.

Sur le bassin versant, les sols sont très acides et fortement désaturés (Lefèvre, 1988). L'affleurement de gneiss à sillimanite produit des sols bruns acides, relativement plus riches en argile et en minéraux altérables. Sur le granite le plus hydrothermalisé, le taux d'argile relativement plus élevé favorise également le processus de brunification, alors que sur le granite le moins hydrothermalisé se développent des sols plus sableux à tendance podzolique. Les sols de la plantation S90 sont de type brun acide (dystric cambisol, FAO). La présence du gneiss en amont du site et le degré d'hydrothermalisme sont à l'origine d'une teneur en argile atteignant 20% de la terre fine qui inhibe les processus de podzolisation. Ces sols sont constitués d'un humus de type mull acide - moder, d'un horizon organo-minéral A, d'une épaisseur maximum de 20 cm et d'un horizon B, brun clair, de structure polyédrique subanguleuse peu ferme à microagrégée sur environ 20 cm d'épaisseur. Jusqu'à 80 cm, les caractères changent peu, mais la structure est plus massive. La proportion d'éléments grossiers augmente fortement en dessous de 80 cm.

2.1.1.4 Site du Jura, sous climat tempéré

Le site du Jura se trouve à 40 km au Nord-Ouest de Lausanne (Suisse), à 1320 m d'altitude. La pluviométrie annuelle est de 1700 mm. La roche est un calcaire Kimméridgien. Elle est recouverte par un sol brun calcique (calcic cambisol, FAO), caillouteux et peu profond (10-30 cm). L'humus de quelques cm d'épaisseur est un mull-moder. le sol est composé d'un horizon organo-minéral A calcique, d'un horizon minéral B calcique et d'un horizon C calcaire. Le site est recouvert par une forêt mélangée d'épicéas (*Picea abies* L. Karst), hêtres (*Fagus sylvatica* L.) et érables (*Acer pseudoplatanus* L.).

2.2 Echantillonnages de la végétation et des sols

Sur le site de Petit Saut, tous les individus des espèces *Eperua falcata*, *Dicorynia guianensis*, *Astrocaryum sciophilum* et *Vouacapoua americana* ont été étudiés. Des échantillons foliaires de chacun ont été prélevés. Quatre fosses (P1, P2, P3 et P4), correspondant aux grandes unités de sols (Figure 2.1), nous ont permis de prélever les horizons pédologiques caractéristiques et les racines fines rencontrées (< 2 mm) jusqu'à au moins 2 mètres de profondeur.

Dans les autres peuplements mélangés étudiés, pour limiter au maximum les effets d'une variabilité spatiale, des groupes d'individus de différentes espèces à proximité les uns des autres et d'environ même taille, ont été choisis :

- Sur le site du Jura, trois groupes épicéa-hêtre-érable ont été étudiés à proximité des dipositifs de collecte préalablement mis en place (cf article 1). Les troncs, rameaux et feuilles de chaque individu ont été échantillonnés. Les sols et racines fines ont été prélevés à partir d'une fosse sous chaque arbre.
- Dans le bassin versant de Svartberget, trois couples épicéa-pin sur le podzol (Sva 1-A, Sva 1-B et Sva 1-C) et trois couples épicéa-pin sur la tourbe (Sva 3-A, Sva 3-B et Sva 3-C) ont été étudiés. Leurs bois, rameaux et feuilles ont été échantillonnés. Sur le podzol, les sols et racines ont été prélevés à partir de 4 fosses faites autour de chaque arbre. Sur la tourbe, les sols ont été prélevés à partir de 3 fosses faites autour de chaque arbre. Les eaux de ce type particulier de sol ont pu être prélevées directement sur le terrain par pression manuelle. Toutes les solutions ont été filtrées à 0.45 µ et stockées en chambre froide aussitôt après échantillonnage.

Dans la pessière S90 d'Aubure, différents épicéas ont été choisis en fonction de leur proximité avec des dispositifs de collecte préalablement mis en place (se reporter aux explications paragraphe 2.5). Dix-sept épicéas ont été abattus en 1989 pour un inventaire

de la biomasse et minéralomasse du peuplement. Des échantillons de bois de troncs, rameaux et aiguilles de ces arbres ont été utilisés. D'autre part, autour d'une fosse nommée PP, analysée en détail sur le plan de la minéralogie et de la chimie de la terre fine (Fichter et al., 1998), des éléments grossiers (Ugolini, 1996) et de leur composition isotopique (El Gh'Mari, 1995), le bois d'aubier correspondant aux cernes formés entre 1996 et 1998 de trois épicéas (E 1, E 2 et E 3) a été échantillonné. A un mètre de la base du tronc de chacun, une fosse a été ouverte en 1997 et les sols et racines de différents diamètres ont été prélevés à différentes profondeurs.

Dans chacun des sites d'étude, les diamètres et hauteurs des arbres choisis ont été mesurés et des carottages ont été effectués pour mesurer les âges. Les sols ont été prélevés par horizon, tamisés à 4 mm sur le terrain et les racines ont été récoltées sur le refus de tamis. Sols et racines ont été regroupés en échantillons moyens par horizon et par arbre. Les racines ont été triées par espèce une première fois sur le terrain dans les peuplements mélangés (excepté à Petit Saut), puis plus précisément avant leur lavage. Seules celles d'un diamètre inférieur à 2 mm ont été gardées et lavées dans l'eau ultrapure par agitation et brossage au pinceau (excepté à Aubure, où plusieur classes de diamètres ont été analysées).

Toutes les racines, les échantillons de bois, de rameaux et de feuilles ont été séchés à l'étuve à 65 °C, puis broyés finement. 0.5 g de chaque échantillon a été minéralisé dans 10 ml de HNO_3 en bloc de minéralisation (Digestion system Tecator 40 1016). Les solutions résultantes ont été diluées dans 50 ml d'eau ultrapure.

Chaque échantillon de sol a été séché à l'air libre, puis tamisé à 2 mm. Des prises de 10 g de sol ont été dispersées dans 50 ml de NH_4Cl 1N, produit par le mélange de NH_3 ultrapur et HCl bidistillé, tous deux dilués. Après agitation pendant une heure, centrifugation et filtration, les surnageants ont été récupérés. Les culots de sol ont été à nouveau dispersés dans 50 ml de la solution NH_4Cl, et agités pendant 1 heure. Les nouveaux surnageants ont été centrifugés et filtrés. Pour chaque échantillon de sol, les deux produits d'extraction ont été récoltés et additionnés. Des prises de 100 mg de sol (< 2 mm) ont étés minéralisées pendant une nuit avec 1 ml de HCl bidistillé et 1 ml de HF ultrapur. Après évaporation, la digestion totale du sol a été obtenue par ajout de quelques gouttes de $HClO_4$ et H_2O_2 ultrapurs.

2.3 Analyses systématiques

Sr est relativement abondant dans la plupart des matériaux environnementaux. Ce fait est un avantage lors de son utilisation comme traceur, cependant, cela accroît les risques de

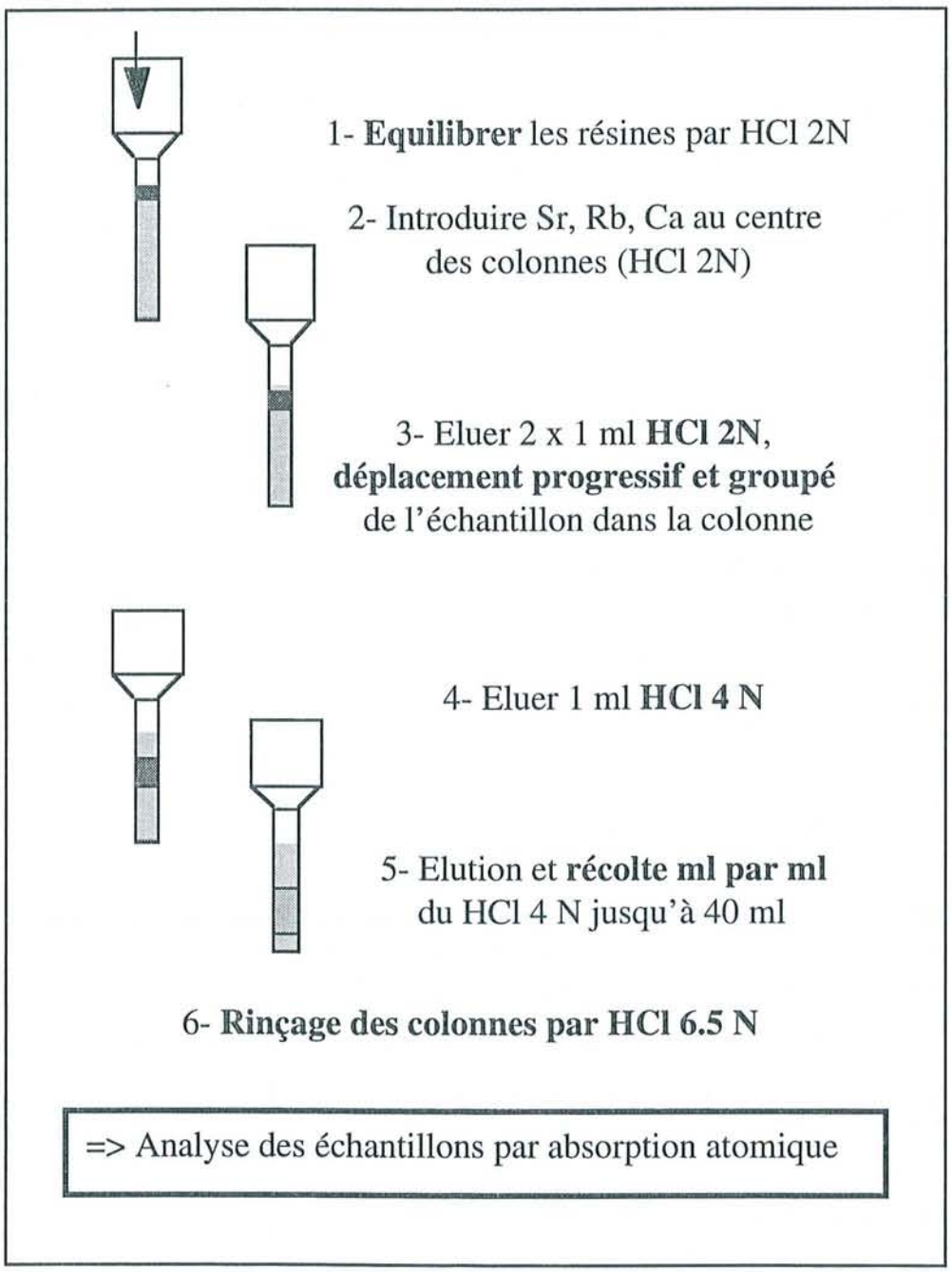


Figure 2.4. Représentation schématique de l'élution progressive de Sr, Ca, Rb avec HCl 2 N, 4 N et 6.5 N, sur résine échangeuse de cations, pendant la phase de calibration.

contamination des échantillons étudiés ayant de relativement faibles concentrations en Sr. De grandes précautions doivent être prises pendant l'échantillonnage sur le terrain, pendant le prétraitement des échantillons en laboratoire et lors de leur analyse.

Pour éviter les contaminations, le matériel de laboratoire (colonnes, bidons, piluliers...) en quartz, téflon ou polypropylène a été préalablement lavé avec une solution HCl 1N, puis rincé plusieurs fois avec H_2O ultrapure. Tous les réactifs chimiques utilisés ont été achetés purs dans le commerce ou purifiés par bi-distillation en salle blanche.

Des blancs nous ont permis de nous assurer de l'absence de contaminations au cours de nos diverses manipulations.

2.3.1 Concentrations en Ca et Sr

Les concentrations en Ca et Sr ont été mesurées par spectrophotométrie d'émission atomique, ICP (JY 180) dans les échantillons de végétation en milieu nitrique, les eaux et les solutions d'extraction en milieu NH_4Cl. Les rapports molaires Sr/Ca ont été systématiquement calculés.

2.3.2 Analyses isotopiques du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$

Le travail en salle blanche, où l'air est filtré et sa pureté contrôlée, sous hotte, est indispensable pour éviter la contamination des faibles quantités de Sr des échantillons manipulés.

2.3.2.1 Prétraitements

Quel que soit l'échantillon de départ (eaux, végétaux...), les éléments minéraux doivent être complètement solubilisés. Pour éviter toute interférence ou contamination des résines, il ne doit pas rester de matière organique ni de particules minérales solides (silice) dans les échantillons. La suppression des éventuelles particules de matière organique est réalisée en reprenant l'échantillon évaporé avec HNO_3 9N bi-distillé et H_2O_2 ultrapure. Les particules minérales peuvent être séparées du reste de l'échantillon par centrifugation.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

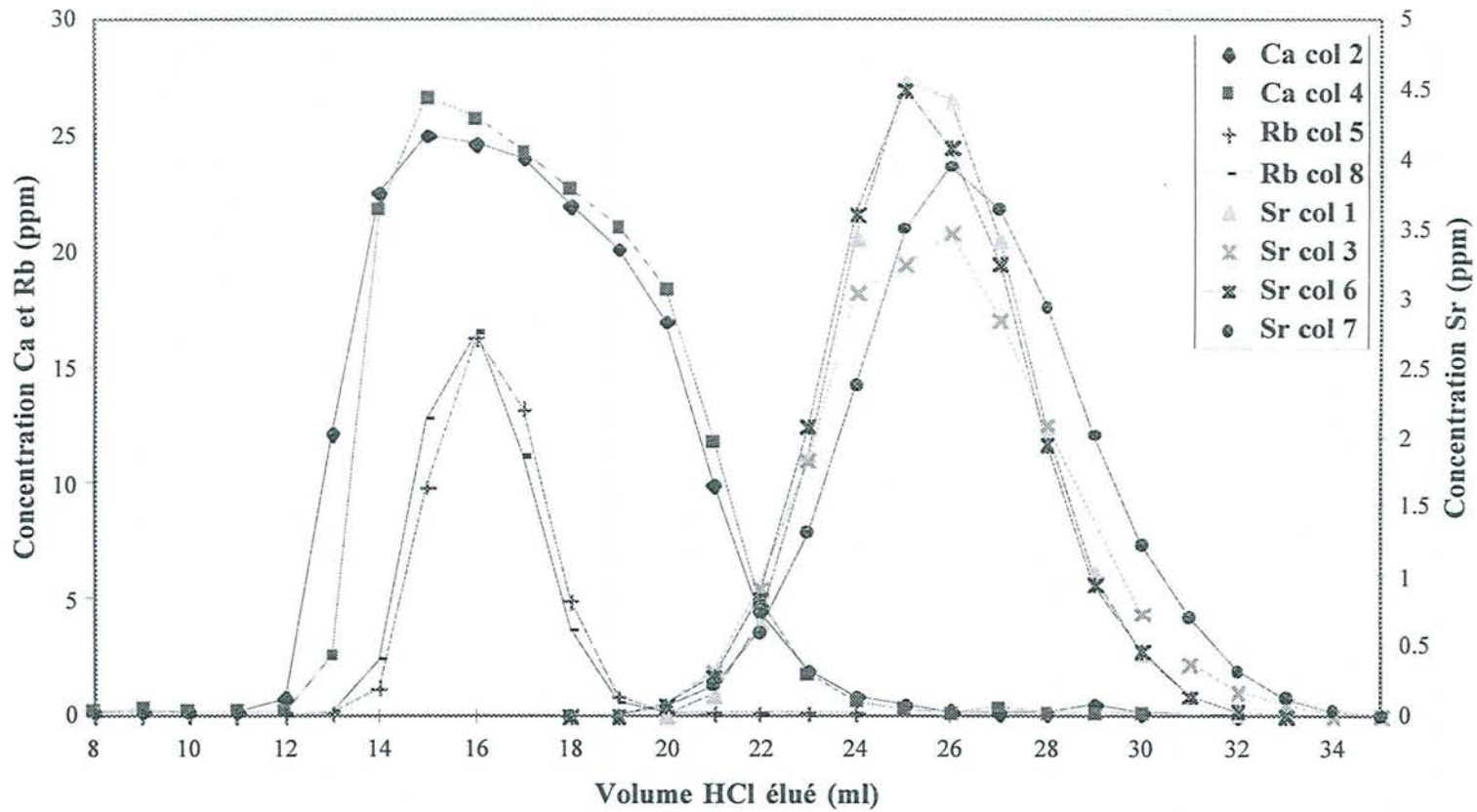


Figure 2.5. Courbes de calibration de 8 colonnes. Le Sr pur est élué et récolté dans 6 ml de solution après le passage de 24 ml de HCl 4N

2.3.2.2 Chimie du Sr

L'échantillon à analyser au spectromètre de masse doit être du Sr sous forme solide, débarrassé de tout autre élément chimique. La séparation chimique du Sr est réalisée sur résine cationique.

Au minimum 0.3 µg de Sr par échantillon sont nécessaires pour la stabilité dans le temps du signal isotopique émis lors de la mesure du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ au spectromètre de masse. Si l'échantillon contient plus de 0.5 µg de Sr, les autres éléments de l'échantillon risquent d'être en quantité trop importante pour être complètement séparés du Sr lors du passage sur résine. Certains de ces éléments, surtout le rubidium (Rb), risquent alors d'interférer sur la mesure du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'échantillon. En effet, Rb a deux isotopes, de masse 85 et 87, le dernier étant de même masse qu'un des isotopes de Sr. Cette possible interférence est corrigée lors de la mesure sur spectromètre de masse, seulement la correction n'est plus fiable si la quantité de Rb résiduel est trop abondante. De la même manière, Ca et K doivent être absents de l'échantillon analysé, ces éléments bloquent en cas contraire l'émission de Sr, ce qui entraîne une chute des signaux d'intensité.

La teneur en Sr de l'échantillon doit avoir été mesurée par une technique traditionnelle (ICP) afin d'ajuster la prise d'essai.

La séparation du Sr des autres éléments (opération dite « chimie du Sr ») dans un échantillon en solution, est réalisée sur résine échangeuse de cations Temex 50WX 8, 200-400 mesh, chaque ion étant spécifiquement retenu suivant ses caractéristiques chimiques et successivement élué suivant le type, la molarité et le volume d'acide élué. La procédure utilisée a été modifiée à partir de la technique décrite par Birck & Allègre (1978). Les éluants utilisés sont HCl 2N, 4N et 6.5 N, préparés à partir d'une solution HCl 37% Merk purifiée par bi-distillation. Plus la molarité de l'acide est élevée, plus les cations vont être déplacés rapidement dans la colonne. L'échantillon est entièrement élué, de sorte que la résine peut servir à la séparation de plusieurs échantillons.

La mise en place de nouvelles résines dans les colonnes nécessite une calibration préalable à la chimie des échantillons (Figure 2.4 et 2.5). Huit cm^3 de résine (équilibrée avec HCl 2N) sont introduits dans une colonne en quartz. L'élution d'une quantité connue de Sr puis la récolte et l'analyse de chaque ml va permettre de définir à partir de quel volume d'éluant commence et s'achève l'élution de Sr qui sera recueilli dans un bécher. Rubidium, Ca et K sont généralement élués avant Sr, mais une fraction peut-être recueillie en même temps que Sr lorsque leur concentration dans un échantillon est élevée. La calibration de la zone d'élution de ces éléments (Figure 2.5) est donc nécessaire et un deuxième passage de

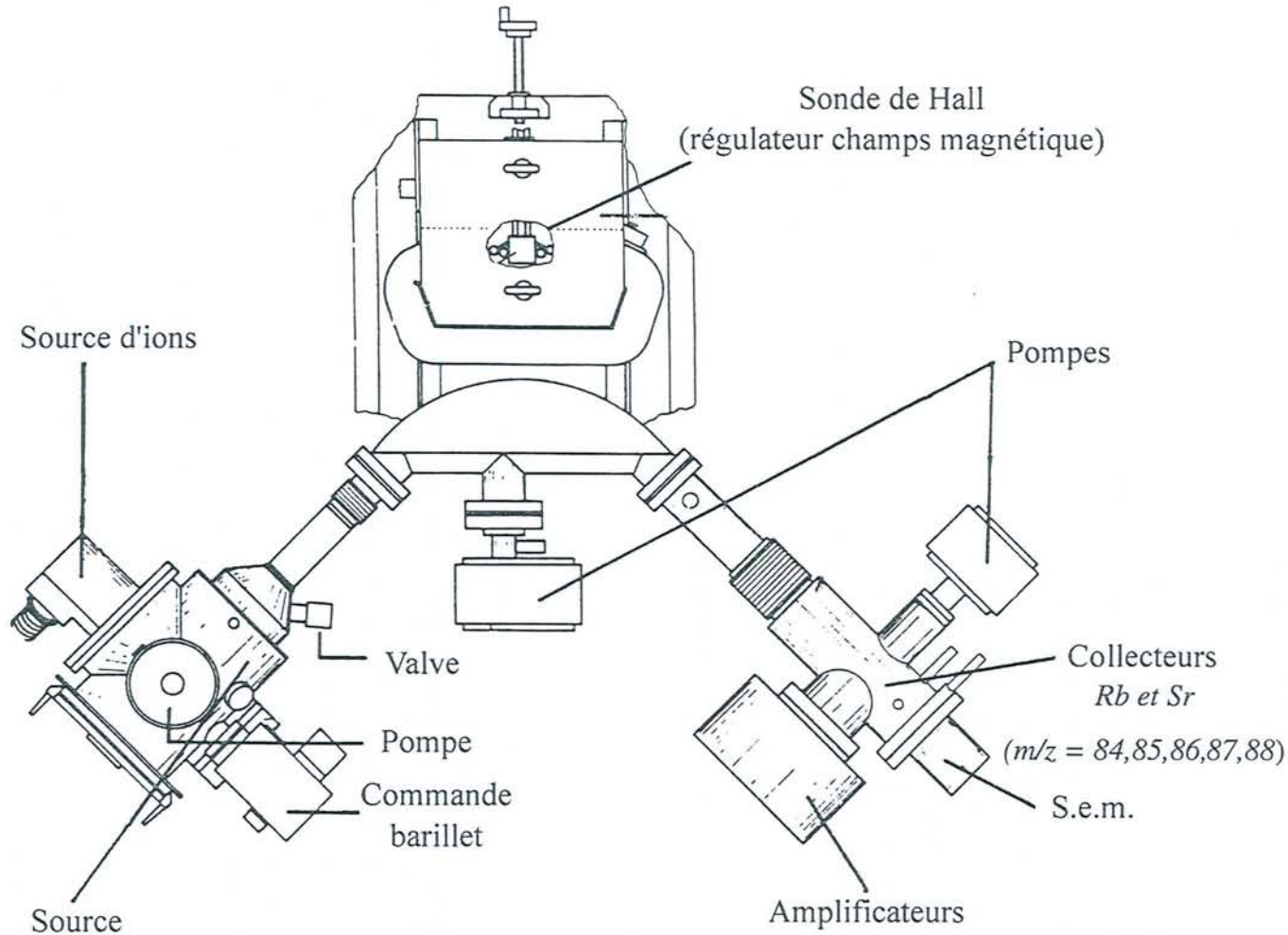


Figure 2.6. Schéma de principe du spectromètre de masse isotopique

l'échantillon sur la résine peut être envisageable lorsque la fraction de Sr récoltée après élution n'est pas entièrement pure.

Une fois les prétraitements réalisés et la calibration des résines effectuée, l'échantillon est évaporé et repris par HCl 2 N avant d'être déposé dans la colonne et élué selon le protocole établi après calibration. Dans notre cas, l'échantillon déposé en surface de la résine est au départ lentement déplacé par 2 fois 1 ml de HCl 2N, puis élué jusqu'à la sortie de la colonne par 24 ml de HCl 4N. Six ml de solution Sr sont ensuite récoltés et évaporés sous hotte. La résine est rincée abondamment par environ 50 ml de HCl 6.5 N avant d'être réutilisée pour un nouvel échantillon.

Des séries de 8 à 10 colonnes sont utilisées de front, l'une étant toujours réservée pour un réactif blanc ayant subi les traitements préalables appliqués aux échantillons.

2.3.2.3 Mesure du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$

Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des échantillons a été mesuré sur un spectromètre de masse Finnigan Mat MS 261 au laboratoire de Géochimie Isotopique de la Faculté P. Sabatier à Toulouse.

L'échantillon de Sr solide est repris par 1.5 µl d'un mélange H_3PO_4 0.02 N et HCl 1N, déposé sur un filament de tungstène et évaporé. 1.5 µl d'oxyde de tantale est préalablement évaporé sur le filament, ce qui permettra d'activer et de stabiliser l'émission du Sr dans le temps. 13 filaments au maximum peuvent être placés sur le barillet qui est introduit dans la source du spectromètre, l'un d'eux devant être un standard. La valeur moyenne du standard Sr NBS 987 est égale à $0.71022 \pm 1\ 10^{-5}$.

Le chauffage du filament permet de ioniser le Sr. Tout le trajet des ions se fait sous vide (10^{-8} Pa). Ceux ci sont déviés selon leur masse et leur charge par un champ magnétique et recueillis dans des collecteurs spécifiques (Figure 2.6). Les rapports isotopiques sont déduits d'après la mesure de l'intensité des pics des différents isotopes. L'analyse d'un échantillon est répétée sur 10 blocs de 10 mesures chacun permettant de réduire l'erreur. Une valeur de 2σ inférieure à $2\ 10^{-5}$ a été obtenue pour toutes les analyses. L'effet de discrimination de masse, traduite par l'émission préférentielle des isotopes légers en début d'analyse et des isotopes lourds en fin d'analyse, est corrigé en fonction du rapport $^{88}Sr/^{86}Sr$ mesuré à chaque étape de l'analyse rapporté à celui du rapport $^{88}Sr/^{86}Sr = 8.375209$, constant dans le milieu naturel. L'intensité du pic de l'élément de masse 87 peut être attribué autant à ^{87}Sr qu'à ^{87}Rb. La mesure du ^{85}Rb et du rapport isotopique $^{87}Rb/^{85}Rb$ à chaque étape de l'analyse permet également de corriger le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ recherché.

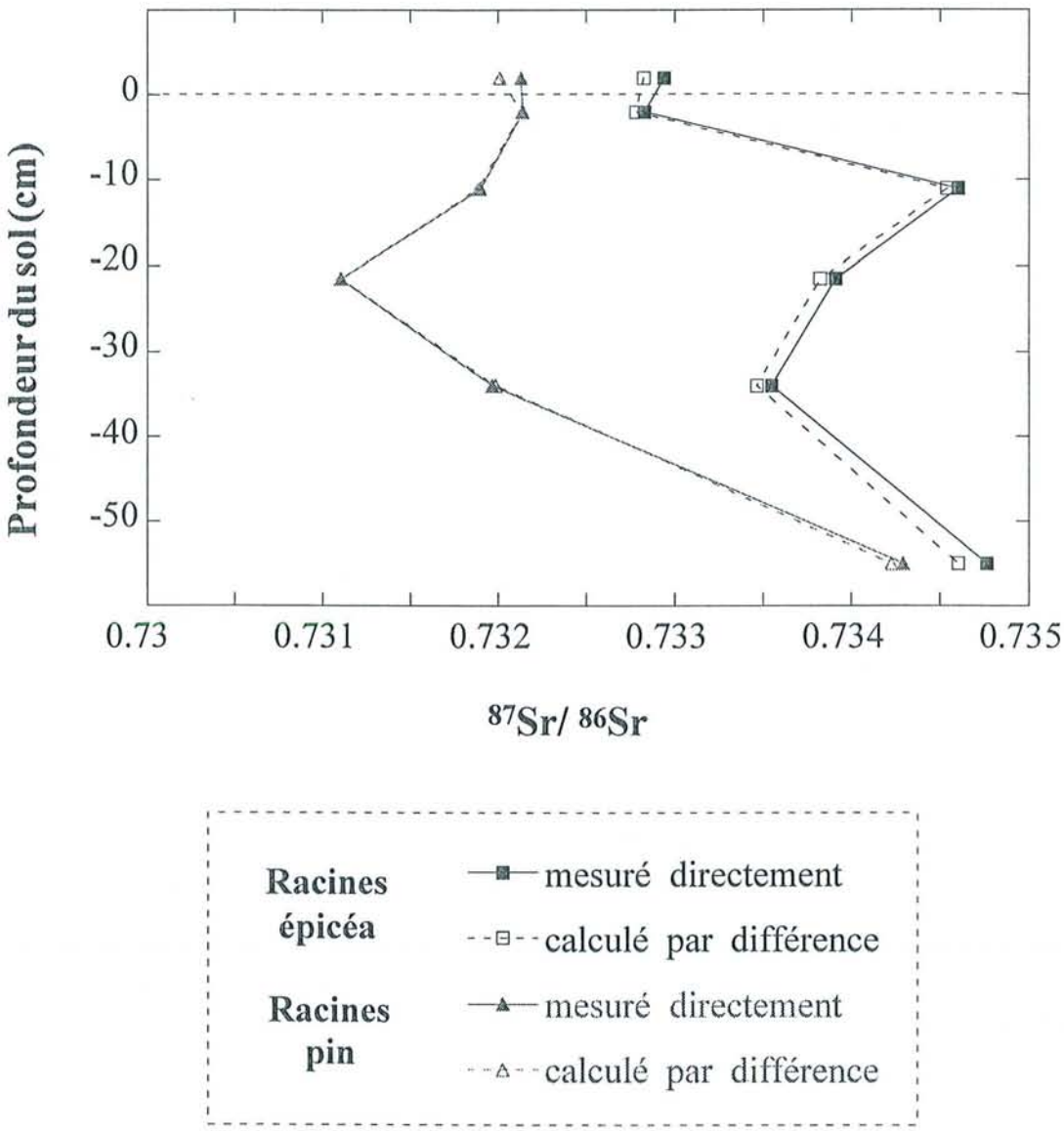


Figure 2.7. Comparaison des rapports isotopiques obtenus par deux méthodes expérimentales différentes.

La quantité de Sr mesurée dans les blancs par ICP-MS n'a jamais excédé 2 ng, ce qui est négligeable par rapport au Sr présent dans les prises d'essai (< 0.4 %). D'autre part, des chimies et mesures isotopiques répétées d'échantillons individuels ou en mélange nous ont permis de vérifier qualitativement la bonne reproductibilité des mesures. Par exemple, le rapport isotopique des racines d'épicéa ou de pin correspondant au profil du sol C (couple Sva 1 C) a pu être mesuré directement ou calculé par différence à partir des rapports isotopiques obtenus respectivement pour le profil mélangé (A + B + C) et pour les profils individuels (A) et (B). Les résultats obtenus par les deux méthodes de détermination sont comparés sur la Figure 2.7. Les très faibles déviations observées mettent en évidence à la fois la précision des conditions expérimentales de préparation des échantillons et la validité de l'outil analytique.

2.4 Analyses particulières à Svartberget

A partir d'une fosse creusée au pied des épicéas et pins des couples Sva 1-A (sur podzol) et Sva 3-A (sur tourbe), les sols de chaque horizon ont été prélevés, tamisés à 4 mm et scellés en sacs. Les sols ont été centrifugés au laboratoire (14000 t/min), les solutions de sol ont été récoltées et immédiatement scellées pour éviter une évaporation. Les arbres de ces couples ont été carottés à 30 cm de hauteur et les carottes ont été immédiatement scellées. L'abondance naturelle en ^{18}O des solutions de sol et de la sève xylémique des arbres a été mesurée après équilibration avec le CO_2 (Epstein & Mayeda, 1953) sur spectromètre de masse (Finnigan Delta E). La teneur en ^{18}O est mesurée avec une précision de 0.1 δ ‰ (Mathieu & Bariac, 1996). Les valeurs sont exprimées en δ ‰, en référence au standard SMOW (Standard mean ocean water), calculées d'après l'équation :

$$\delta^{18}O = ([(^{18}O/^{16}O) \text{ échantillon} - (^{18}O/^{16}O) \text{ SMOW}] / (^{18}O/^{16}O) \text{ SMOW}) *1000$$

2.5 Prélèvements et analyses particulières à Aubure

Des lysimètres sans tension en polyéthylène (30 x 45 cm de surface de collection) ont été installés dans le peuplement selon 8 répétitions, à quatre profondeurs différentes (5, 10, 30 et 60 cm). Depuis 1987, la collecte de ces solutions est bimensuelle (excepté en hiver où les prélèvements sont mensuels). Tous les échantillons collectés sont filtrés (0.45 μ), leur pH est mesuré et les cations Ca, Mg, Na, K, S, Si, Mn, Al sont analysés par ICP. Les ions Cl, NH_4, NO_3 sont dosés par colorimétrie automatisée (Technicon). Les teneurs en Sr des solutions récoltées en 1994 ont été analysées.

Des prélèvements de sol ont été réalisés dans le peuplement suivant la technique dite des grappes. Cinq sites de prélèvement distants d'une vingtaine de mètres ont été définis en 1990. Ils sont orientés NE-SW du site n° 1 au site n° 5. Autour de chaque site figuré par un jalon, 5 prélèvements de sols ont été effectués à différentes profondeurs (litière, 0-10, 10-30, 30-50 et 50-70 cm). Les échantillonnages répétés par site ont été mélangés sur le terrain, séchés et stockés au laboratoire. Ces prélèvements ont été répétés en 1996 selon le même protocole. Les éléments échangeables des échantillons de sol prélevés en 1990 et 1996 ont été extraits en 1996 par des solutions molaires de KCl et NH_4Cl. Ca, Mg, K, Mn, Al ont été analysés par spectrophotométrie d'émission ICP. Al et H ont été titrés.

Cinq épicéas dominants (S1, S2, S3, S4 et S5) ont été abattus en 1995 par l'équipe de Phytoécologie, INRA Nancy. Des rondelles de 5 cm d'épaisseur ont été débitées à 1.30 mètre de la base de leur tronc. Dans chaque rondelle, le bois final de chaque cerne a été extrait au ciseau à bois, le long de deux rayons (Nord et Sud). Seul le bois final est analysé car il contient une information liée strictement à l'année de formation du cerne, contrairement au bois initial qui contient en partie du carbone fixé l'année précédant sa formation, transféré en réserve hivernale. La cellulose est extraite selon le protocole de Wiesberg (1974). Le but de cette extraction est, là encore, de ne mesurer que le ^{13}C du carbone fixé l'année même de la formation du cerne. Pour tous les cernes entre 1950 et 1994, la teneur en ^{13}C est mesurée avec une précision de 0.1‰ sur un spectromètre de masse couplé à un analyseur élémentaire. Ces mesures ont été effectuées par G Helle et G Schleser dans le cadre d'un projet Européen mené par H Spiecker (Université Freiburg). Les mesures effectuées sur chaque rayon sont moyennées, et les mesures annuelles obtenues sont éventuellement moyennées par période. Les valeurs sont exprimées en Δ ‰, en référence au standard PDB, après soustraction du rapport isotopique de l'air (Bert et al., 1997) et calculées comme suit:

$$\delta^{13}C= [((^{13}C/^{12}C) \text{ échantillon} / (^{13}C/^{12}C) \text{ Standard PDB}) -1]*1000$$

$$\Delta^{13}C= (\delta^{13}C \text{ air} - \delta^{13}C \text{ échantillon}) / (1 + (\delta^{13}C \text{ échantillon}/1000))$$

Les données de pluviométrie locale entre 1940 et 1994, comparées à des études dendrométriques (JL Dupouey, N Breda, T Wickman, comm. pers.), ont permis de définir les cernes formés au cours des années sèches et des ensembles de cernes correspondant aux périodes de formation du bois dans des conditions climatiques normales (années moyennes). Entre 1953 et 1994, 7 périodes (1953-58, 1959-64, 1965-70, 1971-76, 1977-82, 1983-90 et 1991-94) ont été séparées sur un quart de chaque rondelle, suivant une direction déterminée, à l'aide d'un ciseau à bois. Les cernes formés en 1952, 1964 et 1983, années particulièrement sèches, ont été systématiquement séparés des précédents groupes de cernes. Les échantillons ont été débités en fines lamelles et séchés en étuve. Un gramme de chaque

échantillon a été déposé dans des capsules de platine et soumis à une minéralisation sèche au four à 600°C pendant 6 heures. Après refroidissement, 0.4 ml de HCl 7.5 N ultrapur ont été ajoutés aux cendres et les solutions ont été chauffées jusqu'à évaporation complète de l'acide. Deux ml de HCl ont enfin été ajoutés au résidu de minéralisation et l'ensemble mis en pilulier. Un demi ml de chaque échantillon minéralisé a été dilué par 10 ml d'eau ultrapure. Les concentrations en Ca, Sr, K, Mg, Al, P ont été déterminées par ICP. Une aliquote de chaque échantillon a été passée sur résine échangeuse de cation suivant la méthode décrite par Stray (1992). Le Sr pur a été recueilli et les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été déterminés par spectrométrie de masse (Finnigan Mat 261) à l'Institut « for Energy Technology », Kjeller (Norvège).

2.6 Modélisation : fonctionnement et paramètrage

Pour tester l'effet de variations spatiales et/ou temporelles du cycle biologique, de l'altération, de l'acidité des sols, de la profondeur de prélèvement et du dépôt atmosphérique sur l'évolution des signatures isotopiques dans différents écosystèmes forestiers étudiés, un modèle décrivant les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les arbres et les sols, en relation avec les flux de Sr, a été créé.

Dans ce modèle, le sol est composé de 4 horizons, correspondant à 4 réservoirs de Sr. L'horizon supérieur, « Sol 1 », correspond aux horizons holorganiques (humus du podzol et horizon à sphaignes vivantes de la tourbe à Svartberget, humus du sol d'Aubure) ou organo-minéraux de surface (0-5 cm) à Petit Saut. Sol 1 reçoit du Sr provenant des dépôts atmosphériques et de la litière. L'horizon « Sol 2 » représente l'horizon eluvial du podzol (A-E), l'horizon de sphaignes en décomposition de la tourbe et les horizons A (5-20 cm) des sols d'Aubure et de Petit Saut. L'horizon « Sol 3 » correspond aux horizons Bh-Bs du podzol, à la couche hemist organique brune de la tourbe, à l'horizon B du sol d'Aubure et à la transition sablo-limoneuse (20-70 cm) du profil P3 de Petit Saut. L'horizon « Sol 4 » représente les horizons BC et C du podzol et de l'horizon minéral profond de la tourbe à Svartberget, l'horizon BC des sols d'Aubure et l'altérite limoneuse à Petit Saut. Les horizons Sol 2, Sol 3 et Sol 4 sont alimentés en Sr fourni par altération et par drainage des horizons situés au dessus.

Paramètres propres à chaque site : Ils ont été déterminés en utilisant des données locales sur la densité, la croissance des peuplements, les suivis réguliers des eaux (pluies, solutions de sol, eaux de ruisseaux), des informations de la littérature, et les concentrations que nous avons mesurées dans la végétation, les sols et eaux sur les différents sites. Les valeurs de ces

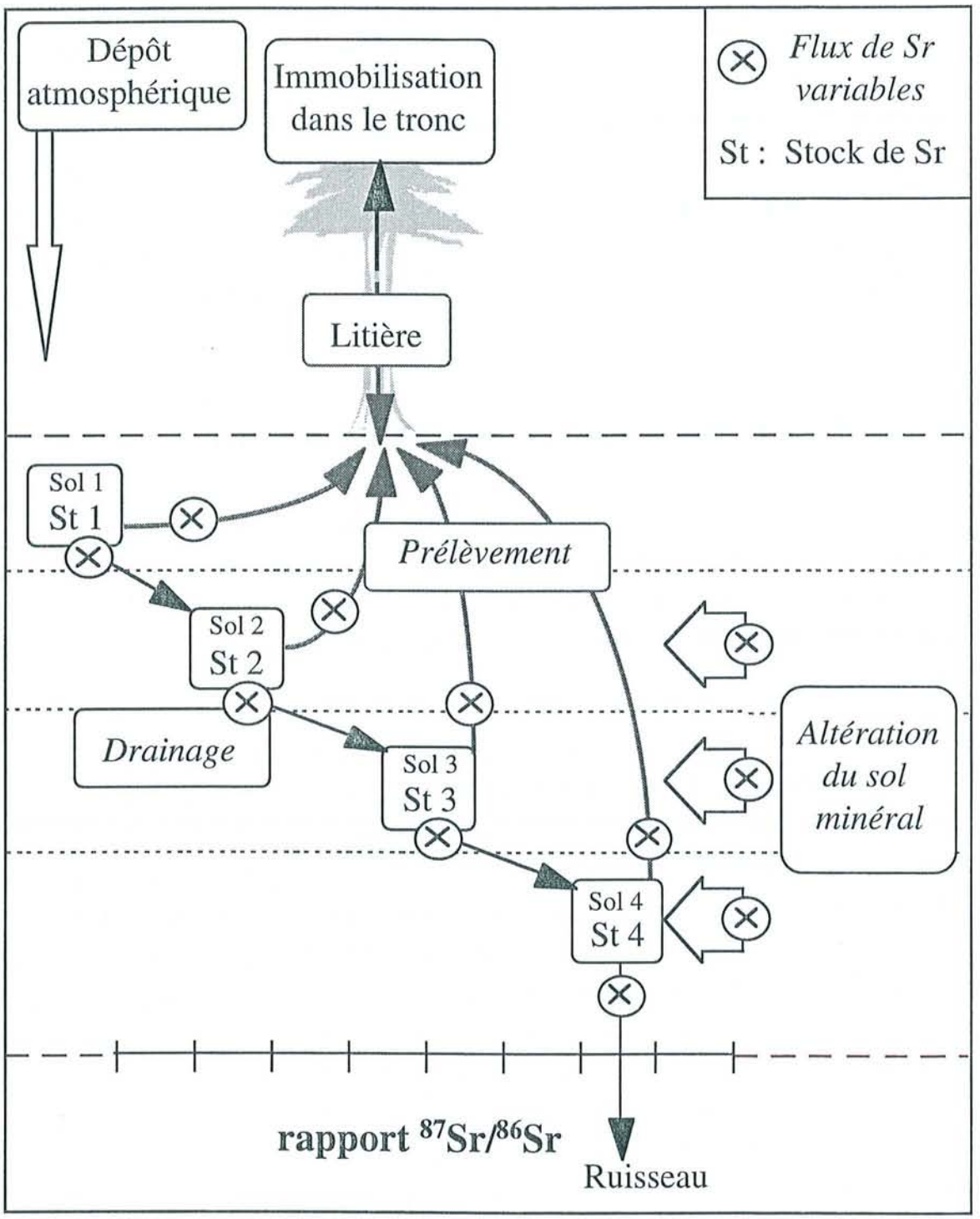


Figure 2.8. Modélisation des flux de Sr entre les réservoirs dans un écosystème forestier, et rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ correspondants.

paramètres, spécifiques à chaque écosystème étudié, sont données dans les chapitres 3.3, 3.4 et 4.

Variables ajustées pour chaque horizon : Le prélèvement annuel, soit l'immobilisation annuelle + la chute de litières, à partir de chaque horizon (en pourcentage du prélèvement total), les signatures isotopiques et les flux de l'altération (pourcentage du flux total de l'altération) et le drainage (pourcentage du stock en Sr échangeable) ont été calibrés afin de retrouver les rapports isotopiques et quantités de Sr échangeable mesurés sur le terrain. Ces variables du modèle sont illustrées sur la Figure 2.8.

Le modèle est constitué d'un ensemble de fonctions macros sous Excel avec une présentation graphique des résultats : évolution des gradients isotopiques en fonction de la profondeur dans le sol et variation des signatures isotopiques du sol et de l'arbre au cours du temps. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des stocks et des flux de Sr entrant et sortant de chaque horizon du sol est calculé annuellement d'après la valeur du stock de l'année précédente et en fonction des bilans isotopiques des flux de ^{87}Sr et ^{86}Sr entrant et quittant chaque horizon de sol.

3. Résultats

3.1 Comparaison des cycles du Ca et du Sr dans différents écosystèmes forestiers

3.1.1 Contexte et objectifs

Dans des conditions favorables, les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ du dépôt atmosphérique et de l'altération minérale diffèrent et permettent de mesurer la contribution de chacune de ces sources au Sr des plantes, du sol ou des cours d'eau. Calcium et Sr ont des structures chimiques proches. En faisant l'hypothèse que ces deux éléments avaient des comportements similaires, dans certaines études, les résultats obtenus pour le Sr ont été appliqués au Ca (Cf chapitre 1.2). Cependant, certains travaux montrent que Ca et Sr peuvent se comporter différemment dans le système sol-plante.

Dans les horizons organiques, alors qu'il ne semble pas y avoir d'adsorption sélective de l'un par rapport à l'autre élément à pH neutre, une adsorption préférentielle de Ca a été observée à bas pH (Baes & Bloom, 1988). D'autre part, la comparaison de la composition chimique de la phase échangeable de différents sols avec celle des solutions extraites de ces sols par centrifugation tend à montrer une légère sélectivité du complexe d'échange pour le Sr (Veresoglou et al., 1996).

La relation entre la richesse du substrat en Ca et Sr et l'accumulation respective de ces éléments dans les organes aériens des plantes n'est pas tout à fait claire car peu d'auteurs ont suivi la variation du rapport Sr/Ca dans les différents compartiments du sol et de la plante. Certains auteurs (Memon et al., 1983 ; Veresoglou et al., 1996) ont calculé un rapport de discrimination (DR) entre le rapport Sr/Ca des plantes et des sols (phase échangeable ou solutions de sol). Celui-ci, généralement inférieur à 1, tendrait à montrer que la plupart des plantes accumulerait préférentiellement Ca par rapport à Sr. Russel & Squire (1958) montrent que la translocation du Sr des racines aux feuilles d'orge diminue lorsque la plante croît sur un substrat pauvre en Ca et contient peu de Ca. Lembrechts et al. (1990) observent une diminution de la teneur en Sr et du rapport Sr/Ca de laitues croissant en conditions expérimentales lorsque du Ca est apporté à la solution nutritive. Les travaux de Menzel & Heald (1955) et Elias et al. (1982) mettent en évidence une diminution du rapport Sr/Ca de

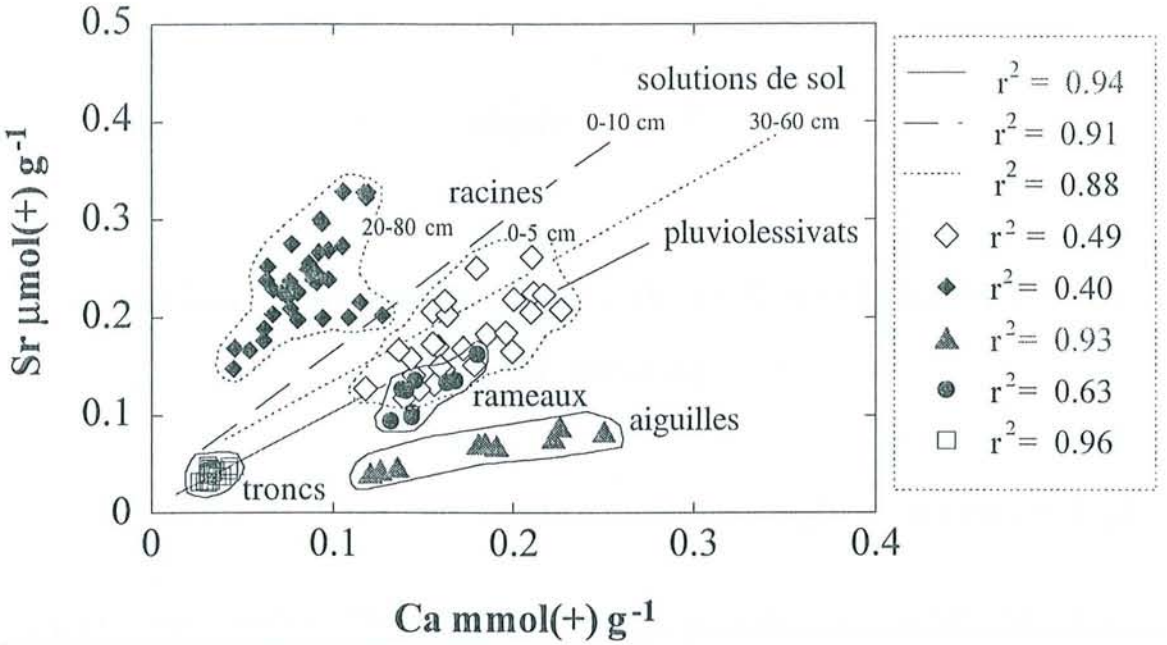


Figure 3.1. Corrélations Ca-Sr dans les pluviolessivats et solutions de sol à deux profondeurs et variation des concentrations en Ca et Sr dans différents organes d'épicéas à Aubure.

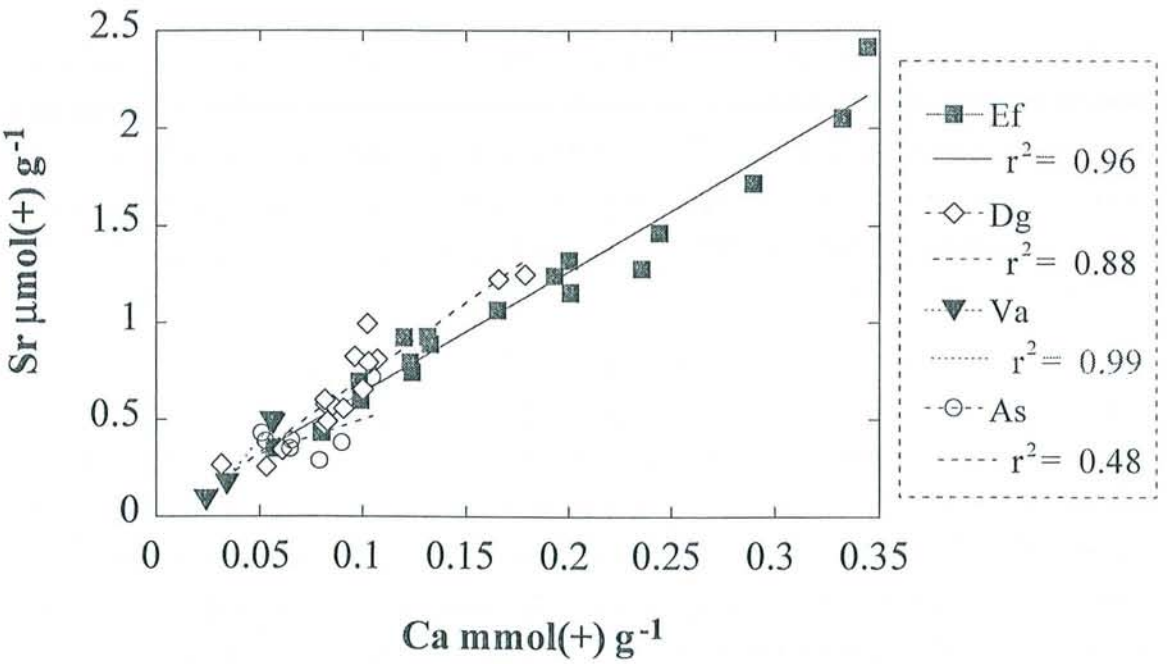


Figure 3.2. Variation des concentrations en Ca et Sr dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As) à Petit Saut (Guyane).

la tige aux feuilles de certaines plantes. Elias et al. (1982) emploient le terme de biopurification du Ca, et montrent que l'efficience du transport de Sr par rapport au Ca à travers les membranes diminue à chaque étape de la chaîne alimentaire (Blum et al., 2000). Les résultats de ces travaux suggèrent que les cycles biologiques du Sr et du Ca pourraient être différents, ce qui pourrait remettre en cause l'utilisation du Sr pour tracer le Ca.

Afin de tester l'analogie entre Ca et Sr, nous avons comparé les relations entre les concentrations et les flux de Ca et Sr dans les dépôts atmosphériques, les sols, les solutions de sol et les organes d'arbres dans trois écosystèmes forestiers tempérés, sur sol acide et sol calcaire. Les résultats de cette étude sont décrits dans l'article 1. Dans la synthèse qui suit, nous comparerons les dynamiques du Ca et du Sr dans l'ensemble des écosystèmes forestiers étudiés, sur sol acide en climat tempéré (Aubure, S90), boréal (Svartberget, podzol) et tropical humide (Petit Saut, fosse 395) et sur sol calcaire en milieu tempéré (Jura).

3.1.2 Synthèse des résultats

3.1.2.1 Relations entre Ca et Sr dans les eaux et la végétation

Les variations des concentrations en Ca et Sr sont fortement corrélées dans les pluviolessivats, les solutions de sol, les racines (quand des profondeurs spécifiques sont considérées), les rameaux et les feuilles d'écosystèmes forestiers tempérés (Figure 3.1) ainsi que dans les feuilles des trois espèces de forêt tropicale (Figure 3.2)

3.1.2.2 Comparaison des concentrations en Ca et Sr dans les différents sites

Les concentrations en Ca dans le sol (échangeable et total) peuvent être classées du site le plus riche au site le plus pauvre en Ca dans l'ordre : Jura >> Svartberget > Aubure > Petit Saut (Tableau 3.1). Cette variabilité entre site s'atténue dans la végétation (Tableau 3.2). Les concentrations en Ca des racines fines diffèrent surtout entre la végétation sur sol calcaire et celle sur sol acide. Les concentrations foliaires en Ca sont relativement proches quels que soient le site et l'espèce.

Les concentrations en Sr dans le sol total (Tableau 3.1) peuvent être classées du site le plus riche au site le plus pauvre en Sr dans l'ordre : Svartberget > Aubure = Jura > Petit Saut. Par contre, la concentration en Sr échangeable diminue, comme celle en Ca échangeable, du sol calcaire aux sols acides (Jura >> Svartberget > Aubure > Petit Saut). Parallèlement, le rapport Sr/Ca dans les sols totaux s'ordonne du plus faible au plus élevé : Jura < Svartberget << Aubure << Petit Saut. Ainsi, les sols pauvres en Ca sont relativement plus riches en Sr.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 3.1. Stocks en Ca et Sr échangeables, rapport molaire Sr/Ca sur le complexe d'échange, teneurs en Ca et Sr total et rapport molaire Sr_{total}/Ca_{total} dans les sols des quatre sites étudiés.

Elément	Jura	Svartberget	Aubure	Petit Saut
	Sol calcaire	*Sols acides*		
		Stock échangeable		
	0-30 cm	*0-50 cm*	*0-50 cm*	*0-50 cm*
Ca (kg ha^{-1})	Saturé	184	68	28
Sr (g ha^{-1})	14020	2321	856	458
Sr/Ca x 10^{-3} molaire	< 0.2	5.8	5.8	7.5
K (kg ha^{-1})	nd	nd	408	79
		Teneur en éléments totaux (0-10 cm)		
	0-10 cm	*4-15 cm*	*0-10 cm*	*10-20 cm*
Ca (g kg^{-1})	15.2	10.6	0.4	0.036
Sr (mg kg^{-1})	64	165	68	23
Sr/Ca x 10^{-3} molaire	1.9	7.1	77.7	292
K (g kg^{-1})	9.6	12.3	37	3.4

nd : non déterminé

Sur le complexe d'échange, les différences de rapport Sr/Ca entre sites s'atténuent (Jura < Svartberget = Aubure < Petit Saut)

Les concentrations en Sr dans la végétation sont variables suivant le site, mais aussi suivant l'espèce et le type d'organe considéré (Tableau 3.2). Les concentrations en Sr sont proches dans les racines des érables à Jura et des épicéas à Aubure et Svartberget. Elles sont deux fois plus élevées dans les racines des épicéas à Jura et quatre fois plus élevées dans les racines de la végétation à Petit Saut (sans distinction d'espèces). Entre les racines et le feuillage, les concentrations en Sr diminuent (épicéa et érable Jura, pin Svartberget, épicéa Aubure) ou augmentent (épicéa Svartberget et *Eperua falcata* Petit Saut). Dans la végétation, la variation du rapport Sr/Ca est plus faible que celle observée dans les sols et dépend de l'espèce. Ainsi, le rapport Sr/Ca des feuilles dans les différents sites s'ordonne du plus faible au plus élevé : érables Jura < épicéa d'Aubure < pin Svartberget < épicéa Jura < épicéa Svartberget << végétation Petit Saut.

3.1.2.3 Variation du rapport Sr/Ca entre le sol et les arbres des différents sites

Le rapport Sr/Ca du sol total de surface est sur chaque site supérieur à celui du complexe d'échange (Tableau 3.1).

A profondeur identique, les rapports Sr/Ca dans les racines d'épicéa et de pin à Svartberget (Figure 3.3) et d'épicéa à Aubure (Figure 3.4) sont plus faibles que ceux du complexe d'échange des sols associés. Comparées au complexe d'échange des sols, les racines de ces arbres semblent donc toujours enrichies en Ca par rapport au Sr. Ceci suggère que le prélèvement de Ca est favorisé relativement à celui de Sr sur ces sols acides.

Sur tout le profil de sol de Petit Saut (Guyane), le rapport Sr/Ca des racines est plus élevé que celui du complexe d'échange, excepté dans l'horizon le plus superficiel où ils sont pratiquement identiques (Figure 3.5). Les racines semblent donc très légèrement enrichies relativement en Ca par rapport au Sr dans les premiers cm de sol sous les litières et enrichies en Sr par rapport au Ca dans le reste du sol. Comme la majorité du prélèvement minéral doit avoir lieu très superficiellement (cf article 2), le prélèvement de Ca depuis ces horizons pourrait être légèrement favorisé relativement à celui de Sr.

Sur sol calcaire, le rapport Sr/Ca des racines d'érable est également plus faible que celui du complexe d'échange des sols alors que le rapport Sr/Ca des racines d'épicéa est par contre plus élevé (Figure 3.6). Ceci suggère que le prélèvement de Ca par l'épicéa est réduit relativement à celui en Sr. Le fait que l'épicéa se comporte différemment sur sol acide (Svartberget et Aubure) et sur sol calcaire (Jura) peut être relié au caractère calcifuge de l'épicéa. La nutrition en N et Mn et la croissance de l'épicéa est en effet réduite en présence

Tableau 3.2. Concentrations en Ca, Sr et rapports molaires Sr/Ca dans les racines fines de surface et les feuilles de différentes espèces d'arbres, dans les quatre sites étudiés.

Elément	Jura	Svartberget	Aubure	Petit Saut
	Sol calcaire		*Sols acides*	
		Racines fines (< 2 mm) entre 0 et 20 cm		
Ca (mg g^{-1})	épicea : 10.6 érable : 16.5	épicéa : 2.7 pin : 2.1	épicéa : 3.3	total espèce : 2.0
Sr (µg g^{-1})	épicea : 21.1 érable : 12.2	épicéa : 10.6 pin : 10.1	épicéa : 9.3	total espèce : 43.6
Sr/Ca x 10^{-3} molaire	épicéa : 0.92 érable : 0.34	épicéa : 1.78 érable : 2.16	épicéa : 1.31	total espèce : 11.6
		Feuilles		
Ca (mg g^{-1})	épicea : 7.7 érable : 10.6	épicéa : 10.5 pin : 2.8	épicéa : 3.6	*Eperua* : 5.1 *Dicorynia* : 2.6
Sr (µg g^{-1})	épicea : 13.7 érable : 6.0	épicéa : 35.4 pin : 3.8	épicéa : 2.9	*Eperua* : 68.5 *Dicorynia* : 39.3
Sr/Ca x 10^{-3} molaire	épicéa : 0.82 érable : 0.32	épicéa : 1.53 érable : 0.61	épicéa : 0.36	*Eperua* : 6.18 *Dicorynia* : 6.96

de calcaire (Le Tacon & Millier, 1970). Le rapport Sr/Ca élevé de l'épicéa sur calcaire pourrait également provenir d'une absorption minérale concentrée en surface, dans l'horizon organique acide, où le rapport Sr/Ca du complexe d'échange peut être supérieur à ce que nous avons mesuré plus globalement sur 0-30 cm.

3.1.2.4 Variation du rapport Sr/Ca des racines aux feuilles des arbres

Dans les arbres des sites Jura (excepté pour l'érable), Aubure et Svartberget, le rapport Sr/Ca diminue du bois aux rameaux et aux feuilles des différentes espèces. A Petit Saut, Le rapport Sr/Ca des racines fines (dans les cinquante premiers cm de sol) est plus élevé que celui des feuilles. Ceci suggère une translocation préférentielle du Ca des racines aux feuilles, et peut être également un lessivage foliaire préférentiel du Sr.

Dans la pessière d'Aubure, la comparaison du rapport Sr/Ca de chaque organe avec le rapport Sr/Ca moyen de l'arbre montre que la plupart des organes contribue à l'accumulation préférentielle du Ca dans le feuillage. Comme le rapport Sr/Ca ne varie pas avec le diamètre des racines, la translocation préférentielle de Ca est une contribution de l'ensemble du système racinaire.

A Petit Saut, une mobilisation préférentielle du Ca des racines jusqu'au feuillage des arbres pourrait expliquer l'enrichissement relatif en Sr observé dans ces racines par rapport au complexe d'échange du sol.

3.1.2.5 Variation du rapport Sr/Ca dans les racines et sur le complexe d'échange en fonction de la profondeur du sol

Dans les sites acides, la majorité du Ca et Sr biodisponibles est localisée dans les horizons de surface des sols. Ceci est attribué au recyclage biologique annuel par les chutes de litière et les dépôts de pluviolessivats, à la sélectivité des échangeurs organiques pour ces ions, et à leur faible libération par altération dans les horizons minéraux.

Sur les sites de Svartberget et Aubure, le rapport Sr/Ca des racines augmente régulièrement en fonction de la profondeur. Sur le complexe d'échange des sols, le rapport Sr/Ca augmente très rapidement en surface et se stabilise ensuite. Comparés aux racines et au complexe d'échange des sols, les organes aériens des arbres sont relativement enrichis en Ca. Par la chute des litières, l'horizon de surface du sol tend à s'enrichir en Ca. Ce processus, accentué par la sélectivité des échangeurs organiques pour le Ca, explique pourquoi le rapport Sr/Ca des racines fines et du complexe d'échange est le plus faible dans les horizons superficiels de ces sols acides.

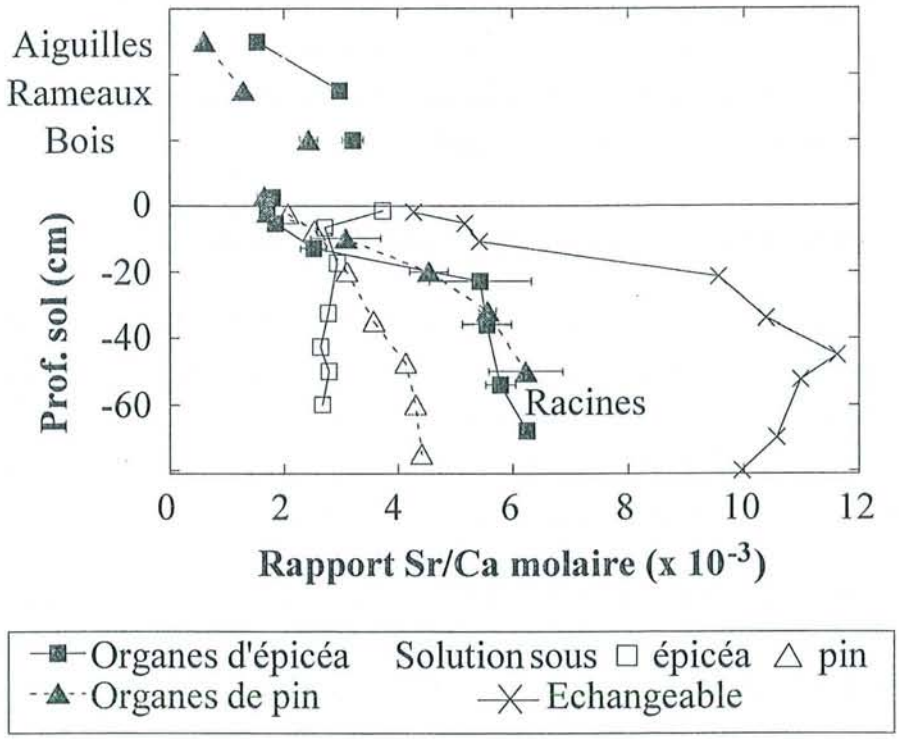


Figure 3.3. Podzol de Svartberget (Suède). Rapport molaire Sr/Ca dans les organes d'épicéa et pin (3 couples), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol sous ces arbres.

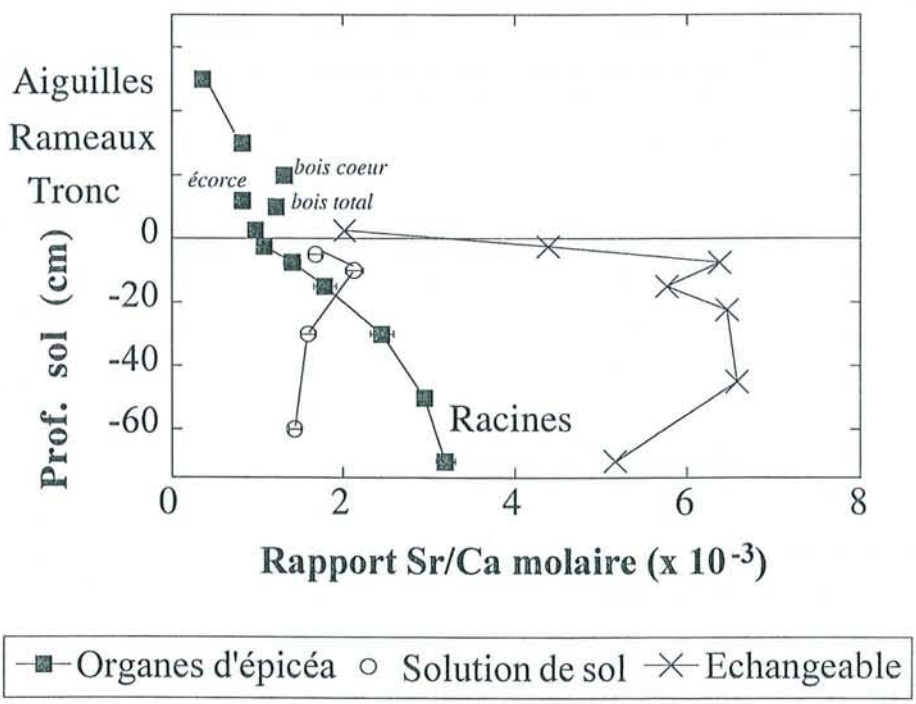


Figure 3.4. Aubure S90 (France). Rapport molaire Sr/Ca dans les organes d'épicéa (17 arbres), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol.

A l'inverse, dans les sols acides du profil P3 de Petit Saut, le rapport Sr/Ca des racines et du complexe d'échange diminue dans les horizons sableux (cinquante premiers cm) pour se stabiliser dans l'altérite limoneuse. Comparées aux racines des horizons sableux, les feuilles des arbres sont relativement enrichies en Ca. Dans cet écosystème, la litière ne s'accumule pas, elle est décomposée dans l'année et on peut penser que les éléments sont immédiatement prélevés à nouveau par le mat racinaire superficiel de la végétation. Ainsi, le prélèvement préférentiel de Ca en surface (non traduit par les racines qui redistribueraient immédiatement et préférentiellement Ca dans le feuillage) et la non restitution de ce Ca aux horizons minéraux pourrait expliquer l'évolution particulière des rapports Sr/Ca dans les sols en fonction de la profondeur.

Les organes aériens des épicéas sur sol calcaire du Jura sont relativement enrichis en Sr comparés à la composition des racines et du complexe d'échange. La chute des litières d'épicéa pourrait enrichir en Sr l'horizon de surface.

3.1.3 Conclusion

Les variations des concentrations en Ca et Sr sont fortement corrélées dans chaque compartiment des écosystèmes étudiés, ce qui confirme que les dynamiques de ces éléments sur la capacité d'échange des sols, dans les eaux et les plantes sont proches.

Mais la pente des relations varie d'un compartiment à l'autre. Cette variation peut s'expliquer par trois processus biologiques

- Un prélèvement préférentiel de Ca par rapport à Sr sur sol acide sous climat tempéré et boréal. A Petit Saut (Guyane), des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer l'existence d'un tel phénomène. Sur sol calcaire il semble que l'épicéa puisse prélever préférentiellement le Sr par rapport au Ca.
- Une translocation préférentielle du Ca des racines aux feuilles. Cette translocation a lieu sur tous les sites et pour toutes les espèces étudiées (excepté l'érable sur sol calcaire).
- Sous climat tempéré ou boréal, les cycles biologiques de Ca et Sr entraînent une accumulation de Ca et Sr dans les horizons de surface des sols. Le calcium s'accumule relativement plus que le Sr dans les horizons superficiels des sols acides car le prélèvement, la translocation vers les feuilles et les restitutions par les litières du Ca sont favorisés. Cette accumulation relative de Ca par rapport au Sr serait limitée aux premiers cm du sol à Petit Saut en raison d'un recyclage intégral du Ca des litières.

En définitive, dans quelle mesure peut-on utiliser les isotopes du Sr pour mesurer les sources et les flux de Ca?

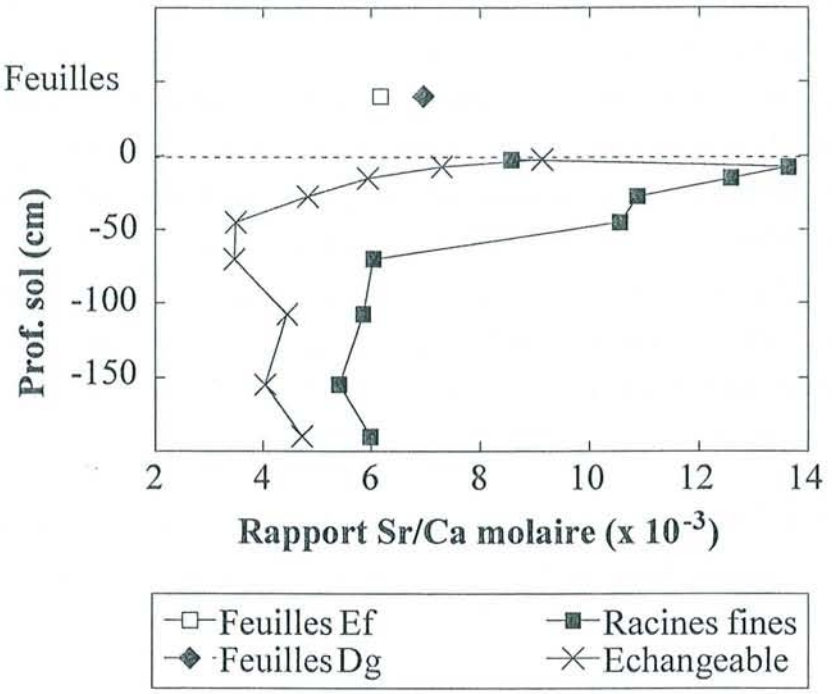


Figure 3.5. Petit Saut (Guyane). Rapport molaire Sr/Ca dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef) et *Dicorynia guianensis* (Dg) entourant le profil P3, dans les racines < 2mm (sans distinction par espèce) et sur le complexe d'échange du sol (profil P3).

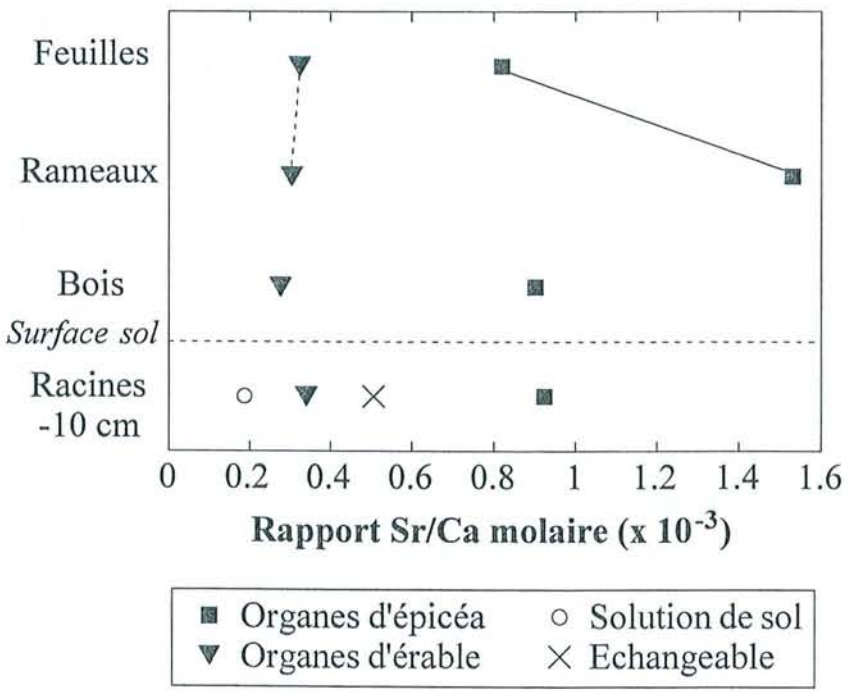


Figure 3.6. Jura (Suisse). Rapport molaire Sr/Ca dans les organes d'épicéa et érable (3 couples), dans la solution de sol et sur le complexe d'échange du sol.

Si la composition isotopique du Sr et les rapports Sr/Ca de chaque source sont connus, une simple équation permet d'obtenir la contribution en Ca de ces sources à la composition d'un mélange (Capo et al., 1998). La difficulté réside dans la détermination du rapport Sr/Ca de ces sources. Les données présentées suggèrent que le rapport Sr/Ca du bois de tronc semble le mieux représenter le prélèvement moyen de l'arbre. Lorsque les sources sont représentées par différents horizons de sol, la caractérisation du rapport Sr/Ca de ces sources est compliquée par le fait que ce rapport dans les racines et sur le complexe d'échange est affecté par la sélectivité du prélèvement et par les transferts internes à la plante. Dans la mesure où le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des racines traduit le plus fidèlement celui du Sr prélevé, il parait judicieux d'utiliser aussi le rapport Sr/Ca des racines comme un indicateur de la disponibilité relative de ces éléments.

3.2 Rôle des racines profondes dans l'alimentation minérale des arbres en forêt tropicale humide

3.2.1 Contexte et objectifs

La fertilité/durabilité d'un écosystème forestier dépend des flux de cations alcalins et alcalino-terreux provenant des dépôts atmosphériques et de l'altération des minéraux du sol, mais également de l'efficience du prélèvement minéral et du cycle biogéochimique à l'intérieur de cet écosystème. En forêt tropicale humide, les sols ont en majorité évolué durant de longues périodes (plusieurs centaines de milliers d'années). Développés à partir de roches cristallines, sous l'influence de climats chauds et constamment humides, ils ont été très altérés et extrêmement appauvris en cations alcalins et alcalino-terreux. Actuellement, la source d'éléments nutritifs pour la végétation serait principalement les dépôts atmosphériques (Jordan, 1982 ; Lesack & Melack, 1996). Les espèces en forêt tropicale humide développent leur système racinaire en surface du sol, prospectant très densément la litière et les horizons organo-minéraux. Cependant, certaines espèces développent également des racines explorant le sol très en profondeur. Dans une synthèse bibliographique, Canadell et al. (1996) rapportent que l'extension maximale des systèmes racinaires d'arbres à feuilles persistantes, sous climat tropical humide, serait en moyenne de 8 m ± 0.5. L'importance fonctionnelle de ces racines profondes et leur rôle à l'échelle de l'écosystème est encore peu connue. Guehl (1984) en Guyane et Nepstad et al. (1994) en région Sud-Amazonienne, ont remarqué une forte diminution de la teneur en eau des horizons minéraux profonds pendant la saison sèche, qu'ils ont attribué au prélèvement hydrique par les racines profondes des arbres. La contribution des systèmes racinaires à la nutrition minérale est difficile à caractériser in situ. Des techniques de traçage (radio-isotopes, isotopes stables et traceurs stables) constituent des outils prometteurs. En Guyane, Roggy et al. (1999) ont déterminé la signature de $\delta^{15}N$ de certaines espèces d'arbres. Leur étude suggère que les faibles valeurs en $\delta^{15}N$ mesurées dans des espèces non fixatrices d'azote pourraient provenir du prélèvement préférentiel de NO_3, appauvri en ^{15}N, dans les horizons minéraux profonds du sol.

Si les systèmes racinaires profonds développés par certaines espèces d'arbres ont un rôle dans leur alimentation minérale sous climat tropical humide, ce processus a aussi une implication importante à l'échelle de l'écosystème. En effet, les éléments minéraux prélevés en profondeur sont accumulés dans la biomasse, mais également redistribués à la

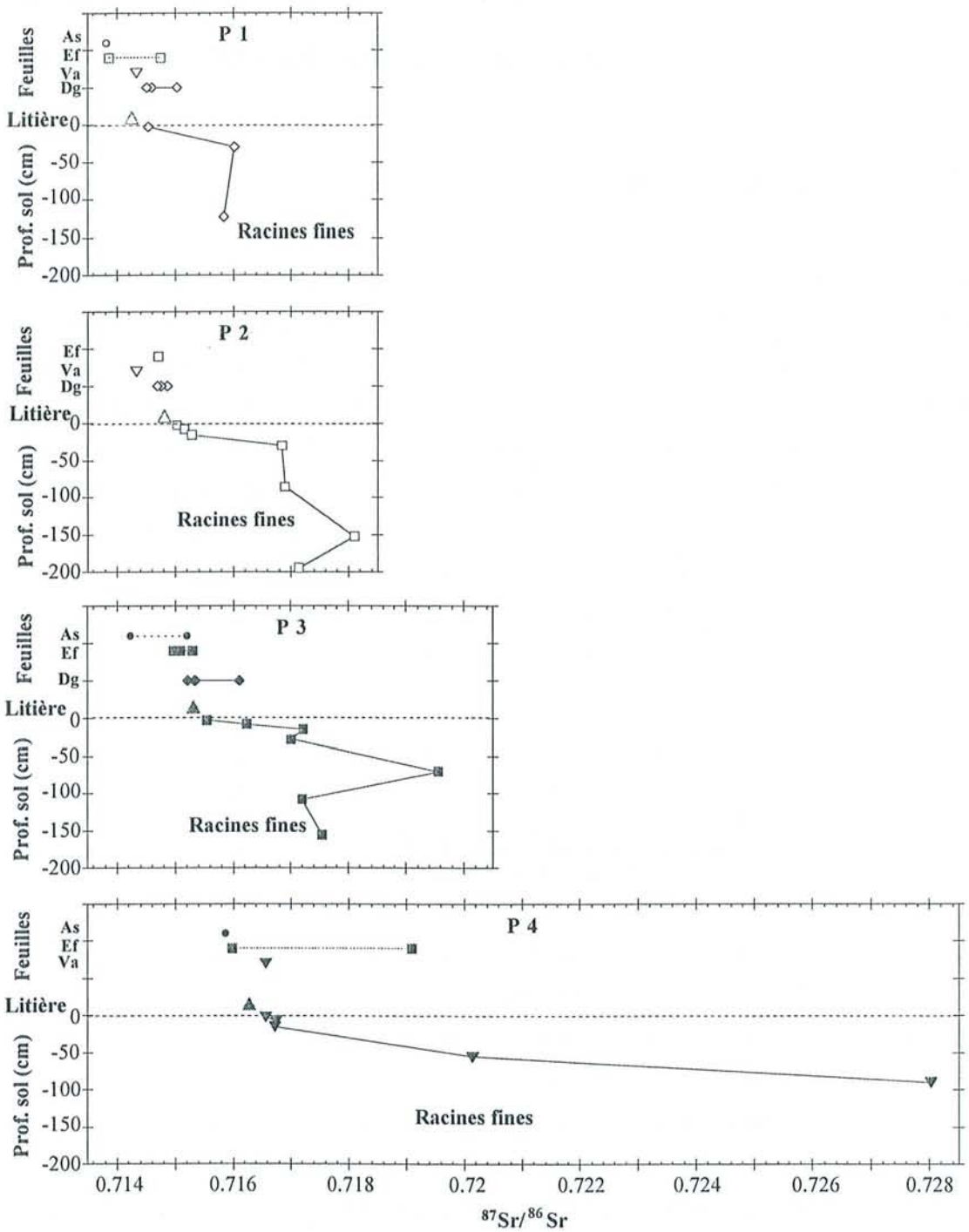


Figure 3.7. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As), individus entourant 4 profils de sols (P1, P2, P3, P4), et variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les racines fines (sans distinction par espèce) de ces 4 profils en fonction de la profondeur (Prof.) à Petit Saut (Guyane).

surface du sol lors de la chute de leur feuillage. Les éléments ainsi prélevés en profondeur pourraient alimenter les arbres prélevant plus superficiellement leurs nutriments.

Le but de notre travail était de caractériser et de comparer la profondeur du prélèvement minéral de quatre espèces forestières, développant des systèmes racinaires différents, le long d'un transect caractéristique sur le site de Petit Saut en Guyane Française. Les éléments Ca, Sr, K, Mg et le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été mesurés dans la terre fine totale et sur le complexe d'échange d'horizons caractéristiques des sols de ce site, dans les racines fines et dans les échantillons foliaires de chaque individu répertorié. Les isotopes du strontium ont été utilisés comme traceur du prélèvement. Les résultats de cette étude sont décrits et discutés dans l'article 2.

3.2.2 Principaux résultats

3.2.2.1 Variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr disponible du sol avec la profondeur

D'après les données de Grimaldi (communication personnelle) et Négrel & Lachassagne (2000), nous avons calculé que 30 g ha^{-1} de Sr et 5 kg ha^{-1} de Ca étaient déposés chaque année en moyenne par les pluies. D'après nos analyses de concentration et considérant une chute de litière annuelle de 6 10^3 kg ha^{-1} an^{-1} (Puig & Delobelle, 1988), les flux annuels restitués en surface du sol par les chutes de litière s'élèvent à 360-760 g ha^{-1} de Sr et 30-61 kg ha^{-1} de Ca. Le flux de Sr déposé par les pluies est donc faible comparé à celui déposé par les litières.

L'augmentation très rapide du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les racines fines des 50 premiers cm du sol (Figure 3.7) suggère d'une part que le flux de Sr dérivé des pluies et de la litière est retenu dans les horizons superficiels et prélevé par la végétation à ce niveau (Stark & Jordan, 1978) et d'autre part que le flux de Sr libéré par altération n'est pas négligeable. Si une proportion importante de ce Sr était drainé, le Sr libéré par altération serait moins exprimé et les gradients isotopiques beaucoup moins marqués. Le flux de Sr libéré par altération n'a pu être précisément calculé en l'absence de mesure de flux de Sr drainé et en raison de l'incertitude sur le rapport isotopique du Sr produit par altération. Sur le plateau, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du matériau sableux à sablo-argileux épais est constant et égal à 0.72 (cf Figure 9, article. 2). Ceci suggère que le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr libéré par altération est aussi égal à 0.72. En effet, si la signature du Sr libéré par altération avait été supérieure à 0.72, en surface du sol, où l'altération est élevée (en relation avec un pH bas et une forte activité racinaire), le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du sol total aurait évolué vers une valeur plus basse.

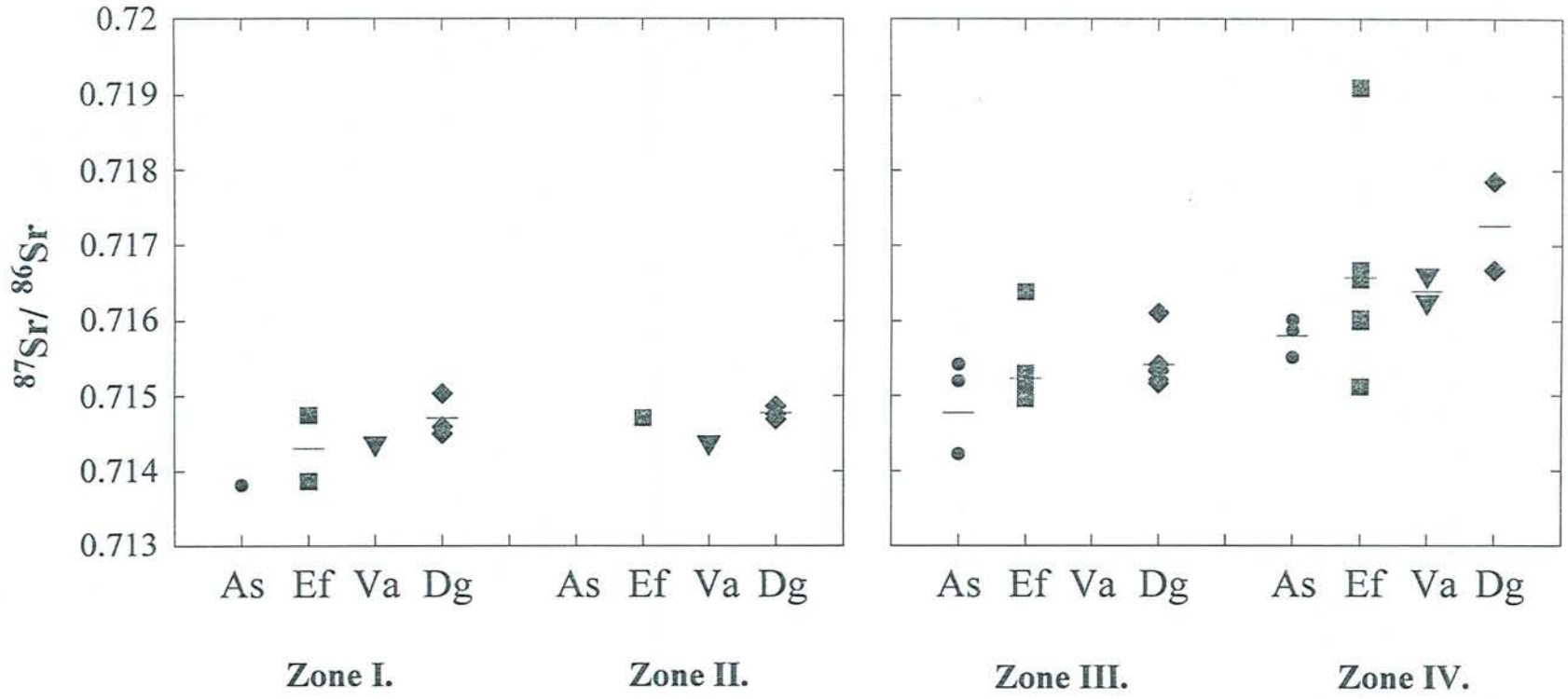


Figure 3.8. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les feuilles de *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As) dans les zones I, II, III, et IV du site de Petit Saut (La caractérisation de ces zones est définie dans l'article 2).

Pour une signature isotopique de l'altération égale à 0.72, entre 50 et 70 % du Sr des arbres proviendraient des dépôts atmosphériques, et 13 à 30 g ha^{-1} an^{-1} de Sr proviendraient de l'altération. Ces flux apparaissent néanmoins relativement élevés si on les compare aux stocks totaux des sols. Des flux plus faibles seraient calculés si on utilisait une signature isotopique de l'altération plus élevée. Comme les teneurs totales en Ca et Sr des sols sont proches, le flux de Ca libéré par altération pourrait être du même ordre de grandeur. Les dépôts atmosphériques sont donc certainement la principale source de Ca participant à la nutrition des arbres.

3.2.2.2 Profondeur de prélèvement de Sr et Ca

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des individus croissant à proximité les uns des autres sont proches quelle que soit l'espèce (Figure 3.8) et peu différents de ceux des litières (Figure 3.9). Cependant la signature isotopique des feuilles de Astrocaryum est systématiquement plus basse que celle des feuilles d'un individu voisin d'une autre espèce. Astrocaryum étant enraciné dans la litière, cette espèce doit prélever une quantité plus importante de Sr dérivé des pluies.

Alors que Eperua développe un système racinaire beaucoup plus profond que Dicorynia, la signature des feuilles de Dicorynia est généralement légèrement supérieure. Cette différence pourrait provenir d'une prospection plus intense de la litière par les racines de Eperua que par celles de Dicorynia (Grandval, 1993 et observations sur le terrain) et d'un très faible prélèvement de Sr dans les horizons profonds. Bien que la signature des feuilles de Dicorynia soit généralement la plus élevée des 4 espèces étudiées, celle-ci reste très proche de celle des litières et traduit également un prélèvement de Sr dans les horizons superficiels du sol. La grande surface de prospection des racines superficielles pourrait faire converger la signature de tous les arbres vers une valeur moyenne correspondant à celle de la litière. Cependant, la signature isotopique élevée mesurée dans les feuilles d'un individu d'Eperua (P4, Figure 3.7) montre que ce mécanisme ne supprimerait pas des différences isotopiques traduisant des origines de Sr différentes.

3.2.3 Conclusion

Les racines profondes développées par les arbres de ce site ne contribuent pas ou de façon très occasionnelle à leur alimentation minérale. On peut expliquer ceci par deux raisons principales : 1- La plupart des systèmes racinaires superficiels développés par la végétation dans ces écosystèmes tropicaux humides sont extrêmement efficients, en relation avec la

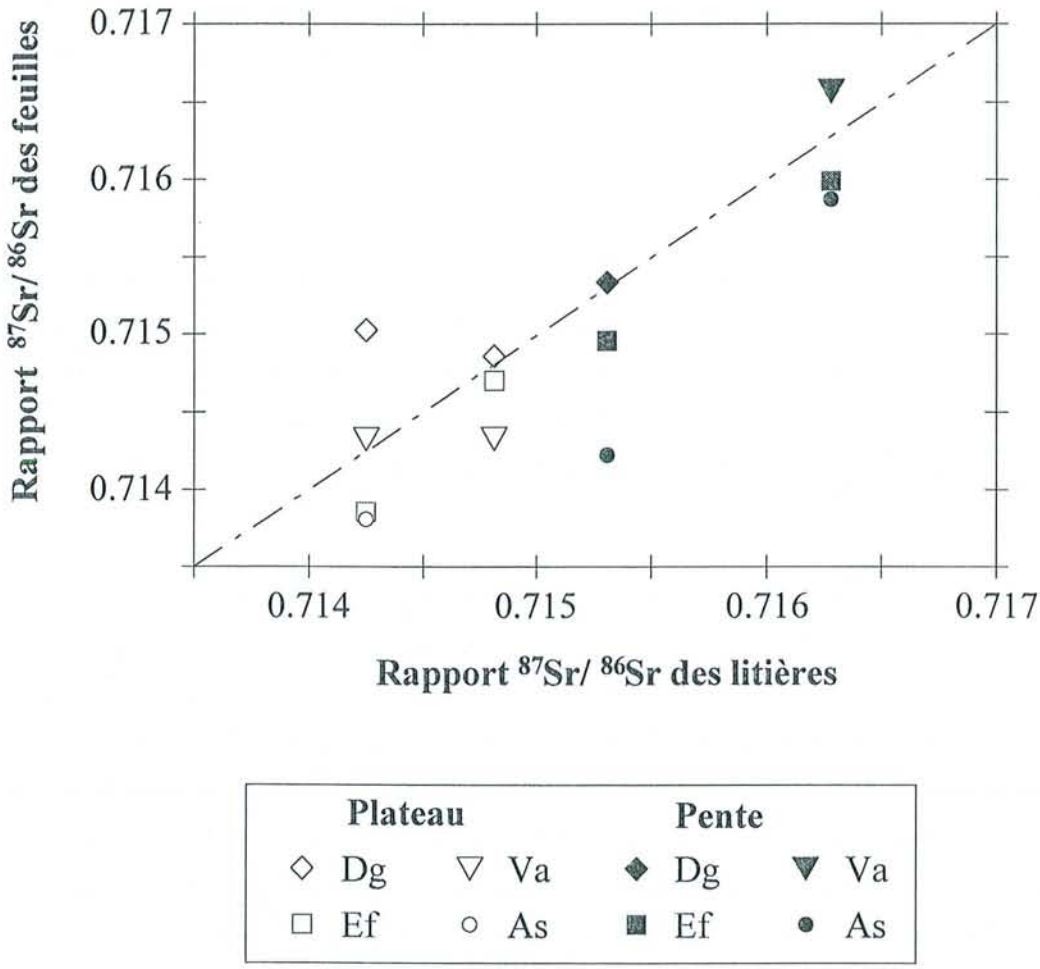


Figure 3.9. Comparaison entre le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr des litières de feuilles prélevées autour de chaque profil de sol (P1, P2, P3, P4) et du Sr des feuilles de l'individu le plus proches de ces profils pour chaque espèce : *Eperua falcata* (Ef), *Dicorynia guianensis* (Dg), *Vouacapoua americana* (Va) et *Astrocaryum sciophilum* (As), (Petit Saut, Guyane).

disponibilité des nutriments en majorité localisés dans la litière. 2- Les déficits hydriques n'ont lieu que durant une courte période dans l'année.

Ces résultats confirment que le cycle des nutriments en forêt tropicale humide est principalement localisé dans les horizons superficiels du sol. Ils confirment le potentiel de cet outil isotopique pour évaluer le rôle fonctionnel de différents systèmes d'enracinement dans des peuplements mélangés complexes.

3.3 Variation des concentrations en Ca et Sr et des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans des écosystèmes forestiers boréaux :

Rôle du cycle biologique et profondeur de prélèvement par les racines d'arbres

3.3.1 Contexte et objectifs

L'architecture du système racinaire d'un arbre varie en fonction de l'espèce, des conditions édaphiques du milieu sur lequel il croît et de la concurrence des autres espèces présentes. La distribution des racines dans le sol n'est pas accessible facilement à la mesure et d'autre part, elle ne renseigne pas obligatoirement sur la fonctionnalité de ces racines (cf article 2). Afin de déterminer la profondeur de prélèvement in situ d'un arbre, les méthodes de traçage isotopique peuvent être utilisées. Pour caractériser la profondeur moyenne de prélèvement racinaire d'un arbre à l'aide d'un traceur isotopique, la signature des différents horizons de sol doit être bien distincte et croître ou décroître continuellement en fonction de la profondeur. La profondeur de prélèvement en eau peut être déterminée en utilisant une combinaison de traceurs $H_2{}^{18}O$,^3H_2O, ^2H_2O (Plamboeck et al., 1999). La profondeur de prélèvement minéral peut être étudiée en utilisant des apports volontaires ou involontaires d'éléments radioactifs. Des variations chimiques ou isotopiques naturelles peuvent aussi être utilisées.

Lors d'une étude réalisée dans un bassin versant du Nord de la Suède, Bishop & Dambrine (1995) ont utilisé la décroissance du rapport $^{18}O/^{16}O$ de l'eau du sol en fonction de la profondeur pour mesurer la profondeur moyenne d'absorption en eau d'arbres croissant en mélange. Leurs résultats ont montré que *Pinus sylvestris* prélevait l'eau plus profondément en moyenne que *Picea abies*, confirmant ainsi les observations sur la densité des profils racinaires des deux espèces avec la profondeur. D'autre part, les travaux de Wickman (1996) ont montré que les sols de ce site présentaient des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ croissants avec la profondeur du sol.

Le but de notre étude a été de déterminer, sur ce bassin versant (Svartberget) du Nord de la Suède, la profondeur moyenne de prélèvement en eau et en strontium des pins et épicéas, afin de vérifier si l'absorption racinaire de Sr et Ca suivait le même cheminement que l'absorption racinaire de l'eau. 3 couples pin-épicéa (A, B, C) ont été étudiés en 1997 et

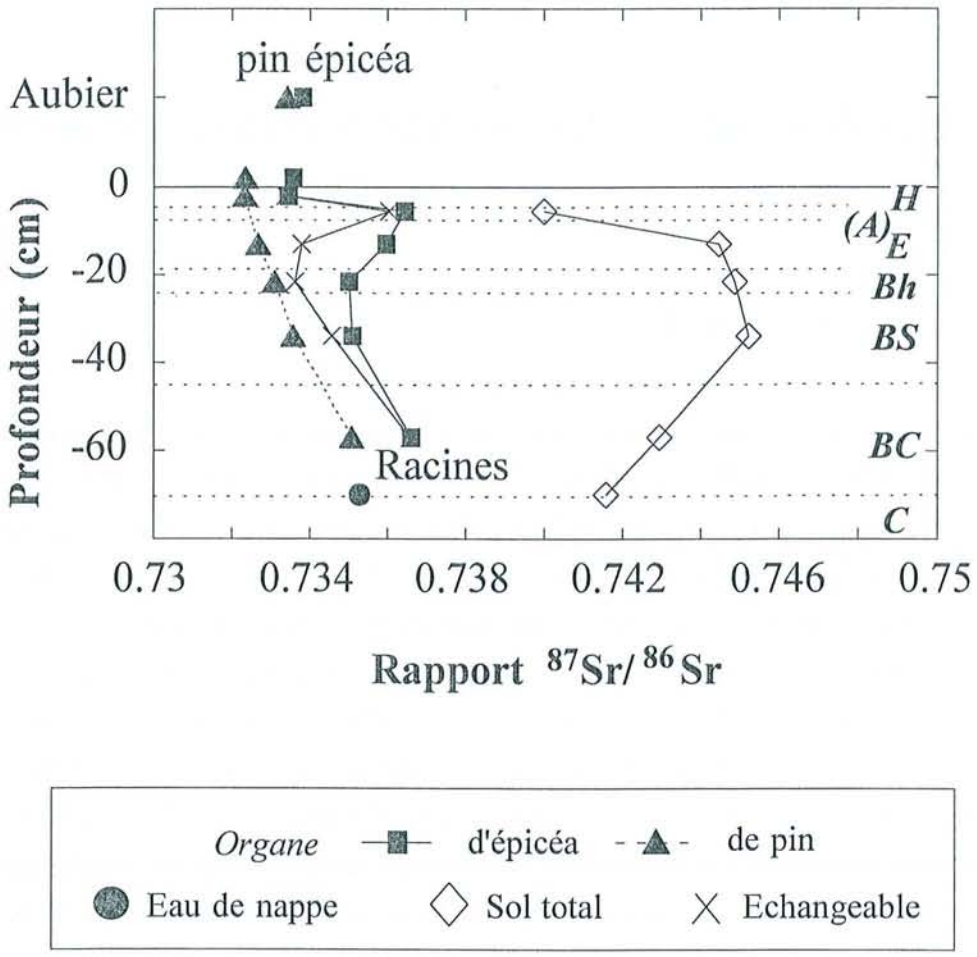


Figure 3.10. Svartberget, podzol (Suède). Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le bois d'aubier et les racines d'épicéa et de pin (mélange d'échantillons des couples A, B et C), sur le complexe d'échange du sol, dans le sol total et les eaux de nappe (mélange d'échantillons prélevés sous les épicéas et pins des couples A, B et C)

1998 sur les deux sites du bassin : un podzol et sur une tourbe. Les teneurs en Ca, Sr et les rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été mesurés dans les sols (complexe d'échange, racines, solutions de sol) en relation avec la profondeur et dans les organes aériens de chaque arbre répertorié. Les résultats de cette étude sont décrits et discutés dans l'article 3.

3.3.2 Principaux résultats

3.3.2.1 Concentrations en Ca et Sr

Dans les deux sites, les concentrations en Ca et Sr des organes aériens (et particulièrement des aiguilles) d'épicéa sont plus élevées que dans les organes de pin (cf Figure 1, 2, 4 et 5 article 3). Les flux de Ca et Sr restitués au sol par la chute des litières sont plus élevés sous les épicéas que sous les pins.

3.3.2.2 Variation des rapports isotopiques de l'oxygène

Des gradients en $\delta^{18}O$ décroissants avec la profondeur ont été observés dans les solutions de sol. Ceux ci sont plus marqués dans les solutions du podzol que dans celles de la tourbe, où les eaux de nappe atteignent la surface du sol presque toute l'année (cf Figures 9 et 11, article 3).

La comparaison des profils en $\delta^{18}O$ des solutions du podzol avec la signature en $\delta^{18}O$ de la sève xylémique des arbres indique que les racines d'épicéa prélèvent l'eau en moyenne plus superficiellement que celles de pin. Ces résultats confirment ceux obtenus dans l'étude de Bishop & Dambrine (1995).

La comparaison du $\delta^{18}O$ des solutions de la tourbe en fonction de la profondeur avec la signature en $\delta^{18}O$ de la sève xylémique des arbres croissant sur ce site indique que le prélèvement en eau est localisé dans l'horizon le plus superficiel de la sphaigne pour les deux espèces.

3.3.2.3 Variation des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols

Dans les deux sols, les valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ échangeable croissent avec la profondeur. Sur podzol (Figure 3.10), les gradients $^{87}Sr/^{86}Sr$ moyens du Sr échangeable et du Sr des racines sont proches. Sur tourbe (Figure 3.11), les gradients $^{87}Sr/^{86}Sr$ moyens du Sr échangeable et du Sr des solutions de sol estivales sont similaires, ce qui indique un équilibre entre ces deux compartiments.

Les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont toujours plus élevés dans la tourbe que dans le podzol. Comme il n'y a pas de source minérale dans la tourbe en surface, les eaux de nappe

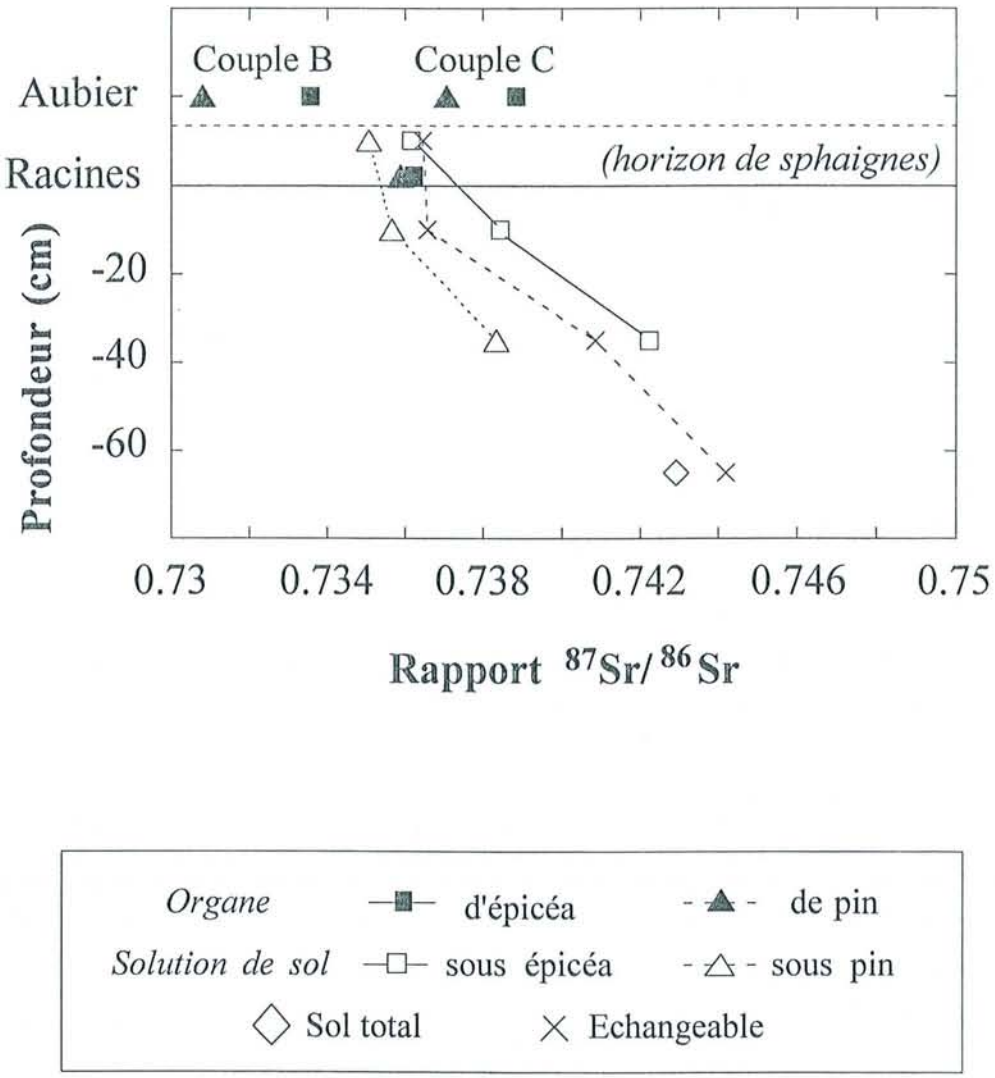


Figure 3.11. Svartberget, tourbe (Suède). Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le bois d'aubier et les racines d'épicéa et de pin (couples B et C), dans les solutions de sol sous les épicéas et pins des couples B et C, sur le complexe d'échange du sol et dans le sol total (mélange d'échantillons prélevés sous les épicéas et pins des couples B et C)

apportent en surface du Sr libéré par altération en profondeur. Soit le Sr libéré par altération a une signature plus élevée dans la tourbe que dans le podzol, ce qui pourrait résulter d'une différence de minéralogie entre le sédiment fluvio-glaciaire (sous la tourbe) et la moraine (sous le podzol) ou de l'altération préférentielle d'un minéral à forte signature isotopique (biotite) en conditions hydromorphes. Soit la signature isotopique du Sr libéré est identique sur les deux sites, mais le flux de Sr libéré par altération du sédiment fluvio-glaciaire serait supérieur à celui libéré par altération de la moraine.

Les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de la profondeur observées dans le podzol ne sont généralement pas régulières. En particulier, des valeurs élevées dans les racines d'épicéa des horizons A-E ont été observées dans deux profils sur trois, et suggèrent une altération rhizosphérique de minéraux à forte signature isotopique. Comme ces pics n'ont pas été observés dans les racines de pin, l'altération de ces minéraux pourrait se faire directement via les mycorhizes (Jongmans et al., 1997 ; Van Breemen et al., 2000). Il pourrait s'agir d'une altération spécifique à l'action des racines d'épicéa.

3.3.2.4 Différence des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des pins et des épicéas

Dans les deux sites, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré dans le bois d'épicéa est toujours plus élevé que celui mesuré dans le bois du pin associé (excepté pour le couple Sva 1-B, où les valeurs sont proches dans le bois des deux espèces). De même, les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans les racines d'épicéa ou dans les solutions de sol sous épicéa sont systématiquement supérieurs à ceux mesurés dans les racines de pin ou solutions sous pin (Figure 3.10 et 3.11). Plusieurs hypothèses peuvent être suggérées pour expliquer ces différences. L'implantation sélective du pin et de l'épicéa dans des zones spécifiques où le sol aurait une signature isotopique différente, ou l'altération préférentielle et spécifique de certains minéraux, sont plausibles sur le podzol mais peu vraisemblables sur la tourbe du fait de l'absence de racines profondes et de minéraux altérables jusqu'à 60 cm de profondeur. Une autre hypothèse met en jeu le cycle biologique du Sr. Comme l'épicéa restitue à la surface du sol un flux de Sr plus élevé, et que la signature des litières est plus élevée que celle du Sr apporté par la pluie, cette différence pourrait avec le temps provoquer un déplacement du profil isotopique sous épicéa vers des valeurs plus élevées. Pour tester cette dernière hypothèse, un modèle décrivant les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les arbres et les sols, en relation avec les flux de Sr, a été créé. Le fonctionnement du modèle est expliqué dans le chapitre 2.6.

3.3.2.5 Paramètres du modèle

La végétation correspond à des peuplements purs d'épicéas et de pins, ayant une chute annuelle de litière égale à 1000 kg^{-1} ha^{-1} sur les deux sites et un accroissement annuel du bois

Tableau 3.3. Flux annuels de Ca (kg ha^{-1} yr^{-1}) et Sr (g ha^{-1} yr^{-1}) dans le bassin versant de Svartberget : paramètres utilisés dans le modèle.

		Total bassin versant
Dépôt atmosphérique	Ca	0.88
	Sr	1.4
Drainage hors bassin	Ca	7.4
	Sr	37

		Podzol		Tourbe	
		Epicéa	Pin	Epicéa	Pin
Litière	Ca	10.5	2.9	9.8	2.8
	Sr	35.4	3.8	23.5	1.5
Immobilisation	Ca	3.5	2.2	2.22	1.5
	Sr	24.4	11.8	10.56	3.35
Altération	Ca	10	8.7	8.7	8
	Sr	60	47.4	47.2	38.9

Tableau 3.4. Flux (g ha^{-1} yr^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr libéré par altération dans chaque horizon de sol : paramètres utilisés comme apports dans le modèle avant l'implantation des arbres. Stock (g ha^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr échangeable dans chaque horizon, et flux (g ha^{-1} yr^{-1}) de Sr drainé, après 500 ans de végétation typique de lande (t=0).

		S1	**S2**	**S3**	**S4**
Weathering	Flux	0	20	10	20
	$^{87}Sr/^{86}Sr$	-	0.734	0.734	0.734
Exchangeable Sr	Store	1035	421	621	511
t=0	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.727	0.733	0.734	0.734
	Drainage	2.1	21.1	31	51.1

de tronc égal à 2250 kg^{-1} ha^{-1} sur le podzol et 1350 kg^{-1} ha^{-1} sur la tourbe (Albrektson, 1988 ; Albrektson & Lundmark, 1991). Les flux annuels de Sr et Ca recyclés par la chute de litière et immobilisés dans le tronc des épicéas et pins sont indiqués dans le Tableau 3.3. L'immobilisation de Sr dans la végétation au sol a été négligée. L'apport de Sr par les pluies (1.4 g^{-1} ha^{-1} an^{-1}) et le drainage de Sr en sortie de bassin (37 g^{-1} ha^{-1} an^{-1}) ont été déterminés à partir de suivis réguliers des eaux (Grip & Bishop, 1990 ; Hornung et al., 1990) et des concentrations mensuellement mesurées dans les pluies et eaux du ruisseau. Le flux de Sr total libéré par altération a été déterminé à partir de bilans entrées-sorties, en considérant que le flux de Sr apporté par les pluies et libéré par altération était proche du flux de Sr sortant par immobilisation dans la biomasse et par drainage hors du bassin versant. Cette hypothèse est basée sur le fait que les dépôts atmosphériques acides sont très faibles et donc que le système est en équilibre.

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr disponible du sol est calculé annuellement par le modèle d'après les bilans isotopiques des flux entrant et quittant chaque horizon de sol. Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr biodisponible du sol avant l'implantation des arbres (t = 0) a été obtenu par une simulation sur 500 ans en considérant des stocks de 400 g ha^{-1} de Sr échangeable ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.734) dans chaque horizon de sol au départ et une végétation typique de landes, recyclant 2 g de Sr par chute de litière et prélevant 1 g de Sr depuis S1 et 1 g ha de Sr depuis S2. Les stocks et signatures isotopiques de Sr échangeable, obtenus après 500 ans de lande, avant l'implantation des arbres (t=0), sont indiqués dans le Tableau 3.4.

3.3.2.6 Implication en terme de cycle biologique et d'altération minérale préférentielle

Le modèle nous a permis de vérifier l'effet du recyclage de Sr sur la signature isotopique des sols. Sur podzol et sur tourbe, pour des stocks, flux et signatures isotopiques en Sr identiques à l'origine dans le sol, pour des profondeurs de prélèvement identiques par l'épicéa et le pin, ainsi que pour des flux et signatures d'altération maintenus constants sous les deux types d'arbres, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des feuilles d'épicéa et du sol de surface sous épicéa évolue au cours du temps vers des valeurs plus élevées que celles du pin. Les flux, stocks et signatures isotopiques des sols et arbres obtenus par modélisation après 100 ans de simulation sur le podzol sont illustrés Figure 3.12.

Cette première étape, où mis à part le cycle biologique (immobilisation et chute de litière annuelles), tous les paramètres ont été considérés équivalents sous les deux espèces, ne nous a pas permis de retrouver la forme des profils isotopiques observée sur le terrain dans le podzol. Nous avons cherché en particulier à reproduire les valeurs élevées du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ observées dans les racines d'épicéa de l'horizon A-E et la variation relativement régulière observée dans les racines de pin avec la profondeur. Les résultats (valeurs

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

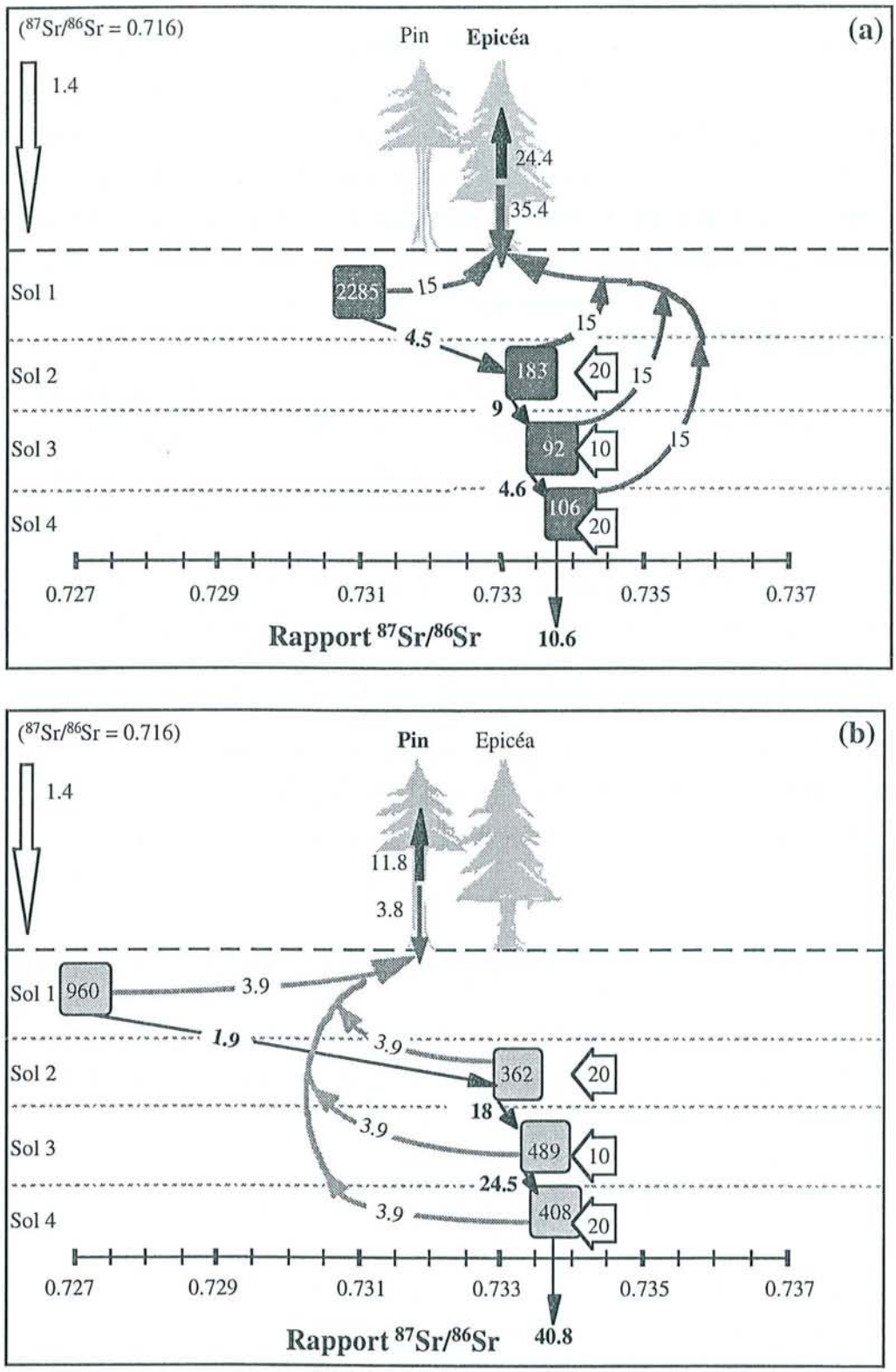


Figure 3.12. Flux, stocks et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ prédits dans les peuplements (a) d'épicéas et (b) de pins après 100 ans de simulation, lorsque toutes les conditions initiales (excepté le cycle du Sr) sont similaires pour les deux espèces. Le rapport isotopique du Sr disponible pour les racines dans chaque horizon est donné par le centre des cadres. Celui du Sr libéré par altération est donné par l'extrémité des flèches.

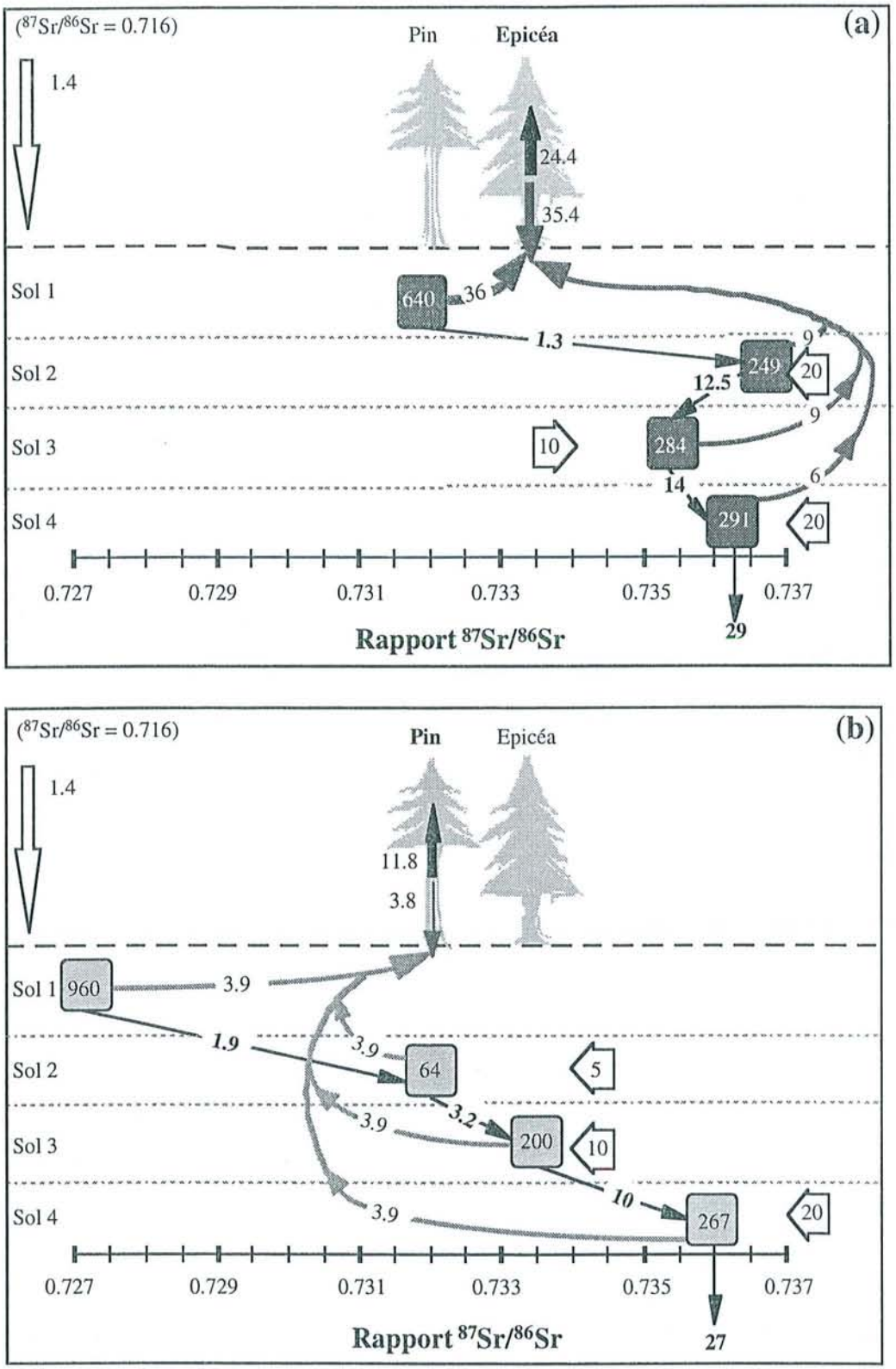


Figure 3.13. Flux, stocks et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ prédits dans les peuplements (a) d'épicéas et (b) de pins après 100 ans de simulation. 60, 15, 15 et 10 % du prélèvement total de l'épicéa sont effectués respectivement à partir des horizons Sol 1, Sol 2, Sol 3 et Sol 4. Le pin prélève 25% dans chaque horizon. Le flux et le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr libéré par altération dans l'horizon Sol 2 sont respectivement 20 g ha^{-1} et 0.737 sous épicéa et 5 g ha^{-1} an^{-1} et 0.734 sous pin.

isotopiques, forme des profils, flux et stocks de Sr) obtenus par modélisation après 100 ans de simulation (Figure 3.13) se sont approchés de ceux effectivement mesurés (Figure 3.10) lorsque trois conditions se sont trouvées réunies : (1) la proportion du prélèvement de Sr par l'épicéa dans l'horizon holorganique de surface (Sol 1) a été fixée supérieure à celle du pin, (2) la signature isotopique de l'altération a été augmentée dans l'horizon le plus profond (Sol 4) sous les deux espèces et (3) la signature de l'altération a été augmentée dans l'horizon A-E (Sol 2) sous épicéa, tandis que le flux d'altération (à signature plus faible) dans ce même horizon sous pin a été diminué.

3.3.2.7 Implication sur les mesures de profondeur de prélèvement en Sr

Les variations isotopiques du Sr dans les sols et les arbres de peuplements mélangés dépendent d'un jeu complexe de facteurs et la caractérisation du rapport isotopique du Sr biodisponible sous chaque espèce d'arbre parait nécessaire pour déterminer des profondeurs de prélèvement racinaires. Dans notre étude, la comparaison du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres et des profils $^{87}Sr/^{86}Sr$ de Sr biodisponible dans le sol sous chacun de ces arbres indique que les racines d'épicéa prélèvent le Sr en moyenne plus superficiellement que celles de pin sur le podzol. Les mêmes comparaisons sur la tourbe suggèrent que le prélèvement en Sr est localisé dans l'horizon le plus superficiel de la sphaigne pour les deux espèces.

3.3.3 conclusion

Nos résultats suggèrent que la signature isotopique du Sr assimilable des sols est influencée par l'altération rhizosphérique spécifique de certains horizons et par le recyclage plus ou moins intense des éléments via les retombées de litière. La caractérisation du rapport isotopique du Sr biodisponible sous chaque espèce d'arbre parait donc nécessaire pour déterminer des profondeurs de prélèvement racinaires, lorsque le cycle biologique des espèces étudiées diffère.

Ces études comparées de l'abondance isotopique naturelle de l'oxygène et du strontium nous ont permis de montrer que sur podzol, l'épicéa prélève l'eau et le Sr plus superficiellement que le pin. Par contre, sur tourbe, pin et épicéa prélèvent l'eau et le Sr à la surface du sol.

3.4 Stress hydrique ou chimique : une étude isotopique rétrospective des causes du dépérissement forestier de l'épicéa dans les Vosges

3.4.1 Contexte et objectifs

Le dépérissement forestier des résineux en Europe au cours des années 1980 a été le produit de deux principales causes : une acidification progressive des sols, largement imputable aux dépôts atmosphériques acides, et des stress climatiques répétés (Roberts et al., 1989). Les mécanismes par lesquels ces deux facteurs ont provoqué les dépérissements ont été étudiés et décrits en France depuis une quinzaine d'années (voir la synthèse de Landmann & Bonneau, 1995). Le suivi continu de la santé des forêts depuis les années 1985 montre que les symptômes de carence et de dépérissement de l'épicéa se sont globalement maintenus en sol acide et pauvre et fluctuent en intensité, ce qui confirmerait le rôle prédisposant de la pauvreté des sols et le rôle déclenchant ou aggravant des variations climatiques. Cependant, l'enchaînement des processus à l'origine des dépérissements reste encore largement hypothétique.

Les peuplements forestiers du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut Rhin) ont fait l'objet d'études approfondies depuis 1985 dans le but de comprendre ces processus. Dans un peuplement d'épicéa adulte, des bilans entrées-sorties de flux d'éléments minéraux avaient suggéré des pertes importantes en éléments nutritifs des sols, dont une large part par drainage (Probst et al., 1990). Ces bilans restaient néanmoins imprécis en particulier du fait des incertitudes portant sur le flux d'éléments minéraux libérés par altération (Dambrine et al., 1995a). D'autre part, une proportion des pertes mesurées pouvait être attribuée au mauvais état sanitaire du peuplement. Dans cette hypothèse, les pertes mesurées refléteraient au moins en partie les conséquences du dépérissement, et non les causes.

L'étude des effets de sécheresses expérimentales a permis de montrer que les stress hydriques favorisaient le développement de carences magnésiennes dans les peuplements d'épicéa (Dambrine et al., 1995b). Mais les mécanismes par lesquels des sécheresses édaphiques pourraient accentuer les difficultés d'alimentation en Ca et Mg restent encore hypothétiques. La sécheresse pourrait (1) directement limiter les prélèvements de Ca et Mg parce qu'elle limite le prélèvement racinaire d'eau, (2) limiter le prélèvement de Ca et Mg en forçant un prélèvement dans les horizons profonds des sols, particulièrement appauvris en Ca et Mg et riches en Al échangeable, (3) provoquer une mortalité accrue des racines fines, (4) provoquer une forte nitrification lors de la réhumectation des sols après la

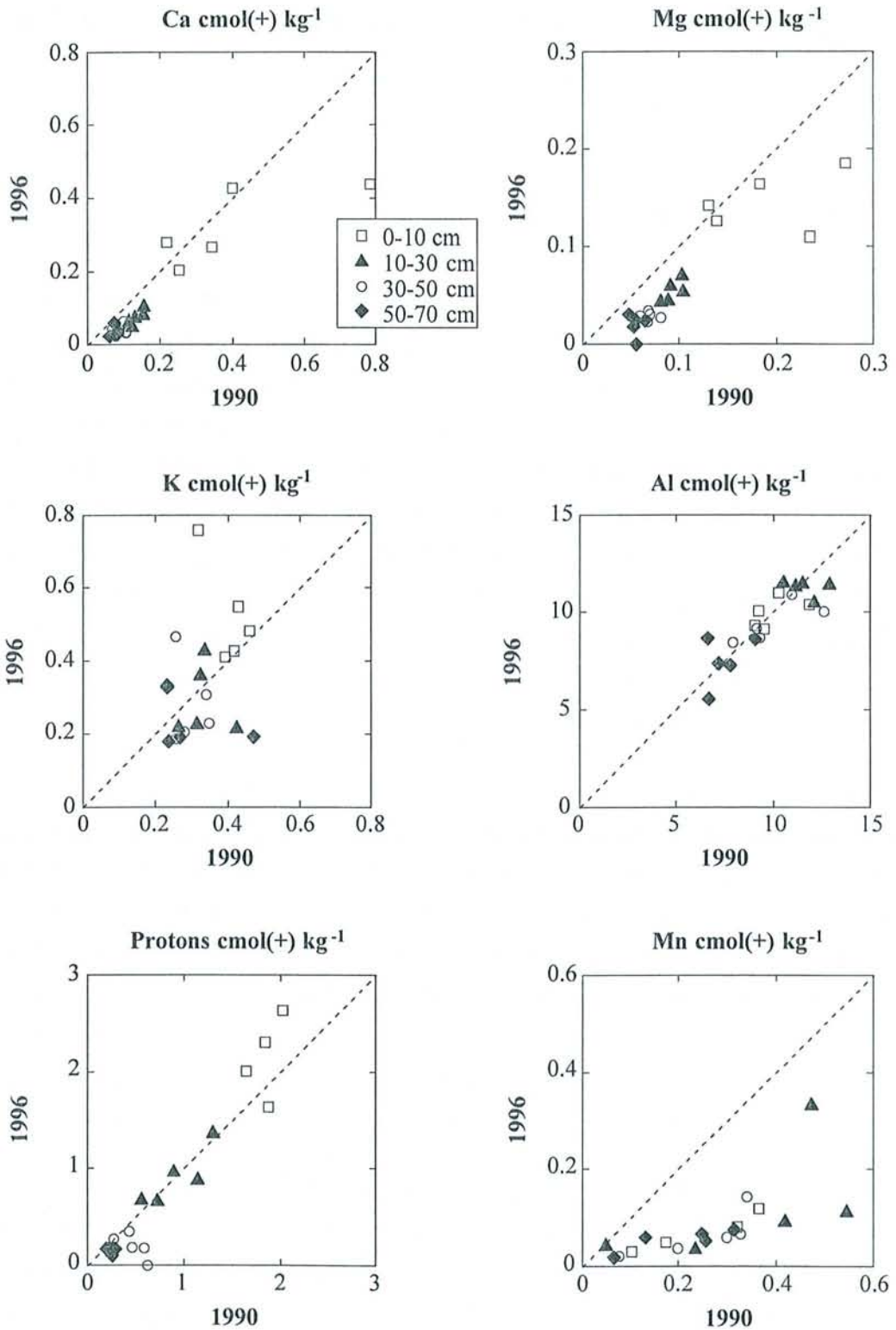


Figure 3.14. Variation des concentrations en cations échangeables entre 1990 et 1996 dans les sols de la pessière S90 à Aubure.

sécheresse, et une libération d'Al ionique, toxique pour les racines, qui en retour limiterait l'alimentation minérale de l'arbre. Inversement l'appauvrissement des sols et l'élévation des teneurs en Al dans les horizons minéraux des sols consécutive à leur acidification pourrait favoriser un développement des racines en surface (Ulrich, 1989), ce qui accentuerait la sensibilité des peuplements à la sécheresse. Il est clair que ces deux facteurs sont liés puisqu'ils affectent tous deux le système racinaire.

Pour comprendre la genèse d'un phénomène comme le dépérissement forestier, il est préférable de disposer d'archives couvrant la période précédant et suivant l'apparition des dommages. L'étude des variations de la largeur des cernes d'arbre et de leur composition chimique et isotopique en relation avec les facteurs écologiques, permet de reconstituer l'histoire des stress subis par les arbres (Bondietti et al., 1989). Les variations de l'abondance isotopique en ^{13}C de la cellulose du bois sont très liées aux niveaux de stress hydrique subis par les arbres (Farquhar et al., 1989) souvent plus que les variations de la croissance (Dupouey et al., 1993). En effet, le rapport $^{13}C/^{12}C$ du carbone fixé par l'arbre est sous la dépendance directe de l'efficience d'utilisation de l'eau au niveau de la feuille (rapport assimilation de CO_2 sur évaporation), et donc sous le contrôle des niveaux de stress hydrique. Les variations de ce rapport isotopique dépendent de caractères génétiques propres à l'espèce ou à l'individu, et de la contrainte hydrique à laquelle est soumis l'individu. Parallèlement, l'étude de la composition chimique et isotopique des cernes de croissance d'un arbre peut permettre une analyse rétrospective de la nutrition des arbres si la composition des cernes annuels reflète les conditions chimiques du sol au moment de la formation de ceux-ci. Ceci est moins vrai pour des éléments très mobiles comme P qui sont retransloqués vers le cerne en croissance. Par contre, les concentrations en Ca, Al et Sr d'un cerne annuel sont relativement peu influencées par celles des années précédentes et suivantes car ces éléments sont peu redistribués dans le bois au cours du temps. Cependant, même pour ces éléments, l'influence n'est pas négligeable dans la mesure où la sève circule dans un conduit xylémique d'environ une vingtaine de cernes chez l'épicéa (Bondietti et al., 1989 ; Momoshima et al., 1995). Åberg et al. (1990) et Åberg (1995) ont ainsi utilisé la diminution des teneurs en Ca, du rapport Ca/Al, et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les cernes au cours du temps pour suggérer une diminution du stock de Ca échangeable des sols.

L'étude qui suit se propose d'évaluer sur le long terme les variations de la disponibilité en eau et en éléments minéraux dans le sol d'un peuplement d'épicéa défolié et carencé depuis le début des années 1980. Notre étude se situe dans la pessière de 90 ans du bassin versant du Strengbach, à Aubure, où une acidification récente des sols a été suggérée (Probst et al., 1990). Sur ce site, nous avons mesuré la variation du taux de saturation des sols entre 1990 et 1996, et mis cette variation en relation avec les bilans entrées-sorties mesurés sur le

Tableau 3.5. Comparaison des pertes moyennes annuelles en cations échangeables (éch.) entre 1990 et 1996, calculées par les bilans et mesurées sur le complexe d'échange du sol. Stock total (0-70 cm) de cations échangeables dans le sol de la pessière S90 (Aubure) en 1990.

	Ca éch.	**Mg éch.**	**K éch.**
		Kg ha^{-1} an^{-1}	
Dépôts -drainage	-3.8	-0.4	-6.2
Immobilisation	5.1	0.5	2.4
Bilans bruts	-8.9	-0.9	-8.6
Altération	0.2 à 1.2	0.3 à 1.2	1.2 à 8
Bilans nets	**- 8.7 à - 7.7**	**- 0.6 à 0.3**	**- 7.4 à - 0.6**
Perte en cations éch. (1990-1996)	**- 6.2**	**- 2.8**	NS
		Kg ha^{-1}	
Stock en cations éch. entre 0 et 70 cm en 1990	122	46	539

même site et avec la variation temporelle de la composition chimique des solutions de sol. Puis nous avons mesuré les variations des concentrations en Ca, Sr, K, Mg, P et Al, et des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 1952 et 1994 dans les cernes de 5 épicéas, afin de vérifier si l'évolution de leur composition chimique et isotopique au cours du temps traduisait une acidification progressive des sols telle que celle mise en évidence par d'autres méthodes au cours de la dernière décennie. La variation du rapport $^{13}C/^{12}C$ des cernes de ces arbres a été mesurée au cours de la même période. La comparaison des variations d'abondance isotopique en ^{87}Sr et ^{13}C des cernes nous a permis de discuter de l'évolution des contraintes hydriques et minérales subies par ce peuplement depuis cinquante ans.

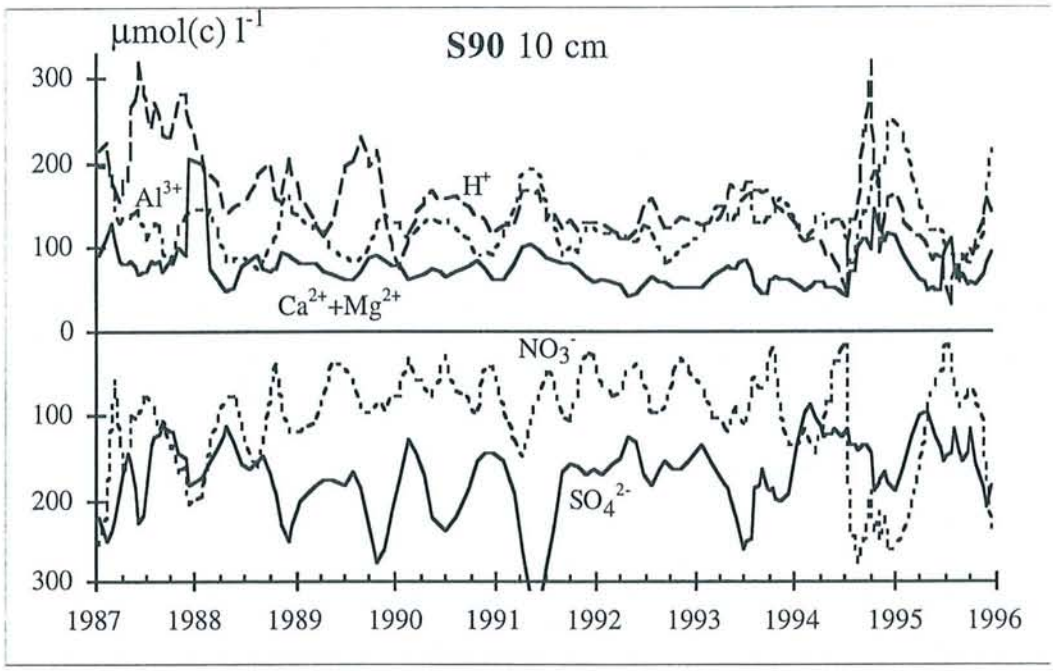
3.4.2 Principaux résultats

3.4.2.1 Variation des concentrations sur le complexe d'échange et dans les solutions de sol au cours du temps

En 1990, le taux de saturation des sols est très faible. Il varie de 7.5% en surface à 5% en profondeur. Les teneurs en Ca, Mg et K échangeables sont toujours inférieures à 0.8 $cmol_{(+)}$ kg^{-1}. Entre 1990 et 1996, les concentrations en Ca et Mg échangeables (Figure 3.14) ont significativement diminué excepté en surface (0-10 cm). Les concentrations en Mn sont aussi significativement plus faibles sur tout le profil. Les concentrations en K et Al échangeables n'évoluent pas significativement entre 1990 et 1996. En moyenne, les pertes annuelles mesurées sur la capacité d'échange (Tableau 3.5) sont égales à 6.2 kg ha^{-1} an^{-1} de Ca et 2.8 kg ha^{-1} an^{-1} de Mg. Les résultats de cette étude sont décrits dans l'article 4.

Les bilans de flux minéraux (Tableau 3.5) établis à partir de l'estimation des dépôts atmosphériques, du drainage en profondeur, de l'immobilisation dans la biomasse (Le Goaster et al., 1991) et de l'altération (Fichter, 1997) montrent des variations nettes de -7.1 kg ha^{-1} an^{-1} de Ca, de -0.6 à +0.1 kg ha^{-1} an^{-1} de Mg et de -1.3 à -5.3 kg ha^{-1} an^{-1} de K . Les résultats de ces études sont décrits dans les articles 4 & 5 et mettent en évidence une forte baisse du Ca et Mg échangeable entre 1990 et 1996. Les pertes annuelles en Ca échangeable mesurées sont proches de celles calculées par la méthode des bilans de flux, cependant celles en Mg diffèrent. Ceci peut s'expliquer par des incertitudes de mesure, ou d'estimation de plusieurs paramètres des bilans.

La variation des concentrations des solutions de sol depuis 1987 peut se décomposer en trois périodes (Figure 3.15). De 1987 à l'hiver 1988/89, les concentrations en Ca, Mg et Al montrent des pics qui correspondent à des pics de NO_3. De 1989 à 1993, Les concentrations en NO_3, Al, H, Ca et Mg diminuent lentement et régulièrement. De l'hiver 1993 à fin 1995,



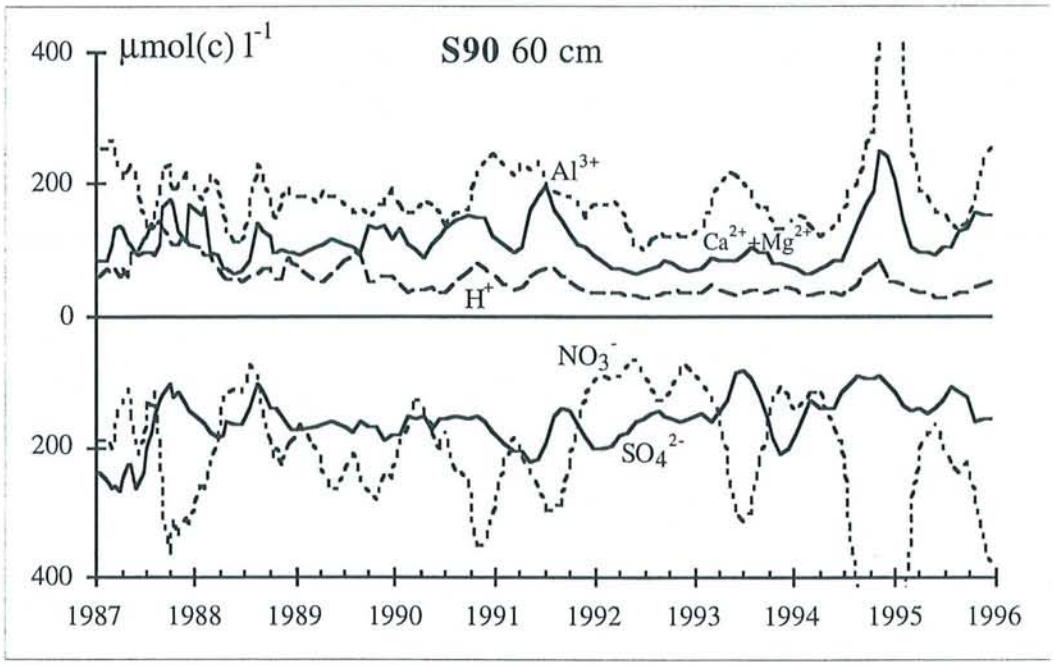


Figure 3.15. Variation temporelle des concentrations en éléments minéraux dans les solutions de sol gravitaires récoltées à 10 et 60 cm de profondeur dans la pessière S90 à Aubure.

(l'axe des ordonnées est inversé pour les anions et les cations)

les concentrations en Ca, Mg, Al et H augmentent par pics, parallèlement à NO_3. Entre 1987 et 1995, les rapports molaires Ca/Al diminuent lentement et régulièrement dans les solutions, excepté à 60 cm. Les résultats de cette étude sont décrits dans l'article 5. Les pertes mesurées sur le complexe d'échange et calculées par la méthode des bilans sont donc confirmées par un abaissement progressif du rapport (Ca+Mg)/Al des solutions de sol, indépendamment des variations en anions minéraux forts.

3.4.2.2 Evolution du peuplement et caractéristiques des arbres échantillonnés

Le peuplement est une plantation équienne d'épicéas de forte densité appartenant à la parcelle 22 de la forêt communale d'Aubure. Il a été planté en 1904. D'après les aménagements successifs, la densité à l'hectare a varié de 700-800 tiges en 1958, à 610 tiges en 1978 et 568 tiges en 1989. Les aménagements de 1958 et 1978 décrivent des haut perchis et jeune futaie denses en bon état sanitaire. Deux hectares situés dans la partie basse de la parcelle ont été couchés par un coup de vent en 1973. Le peuplement était noté dépérissant dès 1985, en raison du jaunissement des aiguilles âgées et d'une perte d'aiguilles moyenne estimée en 1987 entre 30 et 40 % (Prévosto, 1988).

Tableau 3.6. Age, diamètre (à 1.30 m), hauteur totale et du houppier des cinq épicéas étudiés en 1995. Largeur de cerne et $\Delta^{13}C$ moyen entre 1940 et 1994.

	S 1	**S 2**	**S 3**	**S 4**	**S 5**
Age	88	92	91	92	93
Diamètre (mm)	425	391	419	428	401
Hauteur totale (m)	32.5	31.9	30.8	31.3	28.9
Hauteur houppier (m)	17.9	10.0	16.4	17.5	13.5
Largeur cerne (mm)	2.42	2.13	2.29	2.30	2.10
$\Delta^{13}C$	14.9	14.3	13.8	14.6	14.2

L'âge, la hauteur totale et le diamètre des cinq épicéas étudiés sont proches (Tableau 3.6). La hauteur de houppier, la hauteur totale et la croissance radiale des cernes de S1 sont plus

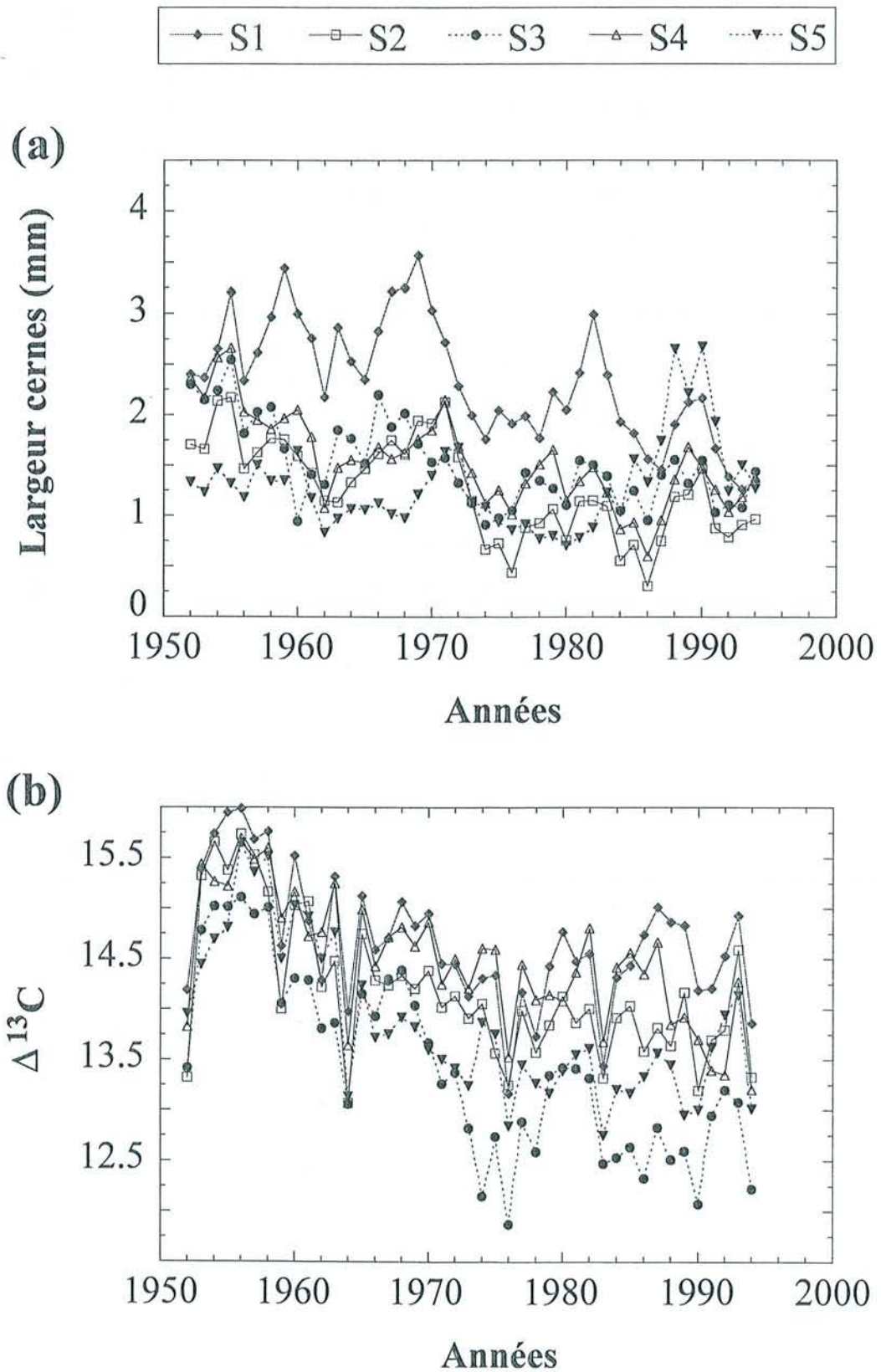


Figure 3.16. Variation (a) de la largeur des cernes et (b) du $\Delta^{13}C$ (‰) dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994.

importants que ceux de S 4, S 3 et S 2. Ceux de S 5 sont plus faibles. Le $\Delta^{13}C$ moyen des cernes annuels décroît dans l'ordre S 1 > S 4 > S 2 > S 5 > S 3.

De 1952 à 1994, la largeur des cernes de tous les arbres diminue progressivement (Figure 3.16a), en fonction de l'augmentation de la circonférence des arbres et de leur vieillissement. Le $\Delta^{13}C$ diminue globalement entre 1952 et 1976 puis se stabilise (Figure 3.16b) tandis que l'écart entre les arbres augmente. Les valeurs de $\Delta^{13}C$ les plus élevées sont obtenues pour l'arbre 1 dont la croissance radiale est la plus élevée. Pendant les années sèches, l'épaisseur des cernes formés varie peu alors que le $\Delta^{13}C$ diminue très fortement (Figure 3.17).

3.4.2.3 Variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des concentrations dans les cernes entre 1952 et 1994

Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes est systématiquement différent dans le bois des cinq épicéas (Figure 3.18). En moyenne dans les cernes formés entre 1952 et 1994, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ individuel de chaque arbre s'ordonne comme suit du plus élevé au plus bas :

S 1 (0.738) > S 2 (0.731) > S 3 (0.728) > S 4 (0.725) > S 5 (0.724).

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ diminue régulièrement entre 1952 et 1975 dans les cernes de S 1, et dans les cernes de S 2 et S 3 entre 1952 et 1994. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ diminue très légèrement dans les cernes de S 4 entre 1952 et 1994. Il est constant dans les cernes de S 5 jusqu'à la fin des années 1980 puis augmente très légèrement dans les cernes des années 90. La diminution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes au cours du temps est plus marquée chez les épicéas qui ont au départ un rapport isotopique élevé (S 1, S 2, S 3).

Entre 1952 et 1994, les teneurs en Ca des cernes (Figure 3.19a) sont en moyenne plus élevées dans les cernes de S 4 et S 5 avec une évolution irrégulière au cours du temps, et plus basses et stables dans les cernes de S 1 et S 2. Les teneurs en Ca des cernes de S 3 ne cessent de décroître entre 1952 et 1994 et sont les plus basses dès 1960. Les concentrations en Sr (Figure 3.19b) sont en moyenne plus élevées et stables dans les cernes de S1 et S2. Dans le bois des autres épicéas, elles sont plus faibles et tendent à diminuer au cours du temps, particulièrement pour S 3. Les rapports de concentration Sr/Ca (Figure 3.19c) sont relativement stables au cours du temps et nettement plus élevés dans les bois de S 1 et S 2.

Les teneurs en Al sont en moyenne plus élevées dans les cernes de S 1 (3.8 $\mu g\, g^{-1}$), S 2 (3.6 $\mu g\, g^{-1}$) et S 4 (3.3 $\mu g\, g^{-1}$) et plus faibles dans les cernes de S 3 et S 5 (2.6 $\mu g\, g^{-1}$). Les rapports de concentration Sr/Al et Ca/Al (Figure 3.20a) sont toujours plus élevés dans les cernes de S 5 et décroissent progressivement au cours du temps. Les concentrations en K augmentent dans les cernes de tous les arbres entre 1952 et 1994 (Figure 3.20b). Les teneurs des cernes de S 1 et S 2 sont plus élevées et l'augmentation plus rapide. Les concentrations

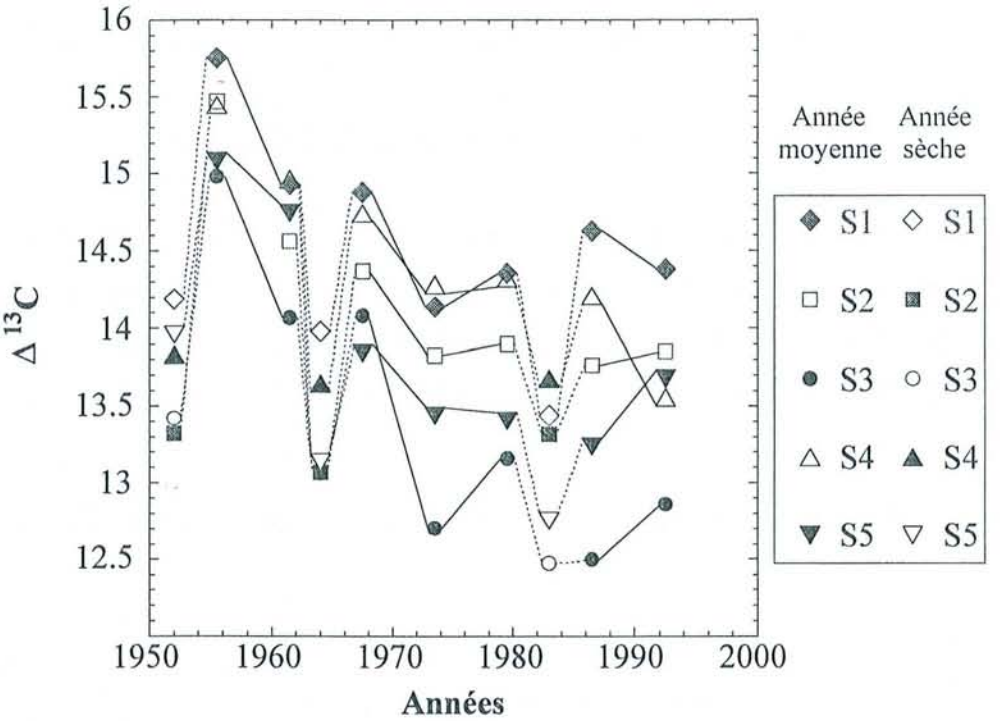


Figure 3.17. Variation du $\Delta^{13}C$ (‰) dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes et années sèches).

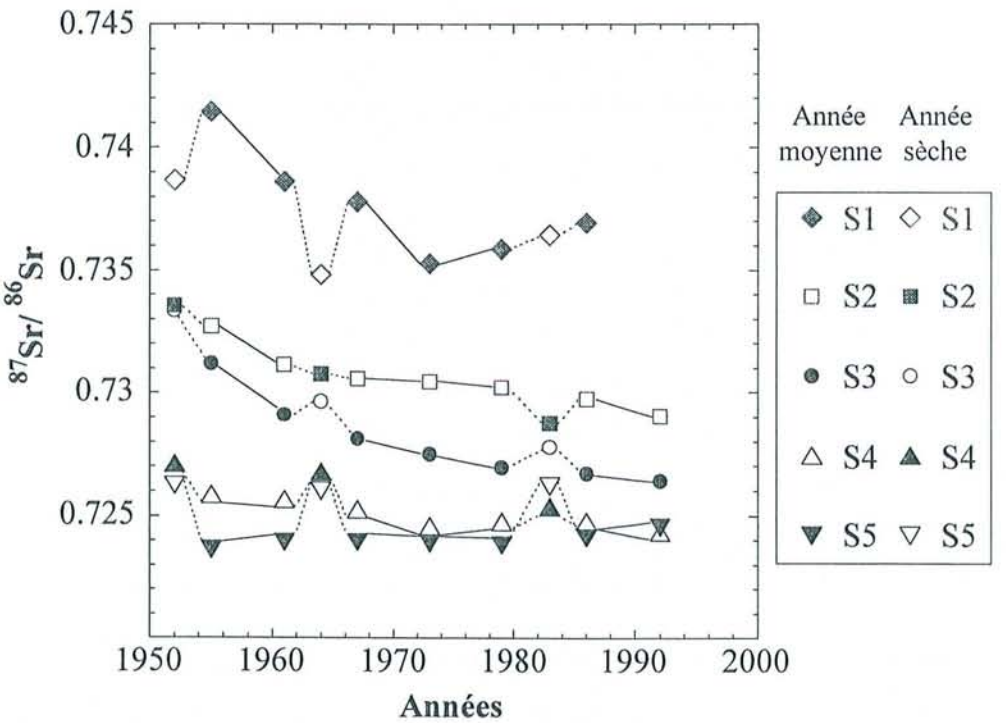


Figure 3.18. Variation du rapport isotopique du Sr dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes et années sèches).

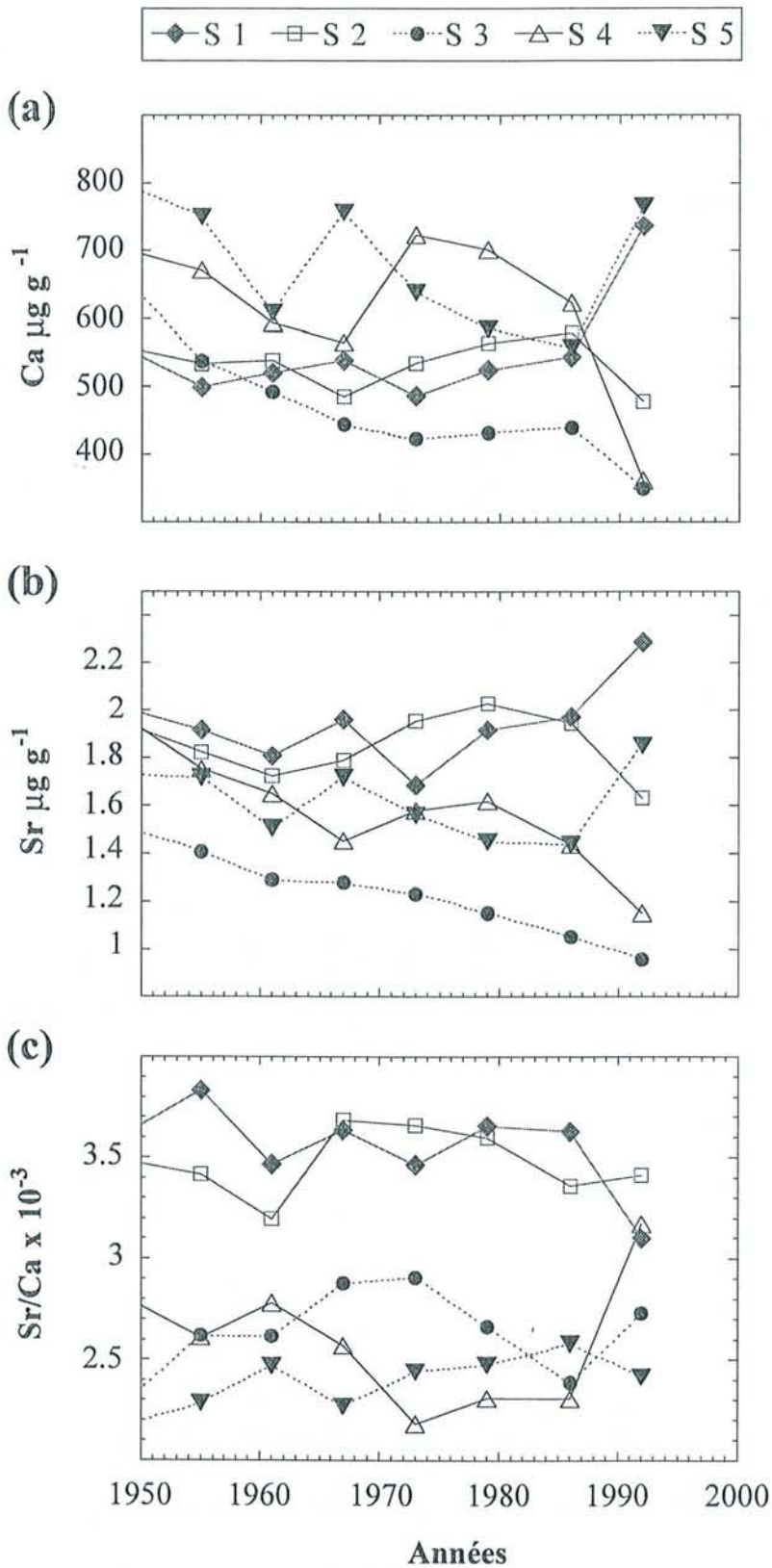


Figure 3.19. Variation des concentrations en (a) Ca; (b) Sr et (c) du rapport Sr/Ca dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes).

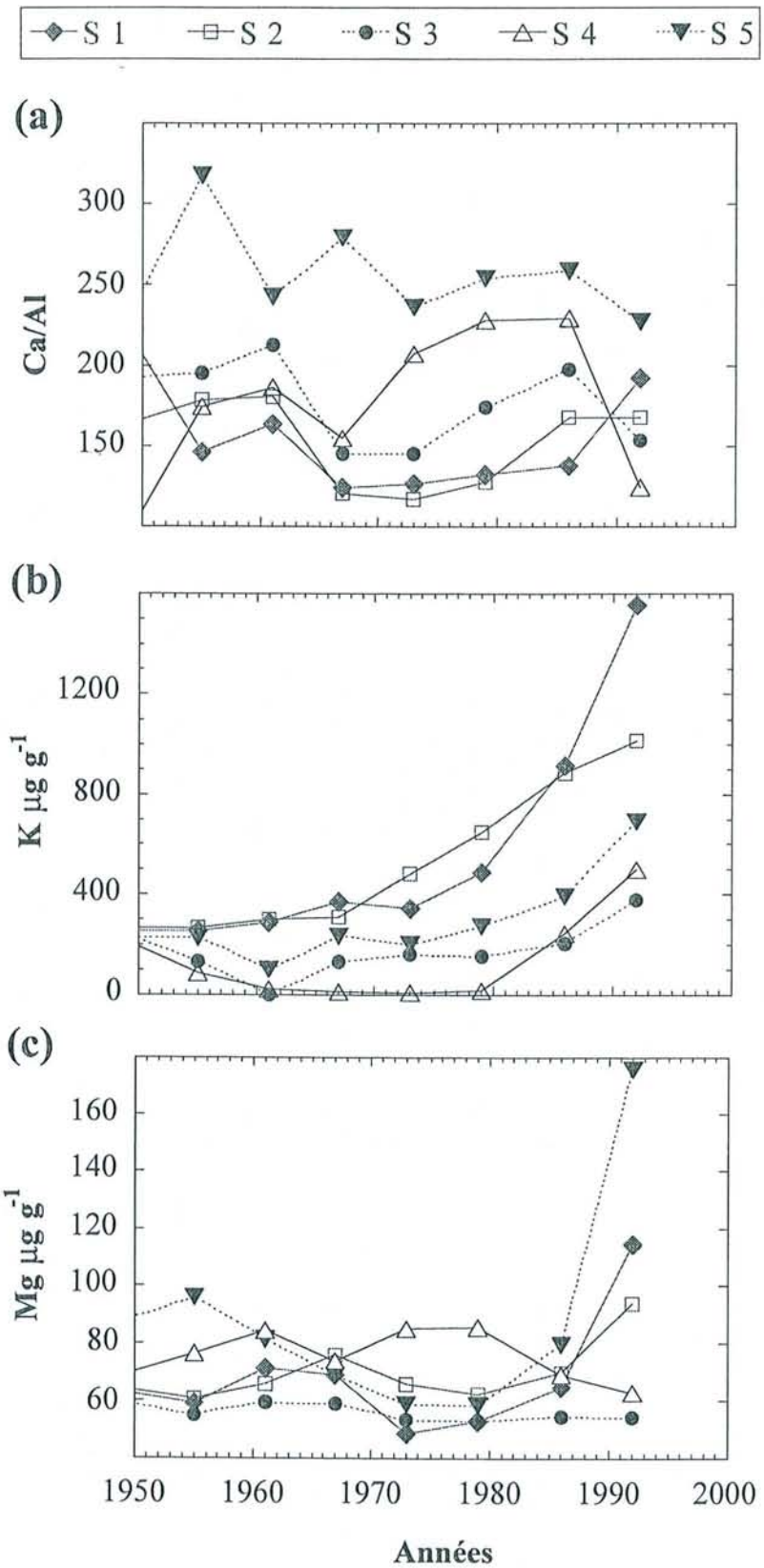


Figure 3.20. Variation (a) du rapport Sr/Ca et des concentrations (b) en K et (c) en Mg dans les cernes de cinq épicéas à Aubure (S90), entre 1952 et 1994 (années moyennes).

en Mg (Figure 3.20c) sont peu variables dans les cernes des 5 épicéas et au cours du temps. Les concentrations en phosphore dans le bois des cinq épicéas sont proches et augmentent parallèlement dans le bois d'aubier.

3.4.2.4 Relations entre les concentrations et les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés dans les cernes de S 1 et S 2 sont associés à de plus fortes concentrations moyennes en Sr et K et à des rapports de concentration Sr/Ca systématiquement plus élevés. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faibles des cernes de S 4 et S 5 sont liés à de plus fortes concentrations en Ca. Cependant, pour un arbre, la variation temporelle des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ n'est pas corrélée avec celle des concentrations en Sr, K, Ca ou du rapport Sr/Ca.

3.4.2.5 Evolution des rapports isotopiques et des concentrations dans les cernes au cours des années sèches

Les différences de rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ ou de teneurs entre les cernes formés pendant une année sèche et ceux formés pendant une période d'années à pluviométrie moyenne précédant et suivant cette année sèche sont illustrées sur la Figure 3.21.

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de S 1 diminue pendant les années sèches 1952 et 1964. Parallèlement à cette diminution, les concentrations en Sr et les rapports Sr/Ca sont plus faibles. Les concentrations en K sont constantes. Les concentrations en Ca et les rapports Ca/Al sont plus élevés. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de S 2 diminue pendant l'année sèche 1983, parallèlement à la diminution des concentrations en Sr, Ca, K et des rapports Sr/Ca et Ca/Al.

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de S 1 et S2 respectivement formés pendant les années sèches 1983 et 1964 n'a pas varié. Les concentrations restent également stables ou évoluent irrégulièrement dans ces cernes.

Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de S 3, S 4 et surtout S 5 augmente pendant les années sèches 1952, 1964 et 1983. Généralement, les concentrations en Sr, Ca et K augmentent parallèlement. Le rapport Sr/Ca augmente dans les cernes de S 5 les trois années. Le rapport Ca/Al diminue dans les cernes de S 5 et S 4 les années 1964 et 1983.

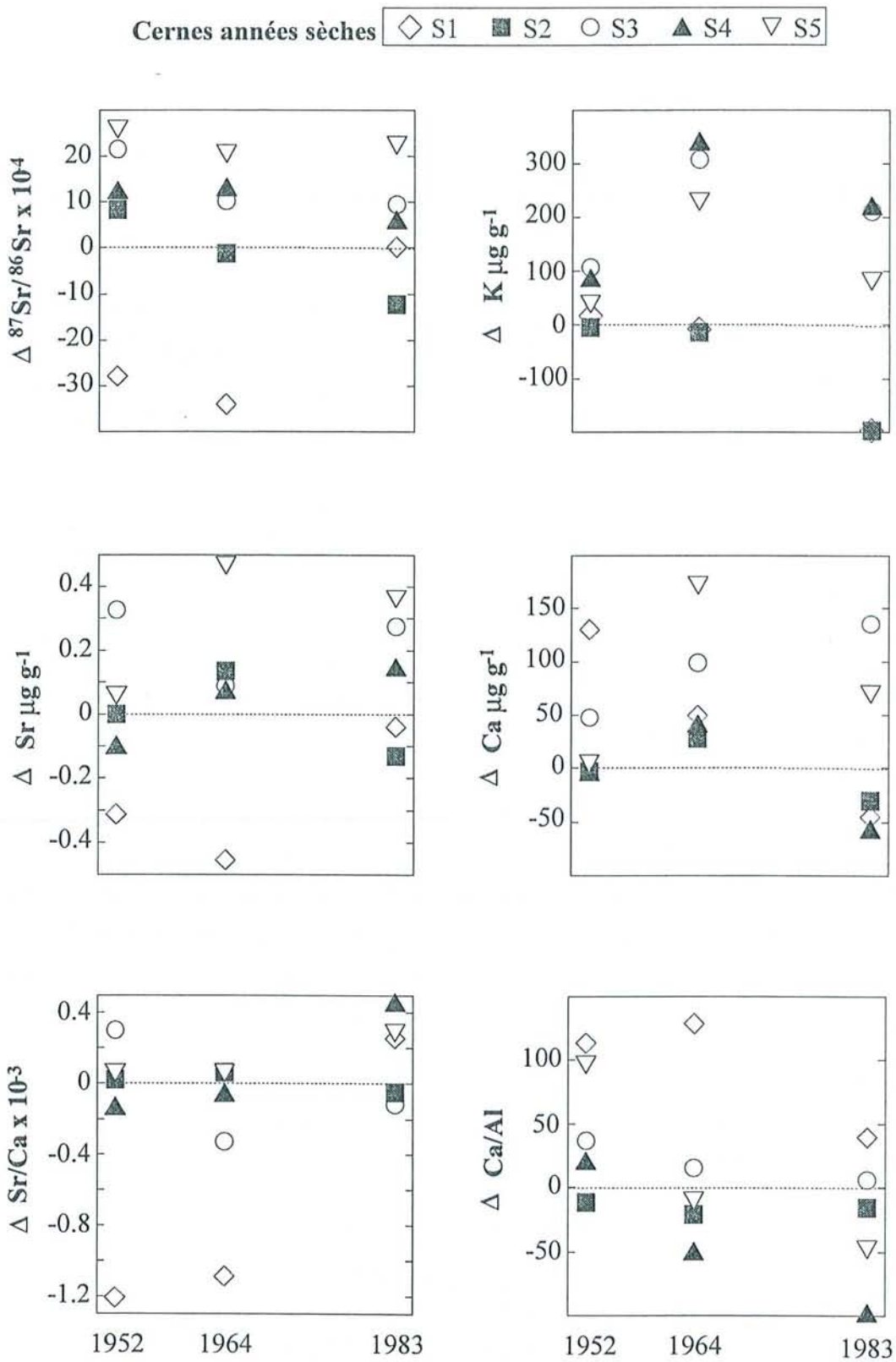


Figure 3.21. Différence de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ ou de teneurs entre les cernes formés pendant une année sèche et ceux formés pendant une période d'années moyennes précédant et suivant cette année sèche (5 épicéas, Aubure S90).

3.4.2.6 Gradients chimiques et isotopiques dans les sols et signature isotopique du bois des arbres associés

Le rapport molaire Sr/Ca des racines fines des épicéas E 1, E 2 et E 3 et du complexe d'échange des sols sous ces arbres augmente avec la profondeur (cf Figure 3.4). A l'inverse, le rapport Ca/Al du complexe d'échange (Figure 3.14) et des solutions de sol diminue.

Les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des racines fines d'un épicéa (E 1) et d'un mélange de racines fines des épicéas E 1, E 2 et E 3 varient parallèlement en fonction de la profondeur (Figure 3.22). Ils augmentent de 0.7214 dans les racines fines de l'humus à 0.732 à 30 cm de profondeur puis se stabilisent plus profondément ou n'augmentent que très légèrement (0.733).

Les rapports isotopiques des cernes formés entre 1996 et 1998 varient entre 0.727 (E 1) et 0.728 (E 1+ E 2 + E 3). Ils sont proches des rapports isotopiques moyens mesurés dans les cernes jeunes de l'épicéa S 3.

3.4.3 Discussion

3.4.3.1 Acidification des sols au cours de la dernière décennie

Les teneurs en cations échangeables dans les sols du peuplement diminuent. Les pertes sont mesurables et significatives. Les pertes en Ca mesurées par les bilans de flux d'éléments minéraux sont proches de celles mesurées sur la capacité d'échange des sols entre 1990 et 1996. Par contre, les pertes en Mg et K calculées par les deux méthodes diffèrent (Tableau 3.5). Les pertes en Mg mesurées sur la capacité d'échange sont supérieures à celles mesurées par les bilans. Les pertes en K mesurées sur la capacité d'échange des sols sont non significatives, et les incertitudes sont fortes par la méthode des bilans. Ces différences peuvent être expliquées par différentes raisons. (1) Les flux d'altération sont déterminés par le modèle PROFILE (Sverdrup & Warfvinge, 1988) qui calcule une libération congruente de K et Mg. Or une libération incongruente de K et Mg est envisageable car le processus de transformation de micas en vermiculites, qui libère K tout en gardant Mg dans sa structure, a probablement lieu dans le sol (Fichter et al., 1997). (2) Le paramètre immobilisation a été réduit à l'immobilisation dans le tronc. La biomasse et minéralomasse des branches, aiguilles et racines a été estimée en équilibre. Or, depuis 1991, le dépérissement de certains arbres a diminué ce qui a pu entraîner une augmentation du prélèvement et expliquer partiellement les pertes en Mg mesurées sur le complexe d'échange. (3) Une partie des cations échangeables a pu être accumulée dans la strate herbacée qui se développe depuis l'éclaircissement des houppiers, ce qui expliquerait également une partie des pertes de Mg

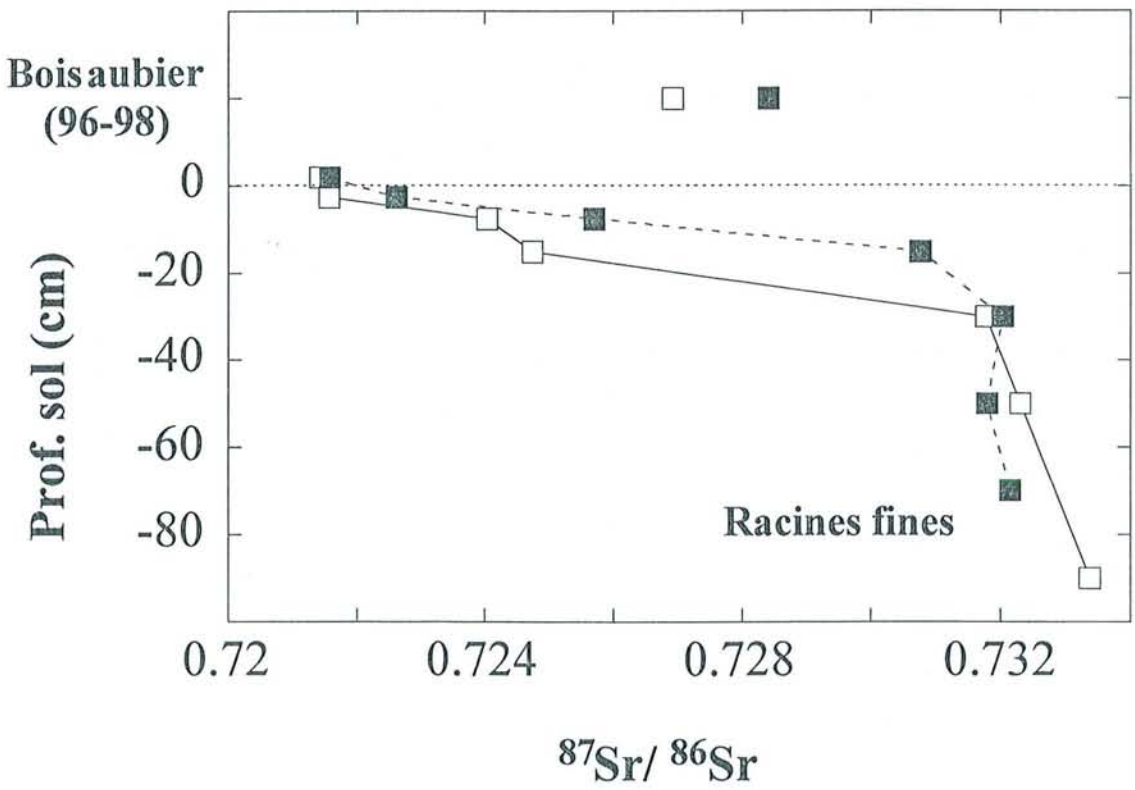


Figure 3.22. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des racines fines en fonction de la profondeur (prof.) et des cernes 1996-1998 de l'épicéa E 1 (carrés blancs) et des épicéas E 1 + E 2 + E 3 (carrés noirs) à Aubure (S90).

observées sur le complexe d'échange. Ces deux dernières hypothèses impliqueraient néanmoins un prélèvement plus important du Ca, contrebalancé soit par un flux d'altération plus élevé que celui estimé, soit par une source de Ca disponible non envisagée, comme le Ca échangeable de la fraction du sol supérieure à 2 mm (Ugolini, 1996 ; Ugolini et al., 1996).

Malgré les incertitudes propres à chaque méthode, ces mesures convergent pour démontrer une acidification récente des sols. Cependant, une partie des pertes en Ca et Mg est associée au drainage de nitrates, lequel pourrait être favorisé par le mauvais état sanitaire du peuplement. Les vitesses d'acidification avant et après le dépérissement pourraient largement différer.

3.4.3.2 Statut social, rapports isotopiques, teneurs chimiques des bois et profondeur de prélèvement des épicéas

La hauteur de houppier, le rapport hauteur de houppier sur hauteur totale et la croissance radiale de S 1 sont élevés. C'est un arbre dominant dès les années 1950. Les valeurs élevées de $\Delta^{13}C$ des cernes indiquent qu'il n'est pas stressé ce qui suggère que son système racinaire est développé assez profondément pour être bien alimenté en eau. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et Sr/Ca élevés de son bois confirment cette hypothèse puisque ces deux rapports augmentent dans le sol lorsque la profondeur augmente. Les rapports Ca/Al des cernes sont par ailleurs faibles, et ces rapports diminuent dans les sols avec la profondeur.

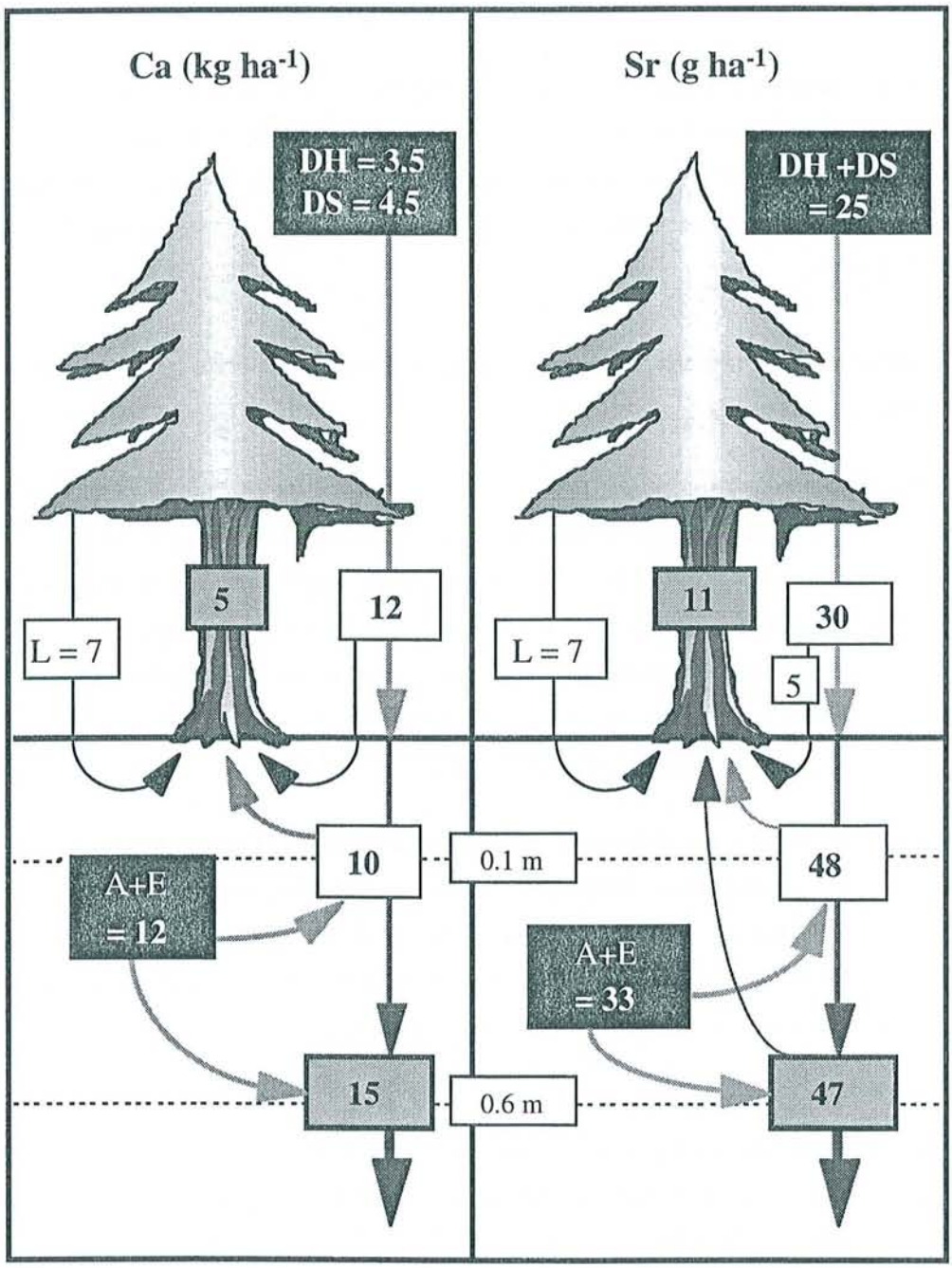
La hauteur de houppier et le rapport hauteur de houppier sur hauteur totale de S 5 sont faibles. Il s'agit d'un arbre dont l'évolution des largeurs de cerne indique qu'il a été un des moins dominant du groupe depuis les années 1940 jusqu'aux années 1980. Les valeurs de $\Delta^{13}C$ indiquent un arbre soumis au stress hydrique et efficient pour l'utilisation de l'eau. Ces données, ainsi que les faibles rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et Sr/Ca et les rapports Ca/Al élevés de son bois suggèrent un enracinement plutôt superficiel.

Les hauteurs, les croissances radiales, les valeurs de $\Delta^{13}C$ et les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes de S 2, S 3 et S 4 sont compris entre ceux de S 1 et S 5, ce qui suggère que leur statut social et leur alimentation hydrique et minérale se situe entre ceux des épicéas S 1 et S 5.

3.4.3.3 Variation du $\Delta^{13}C$ au cours du temps

La forte diminution du $\Delta^{13}C$ dans les cernes de tous les épicéas entre 1950 et 1976 indique que leur efficience d'utilisation de l'eau a augmenté au cours de cette période. Deux phénomènes pourraient l'expliquer : (1) une modification de l'efficience de l'eau lors du vieillissement des arbres. Mais cette diminution du $\Delta^{13}C$ (écart de plus de 2 ‰ entre 50 ans et 80 ans) est une des plus fortes décrite dans la littérature et elle disparaît après 1976. (2)

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY



A = Altération, E = Echange de cations, DH = Dépôt humide,
L = Litière et DS = Dépôt sec

Figure 3.23. Flux annuels de Ca et de Sr dans la pessière S90 à Aubure

Une augmentation du stress hydrique des arbres causée par : a) une diminution des précipitations utiles, mais les mesures pluviométriques à Aubure ne l'indiquent pas ; b) une augmentation de la transpiration totale du peuplement, mais celui-ci a toujours été très dense et sa densité a baissé régulièrement par éclaircies ; c) des difficultés croissantes d'alimentation en eau liées à une diminution de l'absorption racinaire ou à une remontée des racines qui pourraient être liées à une acidification progressive des sols (Ulrich, 1989).

Dans la mesure où la densité du peuplement est restée élevée tout au long de sa vie, la stabilisation du $\Delta^{13}C$ à partir des années 1980 parait liée à la défoliation des peuplements. Des mesures de flux de sève effectuées dans ce peuplement en 1990 montraient effectivement de faibles flux transpirés (de l'ordre de 200 mm par an) associés à une surface foliaire faible, et l'absence de contraintes hydriques au niveau du sol (Biron, 1994).

3.4.3.4 Modélisation des rapports isotopiques du Sr dans les arbres

Pour comprendre les variations isotopiques du Sr mesurées dans les arbres et tester l'effet d'une variation de la profondeur de prélèvement, d'une augmentation du dépôt atmosphérique et d'une baisse des stocks en cations échangeables du sol, nous avons utilisé un modèle à pas de temps annuel, décrivant les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sols et des arbres en fonction d'un bilan entrées-sorties du Sr dans chaque horizon (cf chapitre 2.6).

Les stocks de Sr échangeable du sol, l'immobilisation de Sr dans la biomasse et le drainage de Sr ont été déterminés à partir des stocks et flux de Ca et des rapports Sr/Ca que nous avons calculés dans les différents compartiments de l'écosystème (Figure 3.23, cf article 1). Le flux de Sr dérivé des dépôts secs n'est pas connu, mais nous avons estimé l'apport actuel total de Sr par les dépôts atmosphériques égal à 25 g ha^{-1} an^{-1}. Comme 30 g ha^{-1} an^{-1} de Sr sont apportés dans les pluviolessivats, 5 g de Sr proviennent de la récrétion par les aiguilles d'épicéa. 12 g ha^{-1} de Sr sont ainsi recyclés annuellement par la chute de litière et la récrétion des arbres. Le flux de Sr fourni par le sol, provenant de l'altération et du complexe d'échange et participant au cycle est égal au drainage profond + immobilisation - dépôts atmosphériques, soit 33 g ha^{-1} an^{-1} (Figure 3.23). Dans le modèle utilisé, le drainage correspond à un pourcentage du stock en Sr échangeable. Ce drainage a tout d'abord été ajusté pour que se constitue un stock de Sr échangeable supérieur au stock actuellement mesuré dans le sol et tel que le bilan entrées-sorties du Sr soit équilibré (dépôts atmosphériques + altération = immobilisation + drainage profond). Les flux et signatures de l'altération ont été établis de manière à reproduire la pente du gradient isotopique en fonction de la profondeur, mesuré dans les racines du groupe d'épicéa E 1, E 2, E 3 (Figure 3.22) et l'écart des valeurs isotopiques (0.724 à 0.738) mesuré dans les bois des cinq épicéas (S 1, S 2, S 3, S 4 et S 5). Les valeurs isotopiques mesurées peuvent être reproduites en

faisant varier le flux et/ou la signature isotopique du Sr produit par altération. Le choix effectué ne représente qu'un couple de valeurs vraisemblables. Un flux hypothétique de 20 g de Sr produit par altération a été estimé et distribué dans les proportions 10, 5 et 5 entre les horizons Sol 2, Sol 3, Sol 4. Par simplification, nous avons considéré que le Sr libéré par altération avait une signature constante sur tout le profil et la valeur isotopique de 0.770 a été choisie. Cette valeur est élevée par rapport à celle (0.740) suggérée par El Gh'Mari (1995) mais le rapport isotopique élevé de l'épicéa S 1 ne peut être simulé avec une signature isotopique aussi basse. L'étude isotopique des minéraux de ce profil (El Gh'Mari, 1995) montre par ailleurs que le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des limons fins varie entre 0.740 et 0.755. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des limons grossiers varie entre 0.745 et 0.792 et le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sables varie entre 0.779 et 0.811. Par ailleurs, la signature isotopique de l'orthose du granite du Brézouard, qui constitue la principale source de K (Fichter et al., 1998) et contient 103 ppm de Sr, est de 0.78. La valeur choisie se trouve donc dans une gamme de valeurs possibles.

Pour garantir la stabilité des signatures des arbres et des sols, nous avons effectué la simulation sur 1500 ans. Ceci correspond à une première phase hypothétique d'équilibre du complexe d'échange des sols. Le jeu de paramètre utilisé pour cette simulation ainsi que les signatures isotopiques et stocks (Tableau 3.7) obtenus ont servi d'état initial dans les simulations suivantes.

Tableau 3.7. Variables utilisées dans le modèle pour obtenir à l'équilibre, les signatures isotopiques et stocks de Sr échangeable à t = 0.

Horizon	**Dépôt**	**Altération**	**Drainage**	**Prélèv. racinaire**	**Stock de Sr échangeable à t = 0**	
	flux en g ha^{-1} an^{-1} ($^{87}Sr/^{86}Sr$)		(% stock)	(%)	g ha^{-1}	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Sol 1	20 *(0.710)*	0	4	25	653	0.718
Sol 2		10 *(0.77)*	8	25	380	0.732
Sol 3		5 *(0.77)*	12	25	247	0.738
Sol 4		5 *(0.77)*	16	25	181	0.742
Arbre						0.733

3.4.3.5 Variation spatiale du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres et des sols et relation avec la profondeur de prélèvement

La comparaison entre ces profils isotopiques racinaires et la signature $^{87}Sr/^{86}Sr$ du bois des épicéas associés E 1, E 2 et E 3 indique que la profondeur moyenne du prélèvement de Sr par ces épicéas se situe entre 10 et 20 cm. Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ moyen des épicéas S 1, S 2, S 3, S 4 et S 5, localisés dans le même peuplement, varie entre 0.724 et 0.738. Cette variabilité isotopique dans le bois d'arbres relativement proches est importante (plus forte que celle mesurée sur l'ensemble du profil pédologique). Elle peut refléter pour une part une variabilité lithologique et pour une autre, une variation des profondeurs d'enracinement et de prélèvement minéral. La variabilité lithologique s'explique par la présence dans le granite de veines ayant subi différents degrés d'hydrothermalisme et par l'affleurement de gneiss sur la crête Nord qui influence par colluvionnement la partie Est du peuplement (Turpault, 1995 ; El Gh'Mari, 1995).

Une simulation de valeurs isotopiques des arbres et des sols a été obtenue avec le jeu de données décrit dans le Tableau 3.7. Nous avons fait varier les proportions de Sr prélevées à différentes profondeurs pour cinq arbres (Tableau 3.8).

Tableau 3.8. Variation de la signature isotopique de cinq arbres en fonction de leur proportion de prélèvement dans les différents horizons de sol.

	Epicéa S 1	**Epicéa S 2**	**Epicéa S 3**	**Epicéa S 4**	**Epicéa S 5**
		Prélèvement racinaire (% du prélèvement total)			
Sol 1	0	20	25	50	60
Sol 2	10	20	25	30	20
Sol 3	30	30	25	10	20
Sol 4	60	30	25	10	0
		Rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres			
t = 0	0.738	0.734	0.733	0.726	0.724

Une variation isotopique équivalente à la variation spatiale mesurée dans le bois des cinq épicéas s'obtient (Tableau 3.8) pour des valeurs de proportion de prélèvement comprises

Tableau 3.9. Stock de Sr échangeable et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols et l'arbre à t=0 puis après 50 et 200 ans de simulation, lorsque le flux de Sr atmosphérique a été progressivement augmenté de 20 à 25 g ha^{-1} an^{-1} entre 0 et 50 ans.

	t = 0		**t = 50 ans**		**t = 200 ans**	
	Stock (g ha^{-1})	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Stock (g ha^{-1})	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Stock (g ha^{-1})	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Sol 1	653	0.718	724	0.718	778	0.716
Sol 2	380	0.732	403	0.731	442	0.729
Sol 3	247	0.738	258	0.737	288	0.734
Sol 4	181	0.742	187	0.741	212	0.738
Arbre		0.733		0.732		0.729

Tableau 3.10. Stock de Sr échangeable, rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les sols et l'arbre et flux de Sr drainé à partir de chaque horizon après 50 et 200 ans de simulation, lorsque la proportion de drainage dans chaque horizon de sol a été progressivement augmentée entre 0 et 50 ans, afin d'être à 50 ans le double de ce qu'elle était pendant la phase d'équilibre.

	t = 0 *		**t = 50 ans**		**t = 200 ans**		
	Drainage (g ha^{-1} an^{-1})	Stock (g ha^{-1})	Drainage (g ha^{-1} an^{-1})	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Stock (g ha^{-1})	Drainage (g ha^{-1} an^{-1})	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Sol 1	26	391	31	0.718	327	26	0.718
Sol 2	30	244	39	0.730	190	30	0.732
Sol 3	30	170	41	0.735	123	30	0.738
Sol 4	29	131	42	0.738	91	29	0.742
Arbre				0.730			0.733

* Le stock et le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr échangeable de chaque horizon de sol à t=0 sont indiqués dans le Tableau 3.9.

entre 0 et 60 % dans l'horizon de surface (Sol 1) ou dans l'horizon profond (Sol 4). Les proportions extrêmes de prélèvement envisagées sont peu vraisemblables. Néanmoins, ces résultats illustrent d'une part le puissant effet de la profondeur de prélèvement sur les signatures isotopiques des arbres, et d'autre part l'effet potentiel d'une variation de la profondeur de prélèvement au cours du temps sur les signatures isotopiques des arbres.

3.4.3.6 Variation de la composition chimique et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes au cours du temps

La baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes pourrait résulter d'une baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr biodisponible dans le sol et/ou d'une diminution de la profondeur de prélèvement de Sr. Si le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr biodisponible du sol était resté constant, la baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes ne pourrait s'expliquer que par une diminution de la profondeur de prélèvement. Mais la seule diminution de la profondeur de prélèvement n'est pas confirmée par une évolution concomitante des rapports Sr/Ca et Ca/Al. Une baisse des rapports isotopiques du Sr échangeable apparaît aussi nécessaire. Cette baisse pourrait être causée par (1) une augmentation du dépôt atmosphérique de Sr avec l'âge du peuplement (Dambrine et al., 1998) et/ou (2) une diminution historique des teneurs en cations échangeables dans les sols du peuplement conforme à l'acidification récemment mise en évidence.

L'augmentation du dépôt atmosphérique a été simulée à partir des conditions initiales (Tableau 3.7) en élevant progressivement et linéairement le flux de Sr de 20 à 25 g ha^{-1} an^{-1} en 50 ans. La simulation montre une baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres en 50 ans (d'environ -0.001) et des horizons profonds des sols (Tableau 3.9). Lorsque la simulation est prolongée dans le temps (dépôt de Sr constant à 25 g), on observe que les rapports isotopiques se stabilisent à des valeurs plus basses (d'environ -0.004) et la baisse est peu influencée par la signature isotopique initiale de l'arbre.

L'acidification des sols a été simulée de la manière suivante. Sans changer aucun autre paramètre de la simulation initiale (Tableau 3.7), la proportion du stock de Sr drainé à toutes les profondeurs a été progressivement et linéairement augmentée en fonction du temps de façon à ce que, après 50 ans, la proportion du stock de Sr drainé à partir de chaque horizon soit le double de ce qu'elle était lors de la phase d'équilibre. La simulation (Tableau 3.10) montre effectivement une baisse du rapport isotopique des arbres (-0.003) et des horizons profonds des sols, associée à une baisse des stocks pendant 50 ans. La baisse des rapports isotopiques de l'arbre et des horizons profonds résulte donc du drainage progressif du stock de Sr des horizons supérieurs, à bas rapport isotopique, à travers le profil. Lorsque la simulation est prolongée (proportion du stock de Sr drainé bloquée à une valeur double de l'initiale) sur une période de temps plus longue (supérieure à 50 ans), on observe que les

stocks continuent à baisser tandis que les rapports isotopiques remontent progressivement pour se stabiliser (après 150 ans) à la valeur initiale correspondant à la situation d'équilibre du bilan (Tableau 3.10). La variation de la signature isotopique ne suit donc pas linéairement la baisse des stocks. Ceci pourrait expliquer pourquoi les rapports isotopiques des arbres ne baissent pas durant la dernière décennie alors qu'une acidification des sols a été démontrée.

La baisse de la signature de l'arbre est d'autant plus forte que la signature isotopique initiale de l'arbre est élevée, ce qui est conforme aux évolutions observées.

3.4.3.7 Effet de la sécheresse

La baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes formés pendant les années sèches lorsque le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ moyen de l'arbre est élevé (S 1 et S 2), et inversement l'augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes formés pendant les années sèches lorsque le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ moyen de l'arbre est faible (S 3, S 4 et S 5), n'est pas facilement explicable par un mécanisme unique. Cette convergence vers une valeur isotopique intermédiaire suggère que lors des périodes sèches, le prélèvement de tous les arbres pourrait être localisé à un niveau d'alimentation commun, par exemple des écoulements latéraux d'eau dans le sol au sommet de l'horizon B (Prévosto, 1988). Lors des périodes de sécheresse, la majorité des précipitations est apportée par les orages. Les arbres pourraient prélever cette eau avant qu'elle ne soit en équilibre avec le sol, c'est à dire lorsque sa signature isotopique en Sr est encore relativement basse. D'autres processus hypothétiques pourraient l'expliquer.

La baisse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans le bois de S 1 en 1952 et 1964 et S 2 en 1983 pourrait s'expliquer soit par une diminution de leur profondeur de prélèvement (aussi suggérée par une diminution du rapport Sr/Ca et par une augmentation du rapport Ca/Al dans les cernes de S 1) soit par le prélèvement de Sr à bas rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, que nous n'avons pas mesuré, mais qui pourrait exister plus en profondeur. El Gh'Mari (1995) avait mesuré sur le complexe d'échange de l'arène granitique, prélevée depuis la fosse entre les épicéas E 1, E 2 et E 3 à 1 mètre de profondeur, un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ faible (0.719). Il avait attribué ce bas rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'échangeable à des hétérogénéités de circulation hydrodynamiques entraînant du Sr essentiellement d'origine atmosphérique à cette profondeur. Cependant, cette source de Sr peu radiogénique n'est pas forcément présente sous S 1 et S 2. D'autre part, l'étude de la biomasse racinaire dans ce peuplement (Stober et al., 2000) suggère que le système racinaire des épicéas ne se développe pas très profondément. Enfin, la forte diminution du $\Delta^{13}C$ des cernes formés pendant une sécheresse suggère que ces épicéas subissent un fort stress hydrique et n'atteignent pas un horizon de sol avec une réserve en eau suffisante.

Åberg et al. (1989) montrent que lors du tarissement, le rapport isotopique des solutions de drainage tend à évoluer vers des valeurs temporairement plus radiogéniques se

rapprochant de celles de l'altération. L'augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les cernes de S 3, S 4 et S 5 au cours des années sèches pourrait s'expliquer par ce phénomène et/ou par une augmentation de leur profondeur de prélèvement.

3.4.4 Conclusion

L'objectif de cette étude était de mesurer l'évolution du niveau de stress hydrique et minéral au cours de la vie d'un peuplement dans le but de comprendre les mécanismes à l'origine de son dépérissement. La variation du niveau de stress hydrique a été jugée d'après la valeur du $\Delta^{13}C$ des cernes et d'après des mesures directes de bilans hydriques pour la période la plus récente. La variation de l'alimentation minérale a été évaluée par des mesures du rapport isotopique du Sr et de la composition chimique des cernes, ainsi que par des mesures directes des stocks et flux d'éléments échangeables pour la période la plus récente.

Les bilans de flux effectués au cours de la dernière décennie, c'est à dire pendant la période de dépérissement du peuplement, ont démontré une baisse du taux d'éléments échangeables des sols. Pendant cette même période, le peuplement carencé et défolié transpire peu et les mesures de teneur en eau des sols et de $\Delta^{13}C$ des cernes indiquent un faible niveau de stress hydrique. Au cours des trente années qui ont précédé le dépérissement du peuplement, une diminution continue du $\Delta^{13}C$ des cernes a été observée. Outre l'effet du vieillissement du peuplement, cette diminution pourrait résulter d'une augmentation du niveau de stress hydrique à priori non explicable par des raisons climatiques ou sylvicoles.

Tout au long de la vie du peuplement, nous avons observé une baisse générale des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr des cernes des arbres. En utilisant les mesures de flux de Sr ainsi qu'un modèle à flux et à compartiments calibré de façon à reproduire le profil de variations isotopiques du Sr observé dans les sols, nous avons pu simuler pour chaque arbre cette baisse des rapports isotopiques en augmentant le drainage de Sr, c'est à dire en diminuant le taux de Sr échangeable. Cette baisse a pu être accentuée en simulant un prélèvement racinaire qui serait devenu plus superficiel.

L'acidification des sols apparaît donc bien antérieure à l'apparition du dépérissement. Cette acidification, associée ou non à une remontée des racines pourrait être à l'origine des difficultés d'alimentation en eau du peuplement jusqu'au dépérissement.

Sur le plan méthodologique, l'association de mesures chimiques et isotopiques de flux et de stocks dans des modèles à compartiments et à flux apparaît comme une voie extrêmement prometteuse pour interpréter les évolutions à long terme de la fertilité des écosystèmes forestiers.

4. Synthèse

L'objectif de ce travail de thèse était d'analyser les variations isotopiques du strontium dans les différents compartiments de plusieurs écosystèmes forestiers sous différents climats, afin de comprendre les dynamiques des éléments minéraux propres à ces écosystèmes. Les trois situations étudiées sont représentatives de trois grands types d'écosystèmes forestiers à l'échelle du globe (1) une forêt primaire sous climat tropical humide : le site de Petit Saut en Guyane Française (2) une forêt résineuse mixte sous climat boréal : le site de Svartberget au Nord de la Suède et (3) une plantation résineuse monospécifique sous climat tempéré : le site d'Aubure au Nord-Est de la France. Dans ces trois écosystèmes, les sols sont acides, mais les causes de cette acidité et de son évolution sont propres à chacun. Néanmoins, dans chaque site et pour chaque horizon de sol, les variations de l'acidité sont inversement corrélées au taux de saturation des sols, en particulier en Ca. Dans la mesure où la structure chimique du Sr est très proche de celle du Ca, le Sr et ses isotopes peuvent être utilisés pour comprendre la dynamique du Ca.

4.1 Analogie entre Sr et Ca

La similitude de comportement entre le Sr et le Ca lors de l'altération des minéraux n'a pas été spécifiquement étudiée dans ce travail. Les données relatives à la composition des minéraux et des roches présentées dans l'introduction suggèrent que cette similitude de comportement est opérationnelle pour des roches ou des minéraux riches en Ca (Miller et al., 1993). Dans les sols acides très appauvris en minéraux calciques, les contributions de minéraux non calciques à la fourniture de Sr peuvent devenir importantes (Blum et al., 1994). Ainsi, dans un profil, la distribution des sources de Sr et de Ca peut différer.

Dans les solutions, sur la capacité d'échange des sols et dans les différents organes des forêts étudiées, les variations des concentrations en Ca et Sr sont fortement et linéairement corrélées, mais la pente de la droite de corrélation varie en fonction du compartiment ou de l'organe considéré. De manière générale, le rapport Sr/Ca des arbres diminue des racines aux feuilles, et cette diminution reflète un transfert préférentiel vers les feuilles du Ca par rapport au Sr. La plante dépose donc à la surface du sol une litière de feuilles proportionnellement enrichie en Ca par rapport aux litières racinaires. Ce mécanisme, combiné a une plus grande spécificité pour le Ca des échangeurs organiques acides de la surface des sols, conduit à une accumulation préférentielle de Ca par rapport au Sr à la surface du sol. Sur sol acide, le rapport Sr/Ca des racines de certaines espèces forestières comme l'épicéa est plus bas que le rapport Sr/Ca sur le complexe d'échange. Ceci suggère un

prélèvement racinaire préférentiel de Ca par rapport au Sr. Des observations en sol calcaire suggèrent un mécanisme inverse de limitation du prélèvement de Ca par l'épicéa.
Cette étude confirme donc l'analogie générale entre les dynamiques du Sr et du Ca dans les eaux, sur le complexe d'échange des sols et dans les plantes. Dans la mesure où Ca et Sr pourraient être libérés par des minéraux différents, les corrélations observées entre Ca et Sr pourraient refléter un contrôle a posteriori, résultant des similitudes de structure ionique, par le jeu des mécanismes d'adsorption et de prélèvement biologique.

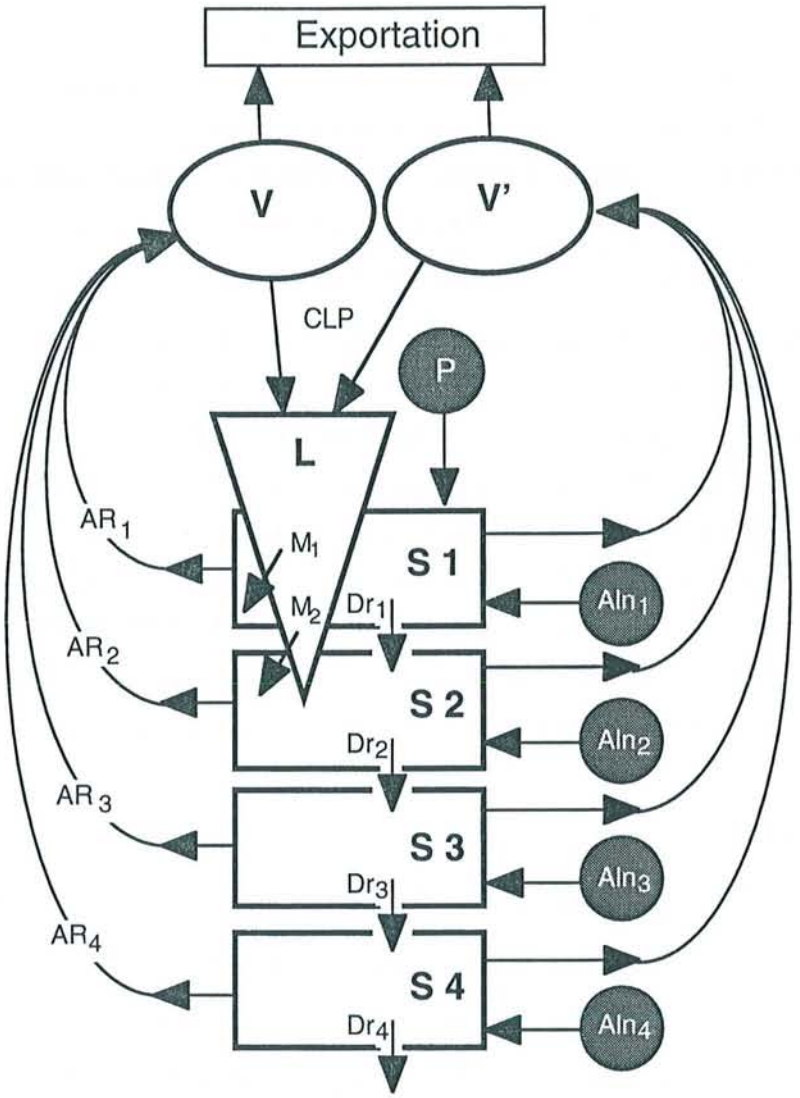
Néanmoins, cette étude souligne les limites de cette analogie : le prélèvement et le recyclage biologique du Ca par certaines espèces forestières sont favorisés par rapport au Sr en sol acide. Ces mécanismes peuvent conduire à des distributions différentes du Ca et du Sr biodisponible dans les profils. Dans quelle mesure ces différences de comportement entre Sr et Ca gênent-elles l'utilisation des isotopes du Sr pour connaître les proportions de Ca provenant de deux sources différentes ? Si la composition isotopique et le rapport Sr/Ca de chaque source est connu, un calcul simple permet de connaître la contribution en Ca de chaque source. La difficulté réside donc dans la mesure du rapport Sr/Ca des sources. Le rapport Sr/Ca des racines fournit probablement l'estimation la plus proche du rapport Sr/Ca du prélèvement.

4.2 Variations du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les écosystèmes forestiers

L'analyse des variations isotopiques du Sr dans chacun des sites étudiés nous a montré qu'elles étaient influencées par de nombreux processus parmi lesquels :

- Les flux et la signature du Sr déposé.
- Les flux et la signature du Sr libéré par altération dans chaque horizon.
- L'intensité de l'immobilisation et du recyclage biologique de Sr.
- La profondeur de prélèvement.
- La variation des stocks de Sr du sol.

Pour étudier l'influence de ces facteurs, nous avons bâti un modèle à flux et à compartiments. Ce modèle calcule sur une base annuelle le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des différents horizons de sols et des arbres de l'écosystème en effectuant un bilan annuel entrées-sorties des flux de ^{86}Sr et ^{87}Sr dans chaque compartiment.



Compartiments

V	Parties vivantes (aériennes) de la végétation
B	Bois duraminisé
L	Litière et MO du sol
S_i	Sr échangeable du sol

Flux

P	Précipitations
Aln_i	Altération de minéraux ou alimentation par la nappe
CLP	Chute de litière et pluviolessivats
AR_i	Absorption racinaire
Dr_i	Drainage
M_i	Minéralisation de l'humus

Figure 4.1. Représentation schématique des compartiments et flux considérés dans le modèle de simulation des signatures isotopiques du Sr.

4.2.1 Description du modèle

Le modèle représente un écosystème à deux types fonctionnels de végétation, sur un sol à cinq horizons : la litière, dont on considère le Sr total, et quatre horizons organo-minéraux ou minéraux, dont on considère le Sr échangeable. On s'intéresse aux variations des stocks et signatures isotopiques du Sr dans ces différents compartiments, à l'échelle du siècle, en utilisant des flux au pas de temps annuel. On peut distinguer trois grands types de flux (Figure 4.1) :

- des apports extérieurs à l'écosystème, en provenance de deux sources : les retombées atmosphériques et l'altération des minéraux ; toutes deux apportent du Sr échangeable à un ou plusieurs des horizons organo-minéraux ou minéraux du sol ;

- des pertes de l'écosystème, sous deux formes : l'exportation éventuelle d'une partie de la production végétale (Sr total), et le drainage de l'horizon inférieur (Sr échangeable) ;

- une circulation interne, qualifiée de cycle biologique, et qui comprend : l'absorption racinaire, des 4 horizons du sol vers la végétation, les retombées de matière organique et pluviolessivats de la végétation vers la litière, la minéralisation de la litière vers l'horizon organo-minéral de surface (et éventuellement aussi vers l'horizon sous-jacent), et le drainage de chaque horizon vers l'horizon sous-jacent.

Ce modèle néglige de façon implicite tous les flux horizontaux, qui résulteraient d'une hétérogénéité spatiale forte de la végétation et/ou d'une circulation en partie latérale de l'eau dans le sol.

Les paramètres introduits dans le modèle sont les suivants :

- la quantité et la signature isotopique des apports extérieurs (apports atmosphériques et altération) ;

- la quantité des retombées, la quantité exportée ou immobilisée et le « profil racinaire » de chaque type de végétation : le profil racinaire définit la contribution de chaque horizon au prélèvement total des racines, lequel est égal à la somme des retombées, de l'exportation et de l'augmentation de la biomasse ;

- le taux de minéralisation de la litière (vers l'horizon 1, voire l'horizon 2), et les taux de drainage de chaque horizon vers l'horizon sous-jacent (on suppose qu'une proportion fixe du stock de Sr échangeable est évacuée chaque année par drainage).

Le modèle prévoit de faire fonctionner l'écosystème pendant deux périodes distinctes (mais rien n'interdirait d'en prévoir plus), chaque période étant caractérisée par un jeu stable de tous les paramètres. Le modèle tourne avec le premier jeu de paramètres jusqu'à ce que les

signatures isotopiques de tous les compartiments soient stabilisées, puis passe au deuxième jeu de paramètres de façon plus ou moins progressive, selon une durée choisie pour la transition.

Les données auxquelles on s'intéressera sont les signatures isotopiques des compartiments au cours de la deuxième période, dont les conditions initiales sont fixées de façon relativement réaliste, et en tout cas non arbitraire, grâce à la première période.

Pour illustrer l'effet des processus cités ci-dessus sur les signatures isotopiques, nous avons considéré un écosystème théorique et fait varier indépendamment chacun de ces processus dans des proportions qui recoupent celles mesurées ou calculées dans les différents sites. Une synthèse des stocks, des flux et des signatures mesurés dans les différents sites est présentée dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Stocks en Sr échangeable (g ha^{-1}), flux de Sr (g ha^{-1} an^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans les différents compartiments des trois sites étudiés. Flux (g ha^{-1} an^{-1}) et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du Sr fourni par altération estimés.

	Paramètre	**Petit Saut** (profil P3)	**Svartberget** (Podzol)		**Aubure** (S90)
Dépôt	*Flux*	30	1.4		20 - 25
	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.709 - 0.712	0.716		0.709 - 0.711
		Total arbres	***Epicéa***	***Pin***	***Epicéa***
Arbre	*Flux immobilisation*	0	24.4	11.8	11
	Flux recyclage	760	35.4	3.8	12
	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.7153	0.7338	0.7334	0.7284
Sol 1	*Stock*	260	900	900	420
	$^{87}Sr/^{86}Sr$ *stock*	0.7155	0.7335	0.7323	0.7233
Sol 2	*Stock*	150	560	560	280
	$^{87}Sr/^{86}Sr$ *stock*	0.7167	0.7362	0.7327	0.7314
Sol 3	*Stock*	80	660	660	150
	$^{87}Sr/^{86}Sr$ *stock*	0.7183	0.7350	0.7333	0.7318
Sol 4	*Stock*	400	450	450	90
	$^{87}Sr/^{86}Sr$ *stock*	0.7174	0.7366	0.7335	0.7321

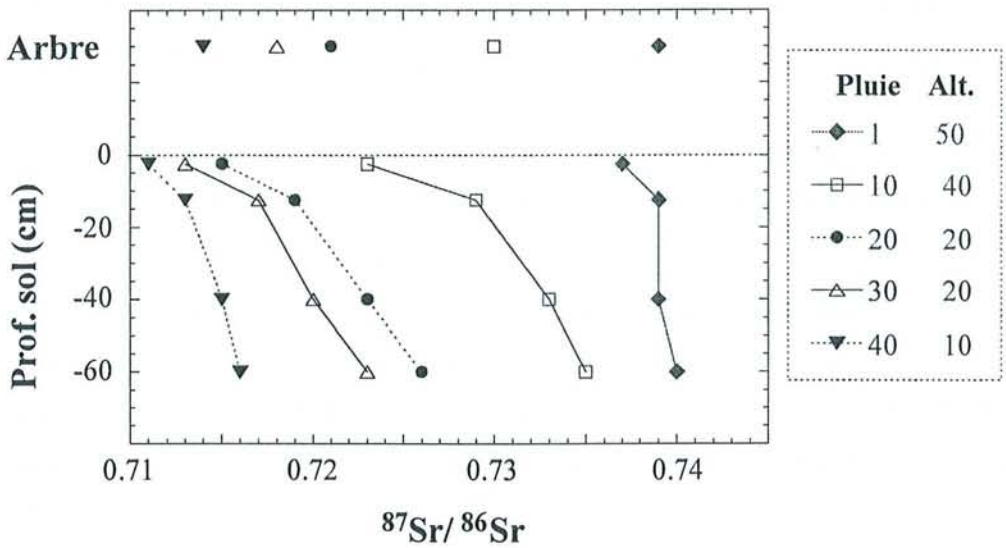


Figure 4.2. Rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation. Tous immobilisent dans leur tronc et recyclent dans leur litière respectivement 10 g et 20 g ha^{-1} an^{-1} de Sr. Ils prélèvent 25 % de Sr à partir de chaque horizon de sol. Les flux de Sr (g ha^{-1} an^{-1}) déposés par la pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71) et libérés par altération ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74), différents pour chaque système arbre-sol, sont indiqués dans la légende.

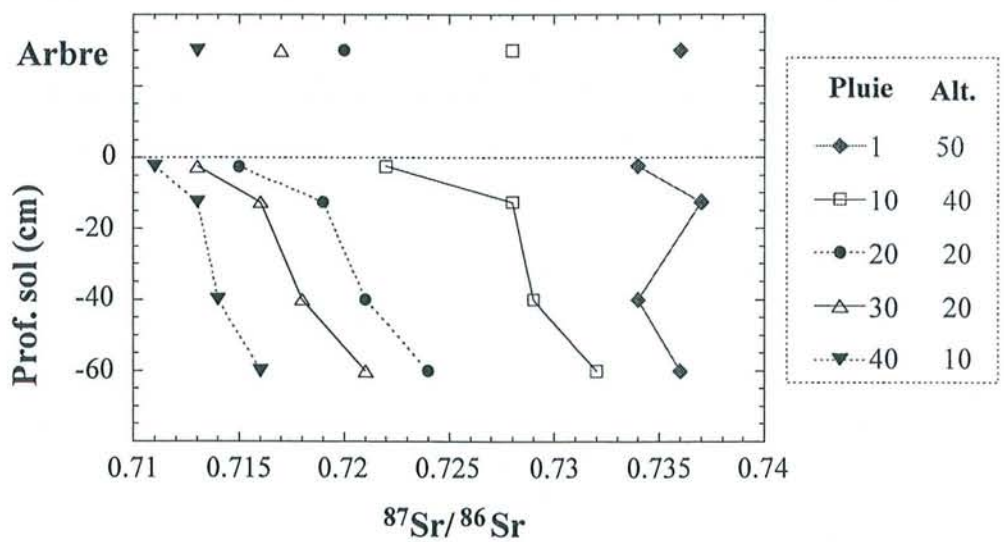


Figure 4.3. Rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation. Tous immobilisent dans leur tronc et recyclent dans leur litière respectivement 10 g et 20 g ha^{-1} an^{-1} de Sr. Ils prélèvent 25 % de Sr à partir de chaque horizon de sol. Les flux de Sr (g ha^{-1} an^{-1}) déposés par la pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71) et libérés par altération ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74 dans les sols 2 et 4, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.73 dans le sol 3), différents pour chaque système arbre-sol, sont indiqués dans la légende.

4.2.2 Effet des variations de flux et de signatures isotopiques du Sr déposé et libéré par altération

Pour montrer l'effet de variations de flux et de signatures isotopiques du Sr sur la formation des gradients isotopiques et la signature des différents compartiments, nous avons considéré un écosystème virtuel recevant par dépôt atmosphérique et par altération un flux de Sr variable. Par simplification, chaque horizon de sol minéral (Sol 2, Sol 3, Sol 4) reçoit un flux égal de Sr libéré par altération (flux total / 3 horizons). Sauf mention explicite, nous avons considéré la signature isotopique de l'altération égale à 0.74 et celle des dépôts égale à 0.71. La proportion de drainage allouée à partir de chaque horizon est de 4% du stock de Sr. Le prélèvement total de Sr est de 30 g (soit 10 g ha^{-1} an^{-1} immobilisés et 20 g recyclés), distribué en proportions égales entre les quatre horizons. La Figure 4.2 montre les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres et des sols obtenus pour cinq jeux de flux de Sr apportés par dépôt et altération. Lorsque le flux de Sr libéré par altération est très supérieur à celui apporté par les dépôts atmosphériques, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'arbre et de chaque horizon de sol est élevé. Inversement, lorsque le flux de Sr libéré par altération est inférieur à celui apporté par les dépôts, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'arbre et des horizons est faible. Dans les deux cas, le gradient avec la profondeur est peu marqué, car influencé principalement par la signature de la source la plus importante de Sr. Les gradients les plus marqués sont obtenus lorsque les flux de Sr apportés par les dépôts et libérés par altération sont proches. On remarque que les combinaisons [dépôt 1, alt. 50], [dépôt 20, alt. 20] et [dépôt 30, alt 20] correspondantes approximativement aux flux à Svartberget, Aubure et Petit Saut fournissent des valeurs isotopiques et des gradients ordonnés suivant ceux mesurés sur chaque site.

Lorsque le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'altération dans l'horizon de sol 3 est abaissé à 0.73 (Figure 4.3), la signature des arbres et des horizons minéraux diminue pour les cinq couples de flux décrits ci-dessus. Les variations isotopiques dans le sol en fonction de la profondeur restent monotones lorsque les flux de Sr libérés par altération sont faibles ou équivalents à ceux apportés par le dépôt. En effet, le drainage de Sr de l'horizon sus-jacent gomme la variation induite par le faible rapport isotopique du Sr libéré par altération dans cet horizon. Par contre, lorsque les flux d'altération sont élevés par rapport à ceux des dépôts atmosphériques, une signature plus faible de l'altération dans l'horizon Sol 3 se traduit par un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'horizon Sol 3 plus faible que ceux des horizons Sol 2 et 4 sus et sous-jacent. Ce sont les conditions rencontrées à Svartberget.

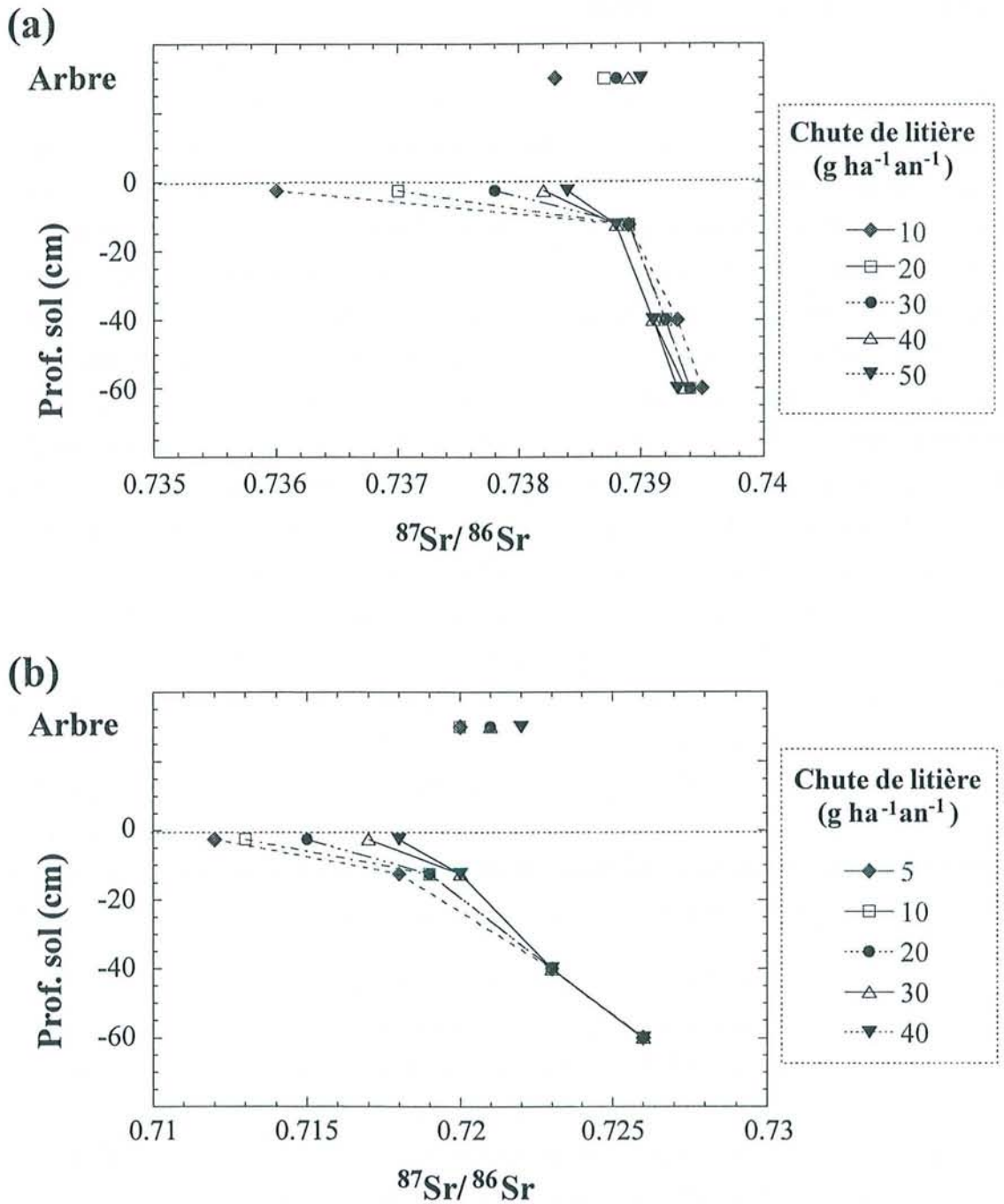


Figure 4.4. Rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation. Tous immobilisent dans leur tronc 10 g ha^{-1} an^{-1} de Sr. Ils prélèvent 25 % de Sr à partir de chaque horizon de sol. Le flux de Sr recyclé par les litières, spécifique à chaque arbre, est indiqué dans la légende. Les flux de Sr déposés par la pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71) et libérés par altération ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) sont respectivement (a) 1 et 50 g ha^{-1} an^{-1} (b) 20 et 20 g ha^{-1} an^{-1}.

4.2.3 Effet de la végétation

Pour montrer l'effet de variations de flux de Sr restitué dans les litières sur la formation des gradients isotopiques et la signature des arbres, nous avons considéré deux écosystèmes virtuels recevant respectivement l'un 1 et 50 g ha^{-1} an^{-1} et l'autre 20 et 20 g ha^{-1} an^{-1} par dépôt atmosphérique et altération. Comme précédemment, chaque horizon de sol minéral (Sol 2, Sol 3, Sol 4) reçoit un flux égal de Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) libéré par altération (flux total / 3 horizons). La proportion de drainage allouée à partir de chaque horizon est de 4% du stock de Sr. Dans chacun de ces écosystèmes, l'immobilisation est de 10 g ha^{-1} an^{-1} et nous avons fait varier les chutes de litière entre 10 et 50 g ha^{-1} an^{-1}. La Figure 4.4 montre les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres et des sols obtenus. On constate que plus le recyclage est important, plus la signature des arbres et de l'horizon de surface est déplacé vers des valeurs plus élevées. Nous avons observé les effets de ce mécanisme à Svartberget. Lorsque le flux de Sr déposé est équivalent à celui libéré par altération (Figure 4.4b), l'intensité du recyclage biologique influence aussi la signature isotopique de l'horizon Sol 2.

Pour montrer l'effet de la profondeur de prélèvement, nous avons considéré un écosystème virtuel recevant 20 g ha^{-1} an^{-1} de Sr par dépôt atmosphérique et altération. Comme précédemment, chaque horizon de sol minéral (Sol 2, Sol 3, Sol 4) reçoit un flux égal de Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) libéré par altération (flux total / 3 horizons). L'immobilisation et la chute de litières sont fixées à 10 g ha^{-1} an^{-1}. Nous avons fait varier les proportions de Sr prélevées en fonction de la profondeur suivant cinq distributions théoriques. La Figure 4.5 montre des variations considérables des signatures isotopiques des arbres par rapport à celle des horizons de sol et confirme l'intérêt de mesures isotopiques pour déterminer la profondeur moyenne du prélèvement minéral de Sr.

4.2.4 Effet d'une perte par drainage des cations échangeables des sols

Pour montrer l'effet d'une acidification du sol par drainage, nous avons considéré un écosystème virtuel recevant 20 g ha^{-1} an^{-1} de Sr par dépôt atmosphérique et altération. Chaque horizon de sol minéral (Sol 2, Sol 3, Sol 4) reçoit un flux égal de Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) libéré par altération (flux total / 3 horizons). L'immobilisation et la chute de litières sont respectivement fixées à 10 et 20 g ha^{-1} an^{-1}. A t = 0, la proportion de drainage allouée à partir de chaque horizon est de 4% du stock de Sr, ceux-ci variant entre 750 et 800 g ha^{-1}. Entre 0 et 50 ans, cette proportion est progressivement et linéairement augmentée jusqu'à atteindre le double de la proportion initiale, soit 8%. La signature de l'arbre et des horizons de sol (surtout en profondeur) diminue parallèlement à une baisse rapide des stocks de Sr

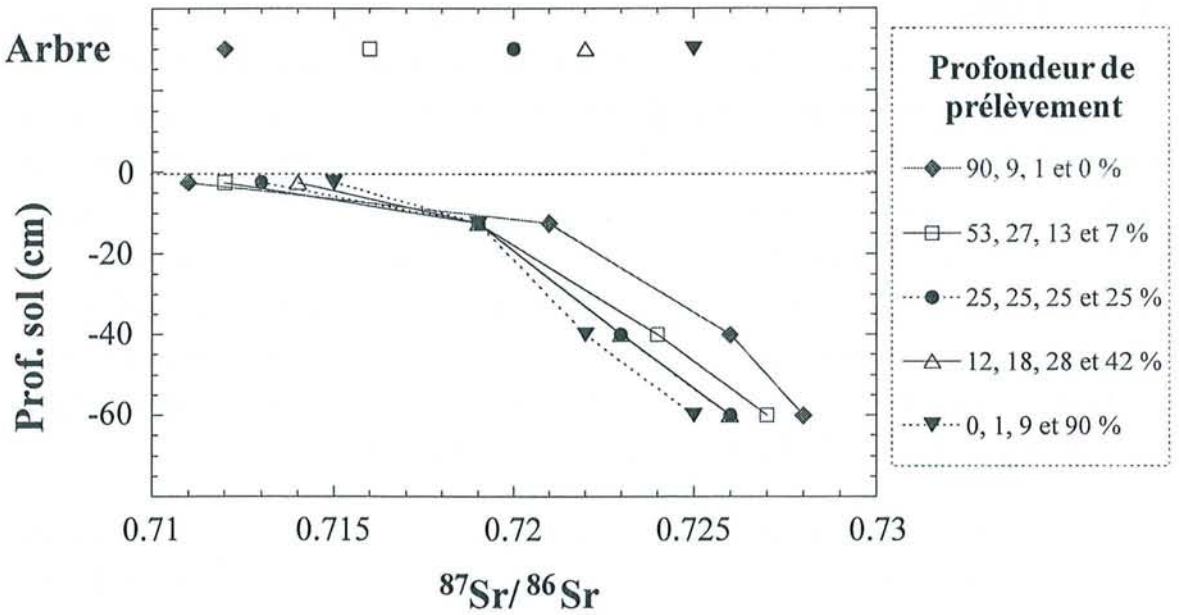


Figure 4.5. Rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de cinq arbres et des sols sous ces arbres après 100 ans de simulation. Tous immobilisent dans leur tronc et recyclent dans leur litière 10 g ha^{-1} an^{-1} de Sr. Les flux de Sr déposés par la pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71) et libérés par altération ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) sont chacun de 20 g ha^{-1} an^{-1}. La proportion de Sr prélèvé (respectivement à partir des horizons de sol 1, sol 2, sol 3 et sol 4), spécifique pour chaque arbre, est indiquée dans la légende.

échangeable (Figure 4.6). L'horizon de surface est celui dont le stock de Sr baisse le plus vite et se stabilise le plus rapidement (avant 100 ans), tandis que sa signature isotopique varie peu. La baisse de la signature isotopique des horizons profonds résulte du drainage progressif de Sr à bas rapport isotopique de l'horizon de surface jusqu'aux horizons profonds. La signature de l'arbre et des horizons de sol réaugmente ensuite pour atteindre celle observée à t = 0, lorsque le flux de Sr drainé devient identique au flux initial.

4.3 Application aux différents écosystèmes

4.3.1 Forêt tropicale humide

Les sols des forêts tropicales humides sont très anciens. Seuls les minéraux primaires les moins altérables subsistent. Les minéraux secondaires argileux sont très peu altérables et leur capacité d'échange est faible. Sauf exception, la pollution atmosphérique est très faible mais l'importance de la pluviométrie et la proximité de l'océan amène un dépôt non négligeable de cations alcalino-terreux, en particulier de Sr. La productivité végétale est forte et, les bois n'étant généralement pas exploités, elle alimente intégralement les sols en matière organique. Le flux de Sr déposé annuellement par les litières est 10 à 25 fois plus élevé que celui déposé par les pluies. Les températures et la pluviométrie élevées favorisent la décomposition dans l'année des litières. Leur contenu en éléments minéraux est immédiatement rendu disponible aux racines. Les sols sont pauvres en matière organique de sorte que leur capacité de stockage de cations alcalino-terreux est faible. Dans les horizons minéraux, l'altération est essentiellement géochimique et porte sur des matériaux très appauvris. L'augmentation rapide des signatures isotopiques du Sr avec la profondeur montre cependant que le flux de Sr libéré par altération n'est pas négligeable par rapport au dépôt atmosphérique. Par contre, les très faibles teneurs en Ca du matériau suggèrent que le flux de Ca libéré par altération est petit par rapport à celui déposé. La similitude des signatures isotopiques des arbres et des horizons de surface des sols démontre que l'essentiel du prélèvement racinaire s'effectue dans le premier décimètre de sol quels que soient le type de sol et la profondeur d'enracinement. Le recyclage de cations alcalino-terreux à partir des horizons profonds est extrêmement faible de sorte qu'une proportion importante des cations alcalino-terreux déposés par les pluies et libérés par altération sont drainés hors du profil. Ces écosystèmes forestiers multispécifiques et complexes, fonctionnent donc grâce à un cycle rapide des éléments nutritifs en surface du sol et à une contribution importante des dépôts atmosphériques.

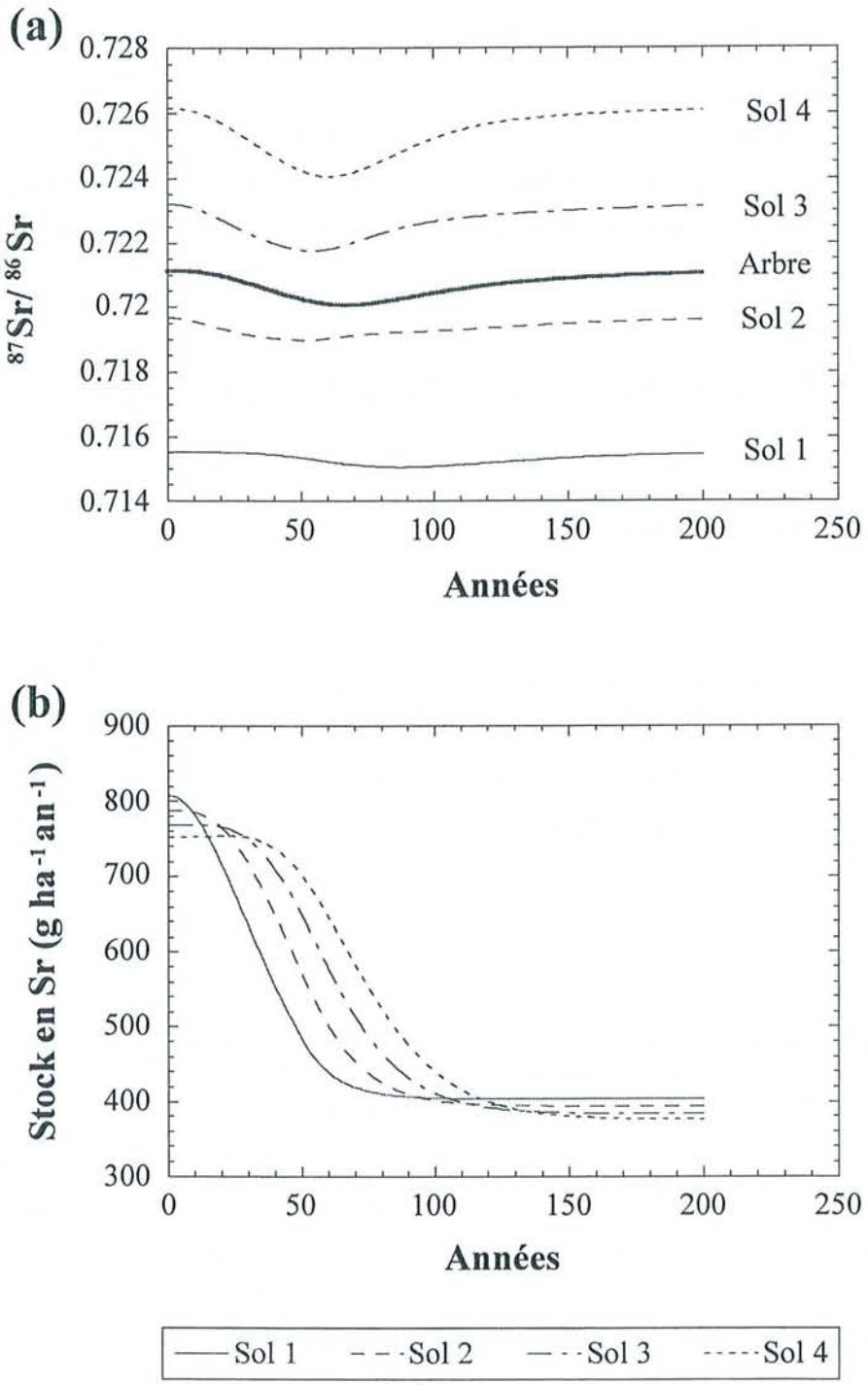


Figure 4.6. (a) Evolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ d'un arbre et des différents horizons du sol sous cet arbre au cours de 200 ans de simulation, lorsque la proportion de drainage à partir de chaque horizon est progressivement augmentée afin d'être le double à t = 50 ans de ce qu'elle était à t = 0. (b) Evolution parallèle du stock de Sr échangeable du sol. L'arbre immobilise dans son tronc et recycle dans sa litière respectivement 10 g et 20 g ha^{-1} an^{-1} de Sr. Les flux de Sr déposés par la pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71) et libérés par altération ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.74) sont chacun de 20 g ha^{-1} an^{-1}.

4.3.2 Forêt résineuse boréale

Les sols des forêts boréales sont très jeunes. Leur formation a débuté après la dernière période glacière qui avait mis à nu la plupart des roches émergées ou accumulé des moraines glaciaires dérivées de ces roches. Les minéraux primaires sont abondants dans les sols tandis que les minéraux argileux sont peu représentés. A l'écart des grands centres industriels, la pollution atmosphérique acide est très faible. Comme le paysage est couvert de neige la majeure partie de l'année, l'entraînement de poussières et le dépôt de cations alcalins et alcalino-terreux, comme le Sr, est très réduit. La productivité végétale est faible et une proportion variable est restituée en surface. Le flux de Sr restitué dans les litières est entre 3 (pin) et 25 fois (épicéa) supérieur à celui déposé par les pluies. Les températures très basses ralentissent l'activité des micro-organismes et de la faune du sol, ce qui provoque une accumulation importante de matière organique à leur surface. Cette matière organique possède une forte capacité d'échange ce qui lui permet d'accumuler un stock important de cations alcalins et alcalino-terreux. La décomposition lente de la matière organique ainsi que les micro-organismes qui lui sont associés produisent en quantité des acides organiques complexants. La nitrification est inhibée par l'acidité des sols et la pauvreté en azote de la matière organique. Dans les horizons eluviaux, l'acidité est essentiellement biochimique, liée au type d'humus (mor) dominant et à l'action des racines. Même à partir d'une roche mère relativement riche en minéraux altérables, le processus de complexolyse aboutit à la formation d'un horizon E où les minéraux primaires sont dissous et d'un horizon Bhs d'accumulation de complexes organiques et minéraux (Fe et Al). La précipitation de ces complexes dans l'horizon Bs entraîne une remontée du pH telle que l'acide carbonique devient l'agent acidifiant dominant. Sur l'ensemble du profil, l'altération minérale alimente la végétation et compense le drainage. En raison du très faible dépôt atmosphérique de Sr, les gradients isotopiques dans les sols en fonction de la profondeur sont peu marqués. Comme la différenciation chimique et minéralogique des horizons est forte, les variations isotopiques en fonction de la profondeur ne sont pas monotones car elles sont plus fortement influencées par la signature isotopique propre de l'horizon que par le drainage de Sr à partir de l'horizon sus-jacent. Par le jeu de fortes variations interspécifiques de composition des litières, des quantités variables de Sr, plus radiogénique que la pluie car marqué par l'altération, sont restituées en surface et influencent l'ensemble des profils. Par ce premier mécanisme, les signatures isotopiques du Sr biodisponible des sols se différencient sous le pin et l'épicéa. L'observation de rapports isotopiques particulièrement élevés dans les racines d'épicéa de l'horizon eluvial suggère une altération rhizosphérique plus forte de minéraux radiogéniques par les racines de cette espèce. Cette altération propre à l'espèce tend aussi à écarter les signatures isotopiques des sols sous les deux espèces. La comparaison des signatures isotopiques en oxygène et strontium des arbres et des sols sous chaque espèce

confirme que le pin prélève l'eau et les éléments minéraux plus profondément que l'épicéa sur podzol. Dans ces forêts boréales, l'arbre apparaît donc comme un agent majeur de redistribution des éléments minéraux et de l'acidité, et de la différentiation des profils.

4.3.3 Plantation résineuse sous climat tempéré

Les plantations résineuses des Vosges ont été majoritairement effectuées sur des sols très acides. L'acidité des sols est généralement corrélée à la pauvreté de la roche mère en Ca et Mg, et à de fortes précipitations. Depuis le début du siècle, les émissions de polluants d'origine industrielle et agricole ont entraîné des dépôts atmosphériques importants d'acidité, d'azote et de cations alcalins et alcalino-terreux, d'autant plus élevés sur ces plantations résineuses qu'elles interceptent plus fortement les polluants que les forêts de feuillus (Augusto, 2000). Ces plantations sont productives. En raison des faibles teneurs foliaires en Ca et Mg, le flux de ces éléments restitué annuellement par les litières est proche de celui déposé. Le dépôt atmosphérique de Sr est environ le double de celui restitué par les litières. L'accumulation de matière organique à la surface du sol est faible. La minéralisation et la nitrification de l'azote des litières et des dépôts s'accompagnent d'un drainage de nitrate, et entraînent une acidification accrue des sols. Sur l'ensemble du profil, l'altération minérale ne compense pas le drainage. En raison des forts dépôts atmosphériques de Sr, et comparativement de faibles flux restitués par les litières, l'augmentation des rapports isotopiques des horizons de surface aux horizons profonds est forte. On observe une relation entre le statut social des arbres et leur rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, ce qui suggère que l'alimentation minérale des arbres dominants s'effectue plus profondément dans les sols que celle des dominés. La baisse continue des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des arbres depuis les années 1950 indique une diminution importante des stocks d'éléments échangeables des sols, confirmée par des mesures récentes. Cette acidification sur le long terme parait responsable des carences minérales des peuplements d'épicéa sur sol pauvre et pourrait être la cause de leur sensibilité accrue à la sécheresse.

5. Conclusions générales

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les isotopes du Sr pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical.

En Guyane, nous avons observé que la signature isotopique des arbres était indépendante de leur profondeur d'enracinement, et montré que l'essentiel de l'alimentation minérale de la forêt tropicale avait lieu dans les horizons les plus superficiels.

Au Nord de la Suède, nous avons observé de fortes différences isotopiques entre deux espèces forestières croissant en mélange pied à pied et montré que ces différences isotopiques interspécifiques reflétaient d'une part, un prélèvement et un recyclage biologique du Sr beaucoup plus fort par l'épicéa, et d'autre part une altération rhizosphérique plus forte par les racines de cette espèce. Les mesures ont par ailleurs confirmé un prélèvement minéral et hydrique plus profond par le pin.

Dans une plantation d'épicéas des Vosges, nous avons observé une baisse du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes entre 1952 et 1994, et montré que cette baisse pouvait être simulée par un drainage accru des éléments échangeables des sols. Cette acidification sur le long terme parait être responsable des carences et du dépérissement forestier des années 1980 et pourrait être la cause d'une sensibilité accrue des peuplements à la sécheresse.

La combinaison de mesures isotopiques et de simulations des variations isotopiques du Sr dans les écosystèmes forestiers fournit donc un outil puissant d'interprétation des dynamiques d'éléments nutritifs et donc des mécanismes qui régissent à la fois l'acidité et la fertilité de leurs sols. En effet, le stock d'éléments échangeables, comme la signature isotopique d'un horizon, dépend des flux entrant et sortant de cet horizon. Parmi ceux-ci, les flux d'éléments libérés par altération des minéraux et prélevés par la végétation ne sont pas quantifiables par des mesures de bilans traditionnels. Les mesures isotopiques fournissent alors une équation supplémentaire. Les limites de cet outil sont liées à notre capacité à mesurer précisément les relations entre le Sr et les éléments qui nous intéressent au cours des processus - altération, prélèvement - que nous cherchons à quantifier. En effet, le Sr n'a pas d'utilité particulière dans l'écosystème, de sorte que la mesure d'un flux de Sr n'a d'intérêt que parce qu'elle renseigne sur le flux d'un autre élément minéral. Nous avons vu dans quelle mesure le Sr pouvait être utilisé comme un traceur du Ca dans l'écosystème. Il serait très imprudent d'appliquer les résultats acquis sur le Sr à des ions de structure différente et qui

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

jouent dans l'écosystème des fonctions sans rapport avec celles que joue le Ca. Pour interpréter les dynamiques de l'ensemble des éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers, d'autres traceurs chimiques ou isotopiques doivent être associés. Cette thématique de recherche, soutenue par de nouveaux outils analytiques, est susceptible de faire évoluer très rapidement nos connaissances dans ce domaine.

6. Références bibliographiques

Åberg G (1995) The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. Water Air Soil Pollut. 79 : 309-322.

Åberg G, Jacks G & Hamilton PJ (1989) Weathering rates and $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratios: an isotopic approach. J. Hydrol. 109 : 65-78.

Åberg G, Jacks G, Wickman T & Hamilton PJ (1990) Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. Catena 17 : 1-11.

Åberg G, Wickman T & Mutvei H (1995) Strontium isotope ratios in mussel shells as an indicators of acidification. Ambio 24, 5 : 265-268.

Albrektson A & Lundmark T (1991) Vegetationens storlek och omsättning inom en barrskog i norra Sverige, samt näring i vegetation och mark och dess omsättning i samband med växandet. Institutionen för skogsskötsel arbetsrapporter NR 52. Sveriges Lantbruksuniveritet. Umeå.

Albrektson A (1988) Needle litterfall in stands of Pinus sylvestris in Sweden in relation to site quality, stand age, and latitude. Scand. J. For. Res. 3 : 333-348.

Atteia O (1992) Role du sol dans le transfert des éléments traces en solution. Application à l'étude de quelques écosystèmes d'altitude. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 251 p.

Augusto L, Ranger J, Binkley D (2000) Impact of some species of European temperate forests on soil fertility. Soumis à For. Ecol. Manage.

Badeau V, Dambrine E & Walter C (1999) Propriétés des sols forestiers francais : Résultats du premier inventaire systématique. Etud. Gest. Sols 6, 3 : 165-180.

Baes AU and Bloom PR (1988) Exchange of alkaline earth cations in soil organic matter. Soil Sci. 146 : 6-14.

Bailey S W, Hornbeck J W, Driscoll C T and Gaudette H E 1996 Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. Water Resour. Res. 32 : 707-719.

Bain D C & Bacon J R (1994) Sr isotopes as indicators of mineral weathering in catchment. Catena 22 : 201-214.

Bert D, Leavitt W & Dupouey J L (1997) Variations of wood d13C and water-use efficiency of Abies alba during the last century. Ecology 78, 5 : 1588-1596.

Billet MF, Fitzpatrick EA & Cresser (1988) Long term changes in the acidity of forest soils in N-E Scotland. Soil Use Manage. 4, 3 : 102-107.

Birck J L & Allegre C J (1978) Chronology and chemical history of basaltic achondrites parent body, studied by 87Rb-87Sr method. Earth. Planet. Sci. Lett. 39 : 37-51.

Biron P (1994) Bilans hydriques stationels en forêt de moyenne montagne tempérée - Bassin versant du Strengbach à Aubure (Hautes-Vosges). Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 310 p.

Bishop K & Dambrine E (1995) Localization of tree water uptake in Scots pine and Norway spruce with hydrological tracers. Can. J. For. Res. 25 : 286-297.

Blum JD, Erel Y & Brown K (1994) $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of Sierra Nevada stream waters; Implications for relative mineral weathering rates. Geochim. Cosmochim. Acta 58 : 5019-5025.

Blum JD, Taliaferro EH, Weisse MT & Holmes RT (2000) Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between trophic levels in two forested ecosystems in the northeastern. Biogeochem. 49 : 87-101.

Bohn HL, Mc Neal BL & O'Connor GA (1979) Soil Chemistry. Wiley, New York. 329 p.

Bondietti EA, Baes III CF & Mc Laughlin SB (1989) Radial trends in cation ratios in tree rings as indicators of the impact of atmospheric deposition on forests. Can. J. For. Res. 19 : 586-594.

Bonneau M (1994) The weathering project in the Strengbach catchment (Vosges, France). INRA Nancy, Intermediate repport of the contract CEE-STEP ENCORE (CT 90.0113-MNLA), 5 p.

Bornand M (1978) Altération des minéraux fluvio-glaciaires, genèse et évolution des sols sur terrasses quaternaires dans la moyenne vallée du Rhône. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 329 p.

Boudot JP, Becquer T, Merlet D, Rouiller J, Ranger J, Dambrine E & Mohamed DA (1995) Potential role of aluminium toxicity in nutrient deficiencies as related to forest decline: An assessment of soil solution data from the Vosges Mountains. *In:* Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Landmann G & Bonneau M (eds). Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 270-285.

Boye M (1963) La géologie des plaines basses entre Organabo et le Maroni (Guyane française). Paris. Impr. Nat. Mémoires pour servir à l'explication de la carte géologique détaillée de la France. Département de la Guyane française.

Bullen T, White A, Blum A, Harden J and Schulz M (1997) Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. Geochim. Cosmochim. Acta 61 : 291-306.

Canadell J, Jackson RB, Ehleringer JR, Mooney HA, Sala OE & Schulze ED (1996) Maximum rooting depth of vegetation types at the global scale. Oecologia 108 : 583-595.

Capo RC, Stewart BW & Chadwick OA (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. Geoderma 82 : 197-225.

Dahire M (1988) Granites et leucogranites peralumineux du Brézouard et du Bilstein (Vosges moyennes) : caractères pétrographiques, géochimiques et minéralogiques. Thèse, Université de Nancy I, 158 p.

Dambrine E, Granier A & Lévy G (1995b) Water regime and magnesium deficiency: Manipulative experiments in young Norway Spruce stands. *In:* Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Landmann G & Bonneau M (eds). Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 286-299.

Dambrine E, Loubet M, Vega JA & Lissarague A (1997) Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. Plant Soil 192 : 129-132.

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, Ranger J, Pollier B, Bonneau M, Granier A, Carisey P, Lu P, Probst A, Viville D, Biron P, Garbaye J & Devevre O (1991) Influence of various stresses on Ca and Mg nutrition of a spruce stand developped on acidic soil. *In*: Responses of forest ecosystems to environmental changes. Teller P, Mathy P & Jeffers JNR (eds). Elsevier Applied Science, London & New York : 465-472.

Dambrine E, Sverdrup H & Warfvinge P (1995a) Atmospheric deposition, forest managment and soil nutrient availability: A modelling exercice. *In*: Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Landmann G & Bonneau M (eds). Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 259-269.

De Kreij C, Janse J, Van Goor BJ & Van Doesburg JDJ (1992) The incidence of calcium oxalate crystals in fruit walls of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.) as affected by humidity, phosphate and calcium supply. J. Hort. Sci. 67, 1 : 45-50.

Devêvre O, Garbaye J, Le Tacon F, Perrin R & Estivalet D (1995) Role of rhizosphere microfungi in the decline of Norway Spruce in acidic soils. *In*: Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Landmann G & Bonneau M (eds). Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 331-352.

Dupouey JL, Leavitt S, Choisnel E & Jourdain S (1993) Modelling carbon isotope fractionation in tree rings based on effective evapotranspiration and soil water status. Plant Cell and Environ. 16 : 939-947.

El Gh'Mari A (1995) Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France) : mécanismes, bilans et modélisations. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 199 p.

Elias RW, Hirao Y & Patterson CC (1982) The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric inputs of industrial lead. Geochim. Cosmochim. Acta 46 : 2561-2580.

Epstein S & Mayeda T (1953) Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta 4 : 213-224.

Falkengren-Grerup U & Herksson H (1990) Changes in soil, vegetation and forest yield between 1947 and 1988 in beech and oak sites of southern Sweden. For. Ecol. Manage. 38 : 37-53.

Farquhar GD, Ehleringer JR & Hubick KT (1989) Carbon isotope discrimination and photosynthesis. Annu. Rev. Plant Physiol., Plant Mol. Biol. 40 : 503-537.

Faure G (1986) Principles of isotopes Geology, 2nd edition. Wiley J.. New-York : 589 p.

Ferry B, Atger C, Bereau M, Bonal D, Domenach AM, Fehri A, Garbaye J, Guehl JM & Roggy JC (2000) Stratégies d'acquisition et d'utilisation des ressources hydriques et

minérales dans différents types de sol. Rapport d'étude au Ministère de l'Environnement, programme SOFT.

Fichter J (1997) Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par altération des minéraux des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges). Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I. 284 p.

Fichter J, Dambrine E , Turpault MP & Ranger J (1997) Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). Water Air Soil Pollut. 104 : 124-148.

Fichter J, Turpault MP, Dambrine E & Ranger J (1998) Mineral evolution in acid forest soils of the Strengbach catchment. Geoderma 82 : 315-340.

Fink S (1991) The micromorphological distribution of bound calcium in needles of Norway spruce [Picea abies (L.) Karst.]. New Phytol. 119 : 33-40.

Franceschi VR & Schueren AM (1986) Incorporation of strontium into Plant Calcium Oxalate Crystals. Protoplasma 130 : 199-205.

Franceschi VR (1987) Oxalic acid metabolism and calcium oxalate formation in Lemna minor L. Plant, Cell Environ. 10 : 397-406.

Goldich S (1938) A study in rock weathering. J. Geol. 46 : 17-58.

Gosz JR & Moore DI (1989) Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico. Biogeochemistry 8 : 2, 115-134.

Grandval A (1993) Mise en évidence d'une structure spatiale du système de décomposition en relation avec la qualité de la litière en forêt guyanaise. DEA, Université Pierre et Marie Currie, Paris VI. 35 p.

Graustein WC & Armstrong RL (1983) The Use of Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds. Science 219 : 289-292.

Graustein WC (1989) $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios measure the source and flow of Sr in terrestrial ecosystems. *In* Stable Isotopes in Ecological Research. P Rundel, J Ehleringer & K Nagy (eds.). Springer Verlag, New York : 491-512.

Grip H & Bishop KH (1990) Chemical dynamics of an acid stream rich in dissolved organics. In: The Surface Acidification Programme. Mason BJ (ed.). Cambridge Univ. Press, (UK) : 75-84.

Gruau G, Martin H, Leveque B & Capdevila R (1985) Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of lower proterozoic granite-greenstone terrains in French Guyana, South America. Precambrian Res. 30 : 63-80.

Guehl JM (1984) Dynamique de l'eau dans le sol en forêt tropicale humide guyanaise. Influence de la couverture pédologique. Ann. Sci. for. 41 : 195-236.

Guérold F, Vein D, Jacquemin G & Moreteau JC (1993) Impacte de l'acidification des ruisseaux vosgiens sur la biodiversité de la macrofaune benthique. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris, série III, 316 : 1388-1392.

Hallbäcken L & Tamm CO (1986) Changes in soil acidity from 1927 to 1982-84 in a forest area of South-West Sweden. Scand. J. For. Res. 1 : 219-232.

Hornung M, Roda F & Langan SJ (1990) A review of small catchment studies in Western Europe producing hydrochemical budgets. Air Pollution Research Report 28, EEC Brussels (BE).

Horwitz EP, Chiarizia R & Dietz ML (1992) A novel Strontium-selective extraction chromatographic resin. Solv. Extr. Ion Exch. 10 : 313-336.

Jacks G, Åberg G & Hamilton JP (1989) Calcium budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes. Nordic Hydrol. 20 : 85-96.

Johnson AH, Andersen SB & Siccama TG (1994) Acid rain and soils of the Adirondacks. I. Changes in pH and available calcium, 1930-1984. Can. J. For. Res. 24 : 39-45.

Johnson DW, Cresser MS, Nilsson SI, Turner J, Ulrich B, Binkley D & Cole DW (1991) Soil changes in forest ecosystems: evidence for and probable causes. *In* Acid Deposition. Its nature and impacts. FT Last and R Walting (eds). Proc. Royal Soc. Edinburg 97B : 81- 116.

Jongmans AG, Van Breemen N, Lundström U, Van Hees PAW, Finlay RD, Srinivasan M, Unestam T, Giesler R, Melkerud PA & Olsson M (1997) Rock-eating fungi. Nature 389.

Jordan CF (1982) The nutrient balance of an Amazonien rain forest. Ecology 63 : 647-654.

Landmann G & Bonneau M eds (1995) Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains, Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 461 p.

Le Goaster S, Dambrine E & Ranger J (1991) Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'épicéa sur sol pauvre. I- Evolution de la biomasse et dynamique d'incorporation d'éléments minéraux. Acta Œcol. 12 : 771-789.

Le Tacon F & Millier C (1970) La nutrition minérale de l'épicéa commun en sols carbonatés et en sols décarbonatés. Essai sur le comportement du calcaire et du manganèse. Ann. Sci. For. 27 : 63-88.

Lefèvre Y (1988) Les sols du bassin d'Aubure (Haut Rhin) : Caractérisation et facteur de répartition. Ann. Sci. For. 45, 4 : 417-422.

Lembrechts JF, Van Ginkel JH and Desmet GM (1990) Comparative study on the uptake of strontium-85 from nutrient solutions and potted soils by lettuce. Plant Soil 125 : 63-69.

Lesack LFW & Melack JM (1996) Mass balance of major solutes in a rainforest catchment in the Central Amazon: Implication for nutrient budgets in tropical rainforests. Biogeochemistry 32 : 115-142.

Madé B (1991) Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse de Doctorat, Université L. Pasteur, Strasbourg. 308 p.

Marschner (1995) Mineral nutrition of higher plants. Second Edition. Academic Press, London. 889 p.

Mathieu R & Bariac T (1996) Anisotopic study (^{2}H and ^{18}O) of water movements in clayey soils under a semiarid climate. Water Resources Res. 32 : 779-789.

Matsumoto H (1991) Biochemical mecanism of the toxicity of aluminium and the sequestration of aluminium in plant cells. *In*. Plant and soil interactions at low pH. R.J. Wright *et al*. Kluwer Acad. Publ. : 825-838.

Memon AR, Kuboi T, Fujii K, Ito S and Yatazawa M (1983) Taxonomic character of plant species in absorbing and accumulating alkali and alkaline earth metals grown in temperate forest of Japan. Plant Soil 70 : 367-389.

Menzel RG and Heald WR (1955) Distribution of potassium, rubidium, cesium, calcium and strontium within plants grown in nutrient solutions. Soil Sci. 80 : 287-293.

Miller EK, Blum JD & Friedland AJ (1993) Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. Nature 362 : 438-441.

Momoshima N, Eto I, Kofuji H, Takashima Y, Koike M, Imaizumi Y.& Harada T (1995) Distribution and chemical characteristics of cations in annual rings of Japanese cedar. J. Environ. Qual. 24, 6 : 1141-1149.

Négrel P & Lachassagne P (2000) Geochemistry of the Maroni River (French Guyana) during low water stage: Implications for water rock interaction and groundwater characteristics. J. Hydrol. : Submitted.

Négrel P, Allègre CJ, Dupré B & Lewin E (1993) Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. Earth Planetary Sci. Lett. 120 : 59-76.

Nepstad DC, De Carvalho CR, Davidson EA, Jipp PH, Lefebvre PA, Negreiros GH, Da Silva ED, Stone TA, Trumbore SE & Vieira S (1994) The role of deep roots in the hydrological and carbon cycles of Amazonian forests and pastures. Nature 372 : 666-669.

Pedro G & Scherer S (1974) Essai d'interprétation géochimique de la carte pédologique de France (échelle 1/1000000). Ann. Agron. 25 : 25-48.

Pedro G (1994) Les minéraux argileux. In: Pédologie, tome II, Constituants et propriétés du sol. Bonneau M & Souchier B (eds). 2nd ed. Masson, Paris. 47-64.

Pireyre N (1960) Contribution à l'étude morphologique, histologique et physiologique des cystolithes. Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Plamboeck AH, Grip H & Nygren U (1999) A hydrological tracer study of water uptake depth in a Scots pine forest under two different water regimes. Oecologia 119 : 452-460.

Prévosto B (1988) Flux des éléments minéraux dans un écosystème forestier dépérissant. Impact de la pollution atmosphérique acide. Mémoire de 3e année E.N.I.T.E.F. 75 p.

Probst A, Dambrine E, Viville D & 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). J. Hydrol. 116 : 101- 124.

Probst A, Fritz B & Viville D (1995) Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France). Water Air Soil Pollut. 79 : 39-59.

Probst A, Massabuau JC, Probst JL & Fritz B (1990b) Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides. Rôle de la végétation et du subsrtatum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. C.r. Acad. Sci. Paris 311, II : 405-411.

Puig H & Delobelle JP (1988) Litter production, necromass and mineral content of litter in a lowland rain forest of French Guiana. Rev. Ecol. : La Terre et la Vie 43 : 3-22.

Reuss JO & Johnson DW (1986) Acid deposition and the acidification of soils and water. Ecological Studies 59, Springer, New York. 119 p.

Roberts TM, Skeffington RA & Blank LW (1989) Causes of type 1 spruce decline in Europe. Forestry 62 : 179-222.

Roggy JC, Prévost MF, Gourbiere F, Casabianca H, Garbaye J & Domenach AM (1999) Leaf natural ^{15}N abundance and total N content as potential indicators of plant N nutrition in a rain forest of French Guiana with emphasis on legumes and pioneer species. Oecologia 120 : 171-182.

Russel RS and Squire HM (1958) The absorption and distribution of strontium in plants. J. Exp. Bot. 9 : 262-276.

Sabatier D, Grimaldi M, Prévost MF, Guillaume J, Godron M, Dosso M & Curmi P (1997) The influence of soil cover organization on the floristic and structural heterogeneity of a Guianan rain forest. Plant Ecol. 131 : 81-108.

Sanchez-Alonso F & Lachia M (1988) Oxalate Salts in the Leaves of plum (Prunus salicina L.) and cherry (P. avium L.). New Phytol. 108 : 505-508.

Stark NM & Jordan CF (1978) Nutrient retention by the root mat of an amazonian rain forest. Ecology 59 : 434-437.

Stober C, George E & Persson H (2000) Root growth and response to nitrogen. *In* Carbon and nitrogen cycling in European Ecosystems. Ed. E D Schulze. Springer, Heidelderg.

Stray (1992) Improved HPLC method for the separation of Rb and Sr in connection with Rb-Sr dating. Chemical Geology 102 : 129-135.

Sverdrup H & Warfvinge P (1988) Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. Water Air Soil Pollut. 38 : 387- 408.

Taylor AS, Blum JD, Lasaga AC & MacInnis IN (2000) Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 7 : 1191-1208.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Thimonier A (1994) Changements de la végétation et des sols en forêt tempérée Européenne au cours de la période 1970-1990. Rôle possible des apports atmosphériques. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay. 177 p.

Turpault MP (1995) Identification of soil solid phases in the Strengbach catchment. M Hornung (ed). ENCORE Project Report, EEC Brussels. 5.2 : 24-29

Ugolini FC (1996) In Role of exchange processes in controlling ion transport in forest soils and catchments. Commission of the European communities REPETISC. Progress Report. 193 p.

Ugolini FC, Corti G, Agnelli A & Piccardi F (1996) Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soil. Soil Sci. 161, 8 : 521-542.

Ulrich B (1989) Effects of acidic precipitation on forest ecosystems in Europe. In: Acidic precipitation. Volume 2: Biological and ecological effects. DC Adriano, AH Johnson (eds). Springer, New York : 189-272.

Ulrich E, Lanier M & Combes D (1998) Dépôts atmosphériques, concentrations dans les brouillards et dans les solutions du sol (sous réseau Cataenat). Rapport scientifique sur les années 1993 à 1996. Renecofor.

Van Breemen N, Lundström US and Jongmans AG (2000) Do plants drive podzolisation via rock-eating mycorrhizal fungi? Geoderma 94 : 163-171.

Van Breemen N, Mulder J & Driscoll CT (1983) Acidification and alcalinization of soils. Plant Soil 75 : 283-308.

Veillon L (1990) Sols ferrallitiques et podzols en Guyane septentrionale. Relations entre systèmes de transformation pédologiques et évolution historique d'un milieu tropical humide et forestier. Thèse, Univ. Paris VI, ORSTOM.

Veresoglou DS, Barbayiannis N, Matsi T, Anagnostopoulos C & Zalidis GC (1996) Shoot Sr concentrations in relation to shoot Ca concentrations and to soil properties. Plant Soil 178 : 95-100.

White AF, Blum AE, Bullen TD, Peterson ML, Shultz MS & Harden JW (1992) A three million year weathering record for a soil chronosequence developed in granitic alluvium, Merced, California, USA. *In* Water-Rock Interaction. Kharaka YK & Maest AS (eds). Balkema : 607-610.

Wickman T & Jacks G (1992) Strontium isotopes in weathering budgeting. *In*: Kharaka, YK & Maest AS (eds), Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam : 611-614.

Wickman T & Jacks G (1993) Base cation nutrition for pine stands on lithic soils near Stockholm, Sweden. Appl. Geochem. Suppl. 2 : 199-202.

Wickman T (1996) Weathering Assessment and nutrient availability in Coniferous Forests. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.

Wiesberg (1974) Die 13C-Abnahme in Holz von Baumjahr esringen, eine Untersuchung zur anthropogenen Beeinflussung des CO2-Haushaltes der Atmosphere. Dissertation RWTH Aachen : 1-121.

Wright RJ (1989) Soil aluminium toxicity and plant growth. Comm Soil Sci. Plant Anal. 20 : 1479-1497.

Wyttenbach A, Schleppi P, Tobler L, Bajo S & Bucher J (1995) Concentration of nutritional and trace elements in needles of Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) as functions of the needle age class. Plant Soil 168, 169 : 305-312.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Deuxième partie

Article 1

A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems

Poszwa Anne, Dambrine Etienne, Pollier Benoît & Atteia Olivier.

(Accepté à Plant and Soil)

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems

Key words: calcium, strontium, *Picea abies* L., Karst, *Fagus sylvatica* L., *Acer pseudoplatanus* L..

Abstract:

In favourable conditions, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope ratio of the Sr delivered by rain and soil mineral weathering differ. Assuming that Ca and Sr behave similarly in forest ecosystems, several authors have used the $^{87}Sr/^{86}Sr$ variation in forest compartments to calculate the contribution of rain and mineral weathering to Ca fluxes and pools. However there are a number of experimental reports showing that Ca and Sr may behave differently in the soil and in the plant. We have tested this Ca-Sr analogy in the field by measuring the variation of Sr and Ca concentrations, fluxes and pools in spruce, beech and maple stands on granite, sandstone and limestone.

Results show that (1) variations of Ca and Sr concentrations are generally correlated at each level of the ecosystems. (2) In spruce on acid soils, a preferential uptake of Ca over Sr occurs (Aubure spruce Sr/Ca = 0.8×10^{-3}; soil exchangeable Sr/Ca between 2 and 6×10^{-3}). On calcareous soils, a preferential uptake of Sr over Ca by spruce may occur. (3) In spruce and beech on acid and calcareous soils, a preferential translocation of Ca over Sr from roots to leaves occurs [(Sr/Ca) in leaves was between 10 and 90% of that in roots]. (4) The biological cycling of Ca and Sr leads to an enrichment of the upper soil layers in Ca and Sr. Compared to Sr, Ca accumulates in the upper layer of acid soils because Ca cycling through litterfall is favoured over Sr cycling, and possibly because of the selectivity of acid organic exchangers for Ca.

Introduction

Calcium (Ca) is a major element and is essential for plants. Amounts of Ca in plants fluctuate between 5 and 50 mg g^{-1} of the dry weight according to species, organ and stage of development. Calcium accumulates in old plant parts (Asta, 1992; Marschner, 1986; Mostafa and Ulrich, 1976).

In most forest ecosystems, the strontium (Sr) and Ca absorbed by trees originate from two primary sources: atmospheric inputs and weathering of primary soil minerals. In favourable conditions, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of atmospheric deposition and weathering differ enough to measure the contribution of each source to plant, soil exchangeable and streamwater Sr (Wickman, 1996). The chemical structures of strontium (Sr) and calcium (Ca) are similar. The ionic and hydrated radii of Ca, 0.099 nm and 0.6 nm respectively, are close to those of Sr, 0.113 nm and 0.5 nm respectively (Faure, 1986). Assuming that Ca and Sr behave similarly, the results obtained for Sr have been applied to Ca (Åberg, 1995). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ variation with soil depth of

root available Sr has been used to study the contribution of specific soil horizons to Ca uptake (Dambrine et al., 1997; Wickman and Jacks, 1992). Using the same assumption, relative contributions of the Ca deposited in rain and released by weathering to forest pools have been calculated (Jacks et al., 1989).

There is a large set of reports suggesting that Ca and Sr may behave differently in the soil-plant system. Sr/Ca exchange isotherms on organic substrates indicate almost no preferential adsorption on carboxylate groups at neutral pH, while a preference for Ca over Sr (Vanselow selectivity coefficient Kv Ca→Sr = 0.3) was obtained at low pH (Baes and Bloom, 1988). Conversely, Sr/Ca ratios were similar or slightly higher (Kv Ca →Sr from 1 to 1.5) in the exchangeable phase than in soil solution extracted from a set of soils by centrifugation (Veresoglou et al., 1996).

Uptake and translocation of Ca and Sr in plants vary according to species, organs (Garten et al., 1977; Guha and Mitchell, 1966; Romney et al., 1960), sites and soil characteristics. Authors have calculated a discrimination ratio (DR) between the Sr/Ca ratio in plants and soils [DR = (Sr/Ca) in plant / exchangeable (Sr/Ca) in soil (Memon et al., 1983)] or soil solutions [DR = (Sr/Ca) in plant / (Sr/Ca) in soil solution (Veresoglou et al., 1996)]. They observed that above ground parts of plants generally accumulate Ca over Sr (DR < 1) in relation to soils and soil solutions, but some species (*Struthiopteris niponica, Agrostis capillaris*) accumulate Sr over Ca (DR up to 3). In lettuce grown in pot experiments, an increase in Ca concentration of soil solution decreased the Sr concentration and Sr/Ca ratio in the plant and the discrimination ratio (Lembrechts et al., 1990). Menzel and Heald (1955) observed that a five-fold increase of the Ca concentration in the nutrient solution did not change the DR for sunflower and cowpea whole plants but increased the DR of the roots. Elias et al. (1982) in *Carex* and Menzel and Heald (1955) in cowpeas and sunflowers have shown that the Sr/Ca ratio decreased from stem to leaf. Russel and Squire (1958) showed that Sr translocation from barley root to leaf decreased when the plant, grown on a Ca poor substrate, contained a low Ca content. In trees, Momoshima and Bondietti (1990) observed that the Sr^{2+}/Ca^{2+} ratio was relatively constant along the trunk of *Picea rubens*. Strontium does not seem to be retranslocated from foliage to other organs (Rediske and Selders, 1953; Russel and Squire, 1958).

These observations suggest that the Sr biological cycle could differ from that of Ca, which might limit the use of Sr as a tracer of Ca. In order to clarify this point, we compared the relationships between Ca and Sr concentrations and fluxes in atmospheric inputs, soils and soil solutions, and tree organs in three forested ecosystems, on acidic and calcareous soils.

Table 1. pH, exchangeable and total Ca and Sr concentrations in the soils of the sites studied.

Horizon depth (m)	pH «water»		Exch Ca mmol(+) kg^{-1}	Exch Sr µmol(+) kg^{-1}	Sr_{Exch}/Ca_{Exch} µmol $mmol^{-1}$	Total Ca g kg^{-1}	Total Sr mg kg^{-1}
Jura: mixed forest of spruce, beech and maple (> 140 years) on calcic cambisol							
0 - 0.03	5.6	mean	317	151	0.6	15.8	64
		range	157 - 429	133 - 175	0.4 - 0.9	-	-
0.03 - 0.2	7	mean	480	213	0.4	21.2	73
		range	447 - 521	193 - 228	0.4 - 0.5	14.5 - 28	-
Lutry: spruce plantation (80 - 100 years) on distric cambisol							
0 - 0.15	3.7	mean	3.4	10.8	3.2	3.5	69
		range	3.4 - 3.4	9.4 - 12.3	2.8 - 3.6	3.5 - 3.5	65 - 73
0.15 - 0.6	4.4	mean	0.1	0.5	5.0	3.7	74
		range	0.1 - 0.1	0.2 - 0.8	4.0 - 6.7	3.7 - 3.7	71 - 77
0.6 - 1.05	4.5	mean	0.1	0.6	5.7	3.6	77
		range	0.1 - 0.1	0.4 - 0.8	4.6 - 7.7	3.5 - 3.7	76 - 78
Aubure S90: spruce plantation (90 years) on distric cambisol							
Humus	3.8	mean	34	69	2.0	nd	nd
		range	30 - 36	59 - 75	1.9 - 2.1		
0 - 0.1	3.6	mean	5.3	24.2	5.4	0.4	68
		range	1.2 - 12.6	8.0 - 48	3.8 - 7.5	0.4 - 0.6	42 - 90
0.1 - 0.3	3.9	mean	0.5	3.0	6.1	0.6	76
		range	0.2 - 1.6	1.3 - 8.6	5.4 - 6.9	0.3 - 1.2	47 - 99
0.3 - 0.6	4.3	mean	0.2	1.1	6.6	0.6	64
		range	0.1 - 0.2	0.9 - 1.4	6.3 - 6.7	0.3 - 1.1	42 - 100
0.6 - 0.8	4.4	mean	0.1	0.8	5.2	nd	nd
		range	0.1 - 0.2	0.5 - 1.3	4.5 - 5.7		
Aubure B150: beech stand (150 years) on cambic podzol							
Humus		mean	51	60	1.2	nd	nd
		range	38 - 69	46 - 72	1.0 - 1.3		
0 - 0.15	3.8	mean	1.4	3.9	3.2	nd	nd
		range	0.3 - 3.6	1 - 9.4	2.5 - 4.2		
0.15 - 0.3	4.3	mean	0.1	0.5	3.2	nd	nd
		range	0.1 - 0.2	0.2 - 0.7	2.4 - 3.7		
0.3 - 0.6	4.6	mean	0.1	0.1	1.2	nd	nd
		range	0.1 - 0.1	0.0 - 0.2	0.0 - 3.6		
0.6 - 0.8	4.8	mean	0.1	0.1	1.3	nd	nd
		range	0.0 - 0.1	0.0 - 0.3	0.0 - 3.8		

nd = not determined

Materials and methods

Sites studied

The Jura site is located 40 km north-west of Lausanne (Switzerland), on a hard Kimmeridgian limestone (> 90% CaCO3), at an elevation of 1320 m (Table 1). Annual precipitation is 1700 mm. Most of the soil cover consists of a shallow stony calcic cambisol (0.1 to 0.3 m depth). The humus is a mull-moder, 10-30 mm thick. The soil consists of a calcic A horizon (pH_{water} = 5.6 in the fine earth), a calcic B horizon (pH_{water} = 7 in the fine earth) and a calcareous C horizon. The abundance of calcareous stones increases progressively from the A to the C horizons. The site is occupied by a natural mixed forest of spruce (*Picea abies* L., Karst), beech (*Fagus sylvatica* L.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.).

The Lutry site is located 15 km North of Lausanne (Switzerland), on a Burdigalian molasse of the Swiss plateau, at an elevation of 900 m (Table 1). Annual precipitation is 1200 mm. The soil is a deep (2.5 m) sandy distric cambisol (FAO) derived from a sandy calcareous quaternary sediment (" molasse "). The soil is composed of a mull-moder humus layer, an A horizon (< 0.1 m, pH_{water} = 3.7), a B horizon (down to 1 m, pH_{water} = 4.6) with traces of temporary hydromorphy below 0.6 m, and a C horizon in transition with the parent material. Base saturation is below 10% down to a depth of 1.4 m. The forest is a mature spruce (*Picea abies* L., Karst) plantation between 80 and 100 years old. The description of Swiss sites can be found in Atteia (1994a, 1994b).

The Aubure sites, in the Strengbach catchment (Probst et al., 1990) are located on the eastern ridge of the Vosges mountains (Table 1), 60 km south-west of Strasbourg (France). The underlying bedrock is the Brézouard granite, which is very poor in alkaline-earth cations. Mean annual precipitation is 1400 mm. Two stands were studied. The S90 is a 90-year-old spruce plantation (*Picea abies* L., Karst) located at an elevation of 1100 m, on the south facing slope of the catchment. The soil is an acid, sandy, distric cambisol. The humus is a mull-moder. The B150 is a 150-year-old beech stand (*Fagus sylvatica* L.) located at an elevation of 1050 m, on the north facing slope. The soil is an acid, sandy podzolic cambisol. The humus is a moder. The soils are described in Fichter et al. (1998).

Solution sampling and analysis

Jura and Lutry: Bulk precipitation was collected with rain gauges in clearings. Throughfall was obtained from 3 to 6 replicates of 2-m-long polyethylene gutters (individual surface of collection is 0.054 m^2). At Jura, 3 throughfall gutters were located below spruce and beech canopies. Soil solutions were sampled with 6 zero-tension polypropylene lysimeters, placed at depth between 0.1 and 0.3 m. At Lutry, the soil solutions were collected at depths of 0.3 m and 0.8 m (8 tension

lysimeters per depth). At Jura, solutions were collected during 20 months. At Lutry, solutions were collected during 7 months. Samples were filtered through a 0.45-µm filter, acidified with HNO_3 and stored at + 4°C. Ca and Sr in rainfall, throughfall, soil solutions and spring waters were analysed by ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometer, VG Plasmaquad), at the EPFL hydrology laboratory.

Aubure: Throughfall was collected with (3-6) replicate gutters (surface of collection of 0.4 m^2 each). Soil solutions at 0.05, 0.1, 0.3 and 0.6 m depth at S90 and at 0.1 and 0.7 m depth at B150 were collected by replicate (3 to 8) polypropylene zero-tension lysimeters. Water samples were collected monthly, filtered (0.45 µm) and frozen. Ca and Sr concentrations were analysed in water samples collected during the year, by ICP (Jobin Yvon 38+).

Vegetation and soil sampling

Jura: Three adjacent plots (C, D and E) were chosen in which spruce, beech and maple of almost the same size were close to each other. Below each tree, soils were sampled (without depth separation), and roots (diameter of < 2 mm, 2-5 mm and more than 5 mm) were separated from the soil. The stump was cored and branches between 8 and 15 m above the soil level were sampled. Leaves were separated from branches on deciduous trees. Branches were classified per diameter and those in the diameter class 4 - 10 mm (wood + bark) were analysed. Spruce twigs and needles of different ages were analysed separately.

Lutry: In the area where soil solutions were collected, 3 spruces (Lry 1, 2 and 3) were cored. Their DBH (diameter at breast height) and age were measured. Litter and A, B, C horizons were sampled from the soil near these spruces. Roots (diameter of < 2 mm, 2-5 mm and more than 5 mm) were separated from the soil at each depth.

Aubure: 17 and 12 representative trees in the spruce and beech stands respectively were felled for a biomass and mineral content inventory (Le Goaster et al., 1989). Average samples from spruce heart-wood, total wood (heart + sap wood), bark, twigs and needles of different age-classes were used. From beech, average samples of trunk wood and bark, branches of different diameters, twig and leaf litter were used. Three soil pits were opened below three trees in the spruce stand in 1997. Fine earth and roots with a diameter of < 1, 1-2, 2-5, 5-10 and 10-20 mm were sampled down to 0.8 m. In the beech stand, soils and roots (the same diameters as in spruce) were sampled down to 0.7 m below three trees. Fine root biomass was measured by coring (Stober et al., 2000).

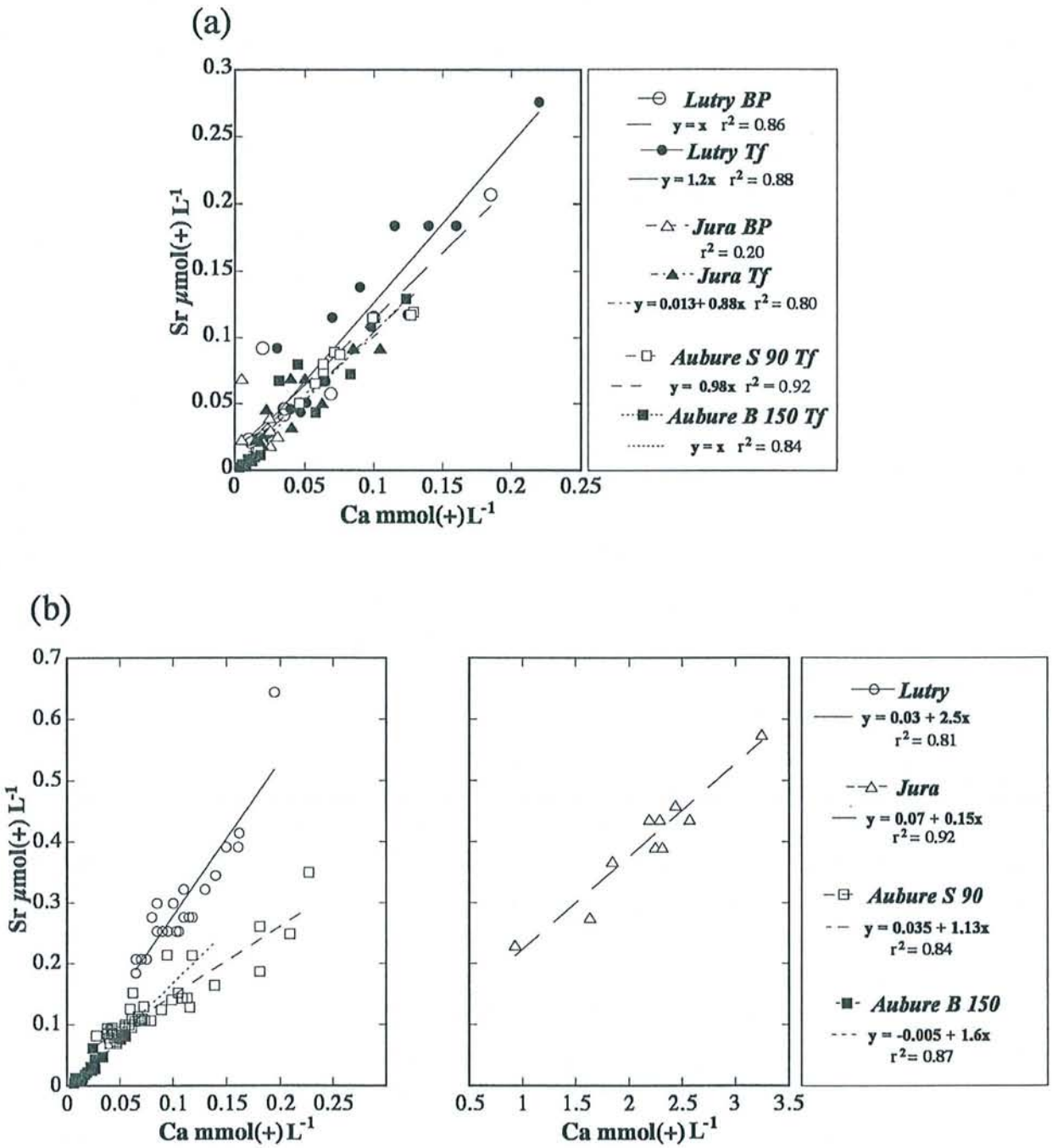


Figure 1. Sites Lutry, Jura and Aubure: (a) Correlations between Ca and Sr concentrations in bulk precipitations (BP) and throughfall (Tf). (b) Correlations between Ca and Sr in soil solution.

Vegetation analysis

Air-dried plant samples were finely ground. After oven-drying at 65 °C, 0.5 g of each sample was digested in 5 ml of high purity H_2O_2 and 10 ml of HNO_3 (Prolabo, RP Normapur 68 %) heated at 120°C. Calcium and Sr concentrations in solution were analysed by ICP (Jobin Yvon 38+).

One average sample per tree of branch, leaf (beech) and each age class of needle (spruce), was analysed from the Jura site. At Aubure, the above-ground organs from each tree sampled and roots from each soil profile were analysed separately.

Soil exchangeable Ca and Sr analysis

Soils from three profiles at Jura, two profiles at Lutry and three profiles at Aubure beech and spruce were air dried, then sieved through a 2-mm sieve. Soil exchangeable Ca and Sr were extracted by shaking twice 10 g of soil in 50 ml of high purity 1M NH_4Cl. Exchangeable Ca and Sr concentrations were analysed by ICP (Jobin Yvon 38+).

Results

Bulk precipitation

Ca and Sr concentrations (Figure 1a) were not measured in bulk precipitation at Aubure during this study period. At the same site, but during a different period, Sr/Ca ratios between 1.6×10^{-3} (Aubert, personal communication) and 1.9×10^{-3} (Probst et al., 1999) were measured in bulk precipitation. At the Lutry and Jura sites, concentrations of Ca and Sr were not significantly different. Calcium and Sr were better correlated at Lutry than at Jura, where Sr concentrations were often below the detection limit (< 1 $\mu g\ L^{-1}$). The Sr/Ca molar ratio of cumulated fluxes over 7 (Lutry) and 20 (Jura) months of measurements, were 1.3×10^{-3} and 0.6×10^{-3} respectively.

Throughfall

Calcium and Sr concentrations in the throughfall (Figure 1a) were generally higher than in bulk precipitation. Calcium and Sr were strongly correlated at all sites with an overall slope of about 10^{-3}. The Sr/Ca molar ratio of cumulated fluxes over 12 (Aubure), 7 (Lutry) and 20 (Jura) months of measurements, were 10^{-3}, 1.1×10^{-3} and 0.5×10^{-3}.

Soil solutions

From the three sites, Ca and Sr concentrations (Figure 1b) increased compared to throughfall. Calcium and Sr were strongly correlated at every site and soil depth. The Sr/Ca ratio at Lutry and

Table 2. Mean molar Sr/Ca ratio (x 10^{-3}) in throughfall, soil solution and different tree organs in the four sites studied. Standard error of the mean (se, x 10^{-3}) and number of samples (n) are indicated.

	Jura			Lutry	Aub S90	Aub B150
	Spruce	Beech	Maple	Spruce	Spruce	Beech
Throughfall						
mean		1.20		1.31	1.03	0.99
se		0.11		0.13	0.05	0.15
n		12		16	12	11
Soil solutions						
mean		0.19		2.78	1.70	1.28
se		0.01		0.08	0.06	0.11
n		11		23	48	17
Roots						
	Whole profile				*H+A Horizon*	
mean	0.92	0.49	0.34	1.04	1.31	2.07
se	0.04	0.03	0.01	0.05	0.06	0.15
n	9	9	6	10	53	12
					B Horizon	
mean				1.79	2.83	2.91
se				0.13	0.08	0.16
n				12	37	22
Trunks						
	Total wood and bark				*Heart wood*	*Total wood*
mean	0.90	0.33	0.28	nd	1.31	1.55
se	0.04	0.01	0.03		0.03	0.05
n	3	3	3		16	17
				Trunk bark		
mean	nd	nd	nd	nd	0.82	1.13
se					0.03	0.09
n					17	17
Twigs						
mean	1.53	0.41	0.30	nd	0.82	1.21
se	0.18	0.04	0.04		0.03	0.08
n	5	3	3		9	10
Leaves or needles						
mean	0.82	0.22	0.32	nd	0.36	0.62
se	0.05	0.02	0.08		0.01	0.07
n	10	3	3		9	4

nd = not determined

Aubure were close and much higher than at Jura on calcareous rock (Table 2). The lower correlation coefficient at Aubure S90 was related to a progressive change of the slope with soil depth.

Soil exchange complex

Exchangeable Ca (Ca_{Exch}) and Sr (Sr_{Exch}) concentrations at sites with acid soils were always the highest in the humus layers, decreasing with increasing soil depth and becoming very low below 0.2 m (Table 1). Exchangeable Ca decreased more quickly than exchangeable Sr. Hence the molar ratio Sr_{Exch}/Ca_{Exc} was lower in the humus layer (mean of the three acid soils = 2×10^{-3}) and increased between 0.1 and 0.2 m to stabilise deeper in the profile (4.4×10^{-3}). The Sr/Ca molar ratio was higher on the exchangeable complex than in soil solutions from the same soil horizon. Exchangeable Ca and Sr concentrations were higher in the calcareous soil than in the acid soils and increased with depth (Table 1). The Sr_{Exch}/Ca_{Exch} molar ratio (mean of the whole calcareous soil profile = 0.5×10^{-3}) was higher than that measured in soil solutions (Figure 2).

Vegetation on calcareous soil

Trunk concentration variations were large because samples were composed of wood and bark in different proportions (Figure 2). Except in trunks, comparing similar organs for the three forest species present at the Jura site, mean Sr concentrations were always higher in spruce, and mean Ca concentrations were higher in maple. The Sr/Ca was always higher in spruce, intermediate in beech and lower in maple, with the exception of maple leaves that were slightly higher than beech leaves (Table 2).

In spruce, the Sr/Ca ratio of roots was close to that in throughfall and much higher than that in the soil solution and on the soil exchange complex. From roots to leaves, Ca and Sr concentrations decreased, approximately following a constant Sr/Ca ratio close to that in throughfall. However, old needles were particularly enriched in Ca in comparison to young ones. In beech, the Sr/Ca ratio of roots was intermediate between that of the soil solution and throughfall. Strontium concentrations decreased from roots to twigs and to leaves, whereas Ca concentrations did not. In maple, the roots Sr/Ca ratio was closer to that of soil solution than to throughfall. Calcium and Sr concentrations and Sr/Ca ratio slightly decreased from roots to twigs.

Vegetation on acid soils

Lutry (Figure 3): Ca concentrations in roots were on average higher in the humus and A horizon, while Sr concentrations were higher in the B and C horizons. The Sr/Ca molar ratio increased from roots of the H+A horizon, to throughfall, to roots of the B horizon and to soil solutions (Table 2).

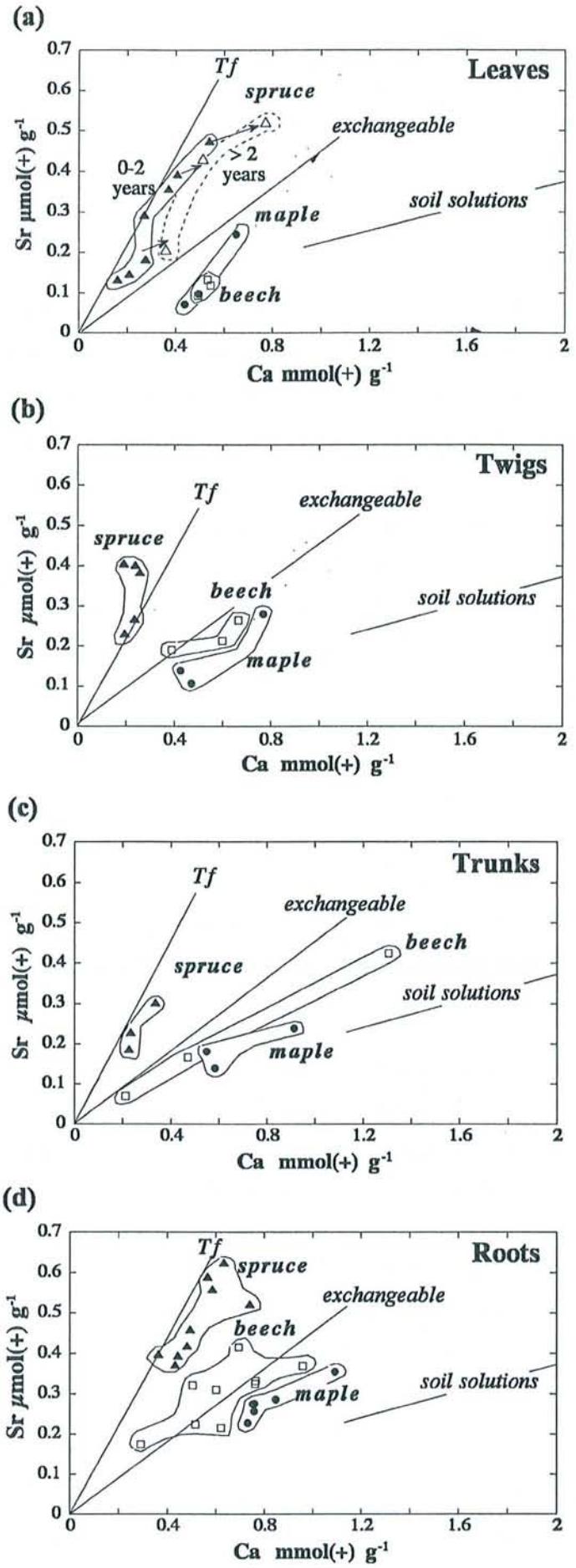


Figure 2. Site Jura : Ca ans Sr concentrations in different organs of spruce, beech and maple; (a) leaves, (b) twigs, (c) trunks (wood + bark), (d) roots. The Ca-Sr correlations in throughfall (Tf), in soil solution and on the soil exchange complex are indicated on the graphs.

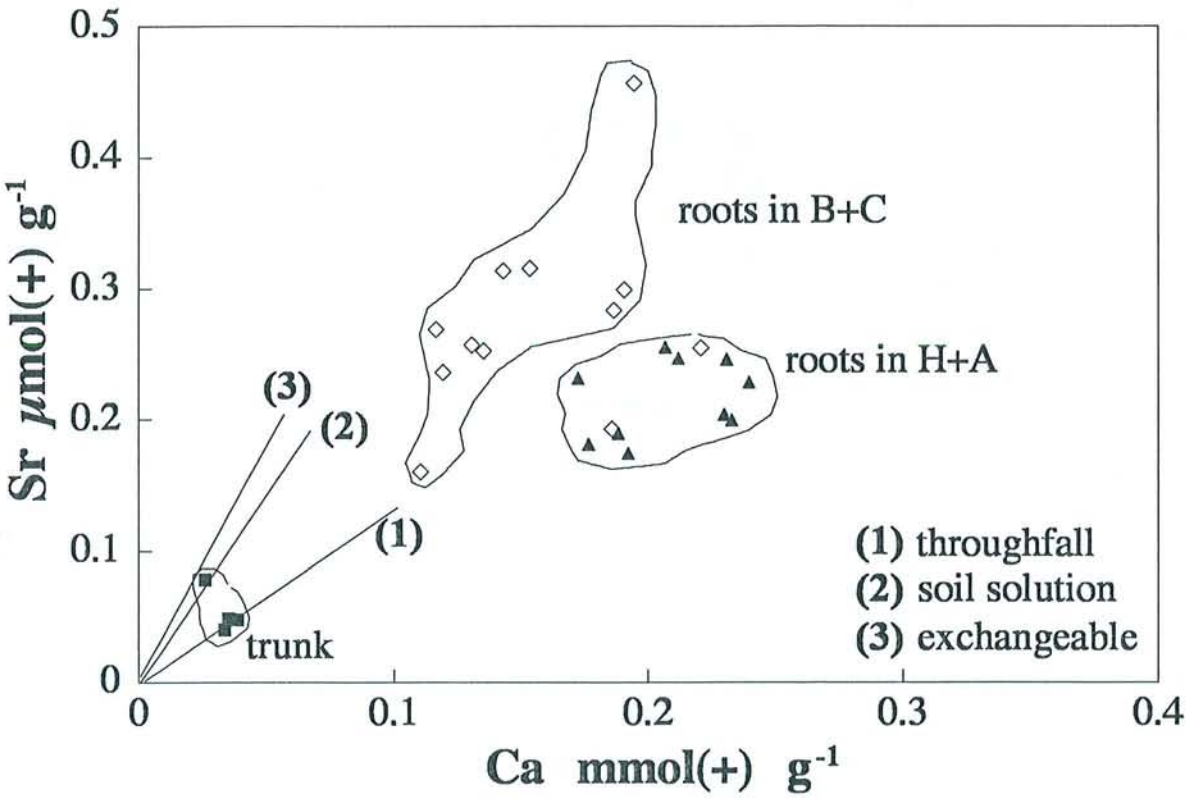


Figure 3. Site Lutry : Ca and Sr concentrations in spruce trunks and roots. The Ca-Sr correlations in throughfall (Tf), in soil solution and on the soil exchange complex are indicated on the graph.

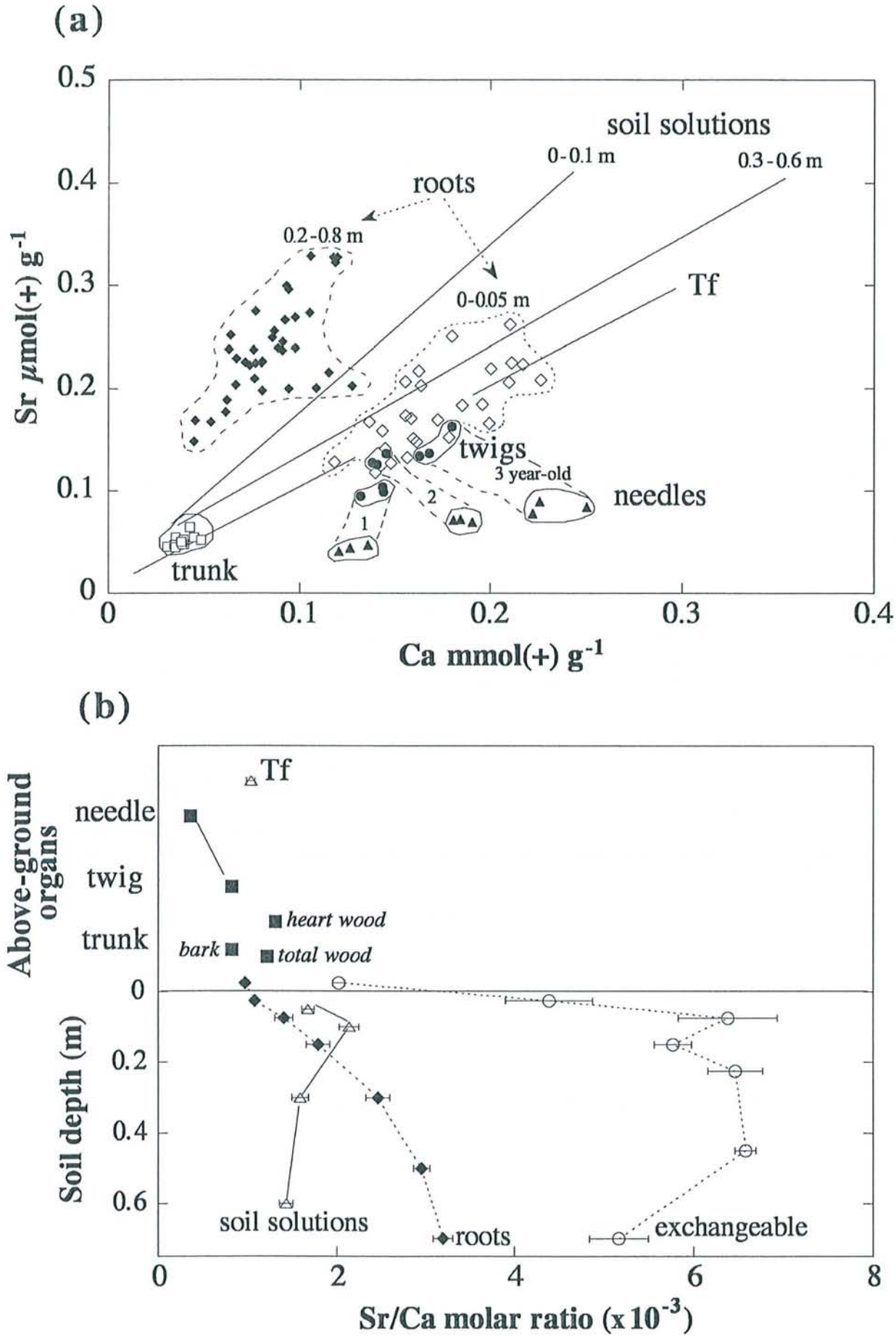


Figure 4. Site Aubure spruce (S90) : (a) Ca and Sr concentrations in various spruce organs. The Ca-Sr correlations in throughfall (Tf), in soil solution at two depths are indicated on the graph. (b) Mean Sr/Ca molar ratio in throughfall, in soil solution, on the soil exchange complex and in different spruce organs.

Aubure spruce: Ca and Sr concentrations (Figure 4a) were correlated in needles (Sr = 0.368 Ca ; r^2 = 0.93), twigs and roots when considering a specific soil depth. Both Ca and Sr accumulated in oldest twigs and needles, but the accumulation of Ca in needles was larger than that of Sr. The Sr/Ca ratio increased from needles to twigs and roots at increasing soil depth (Table 2). In trunks, the Sr/Ca molar ratio decreased from heart wood to bark. The slope of the Sr/Ca correlation in twigs and especially needles was lower than that of throughfall, soil solution and soil exchange complex. The Sr/Ca ratio was almost constant in soil solutions at any depth, except at 0.1 m where higher values were obtained in relation to a decrease in Ca concentrations. The Sr/Ca ratio of spruce roots was lower than the ratio in soil solutions between 0 and 0.2 m and higher below 0.2 m depth (Figure 4b). The Sr/Ca molar ratio was always higher on the exchange complex than in roots and soil solutions.

Aubure beech: as in spruce, Ca and Sr concentrations were correlated in leaf litter, branch and trunk wood and roots when considering a specific soil depth (Figure 5a). The Sr/Ca molar ratio increased from leaf litter, to twigs, to trunk wood and to roots (Table 2). The Sr/Ca ratio was lower in leaf litter than that in throughfall. The Sr/Ca molar ratio in roots increased steadily with depth and was generally close to soil Sr_{Exch}/Ca_{Exch} ratio (lower at 0.1 - 0.4 m depth). On an annual basis, the Sr/Ca molar ratio of soil solutions was not different at 0.1 m and 0.7 m depth and was lower than the ratio in roots in the whole profile (Figure 5b).

Budgets

Annual fluxes of Ca and Sr at the Aubure spruce site are presented in Figure 6. Compared to wet deposition, throughfall was enriched by Ca dry deposition and excretion from the needles. Calcium flux decreased from throughfall to soil solutions at 0.1 m depth and increased between 0.1 and 0.6 m. A very low rate (<1 kg ha^{-1} $year^{-1}$) of Ca released by weathering was calculated using various methods (Fichter et al., 1998). The difference between inputs (deposition) and outputs (biomass accumulation + drainage at 0.6 m) was mainly balanced by ion exchange (Poszwa et al., 1998). Strontium wet deposition input was calculated using the annual Ca input in bulk precipitation for the study period and the average Sr/Ca ratio given by Probst and Aubert (personal communication). Compared to litterfall, throughfall was strongly enriched in Sr versus Ca. In contrast to that observed for Ca, Sr flux increased from throughfall to soil solutions at 0.1 m and decreased slightly between 0.1 and 0.6 m depth. About 12 kg ha^{-1} $year^{-1}$ of Ca and 28 g ha^{-1} $year^{-1}$ of Sr were derived from the soil (Sr/Ca molar ratio = 1.1×10^{-3}) and were accumulated in trees or leached.

Wet deposition of Ca and Sr in beech was slightly higher than in spruce because of higher precipitations (Probst et al., 1990). Fluxes of Ca and Sr in beech throughfall were about half of that measured in spruce (Figure 7). Annual accumulation in beech biomass was also lower, while deposition in litterfall was two (Ca) to three (Sr) times higher than in spruce. Calcium and Sr drainage were very low below beech in relation to low drainage of nitrate and sulphate (Fichter et al., 1998). Calcium and Sr inputs in rain were about balanced by export in biomass and drainage.

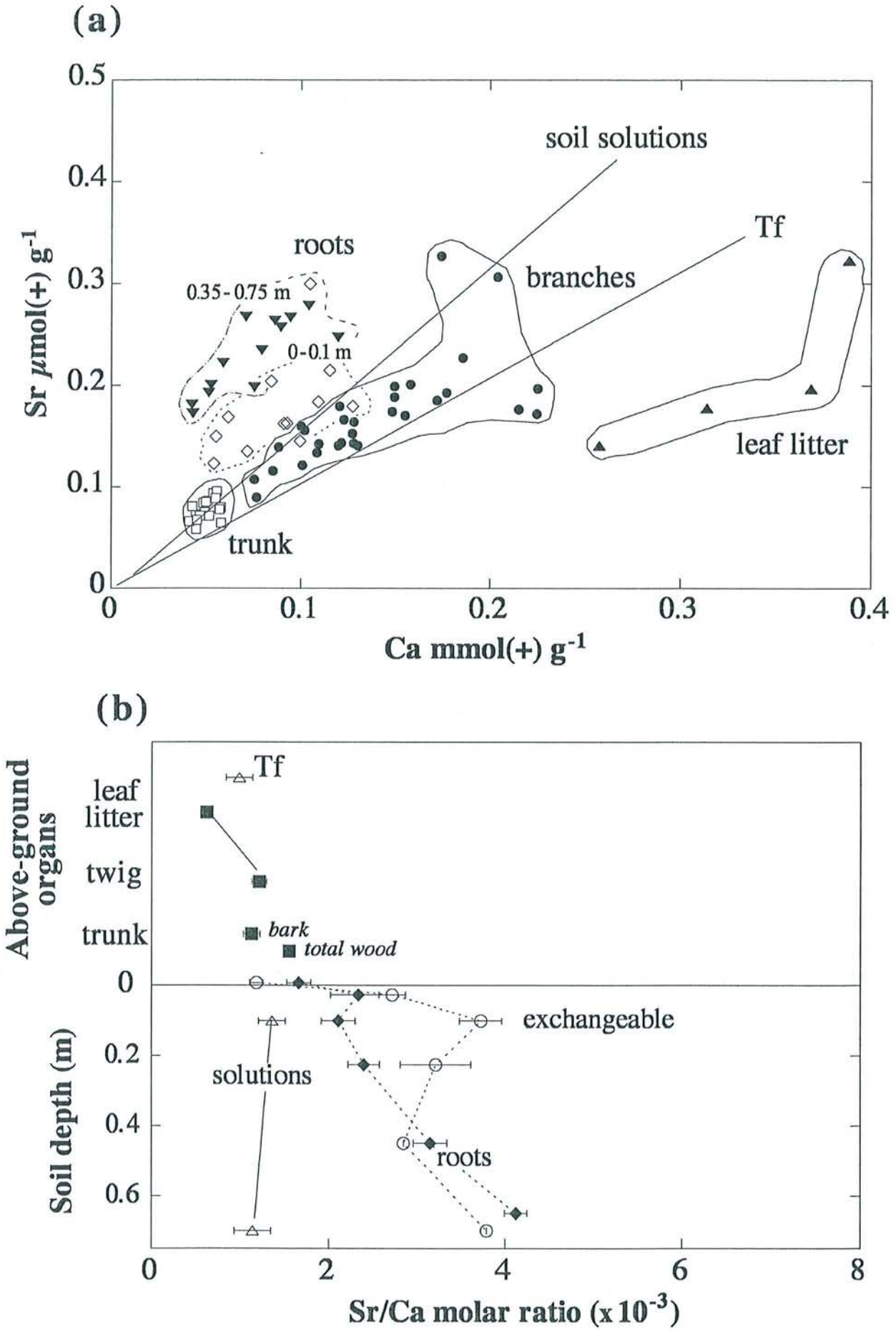
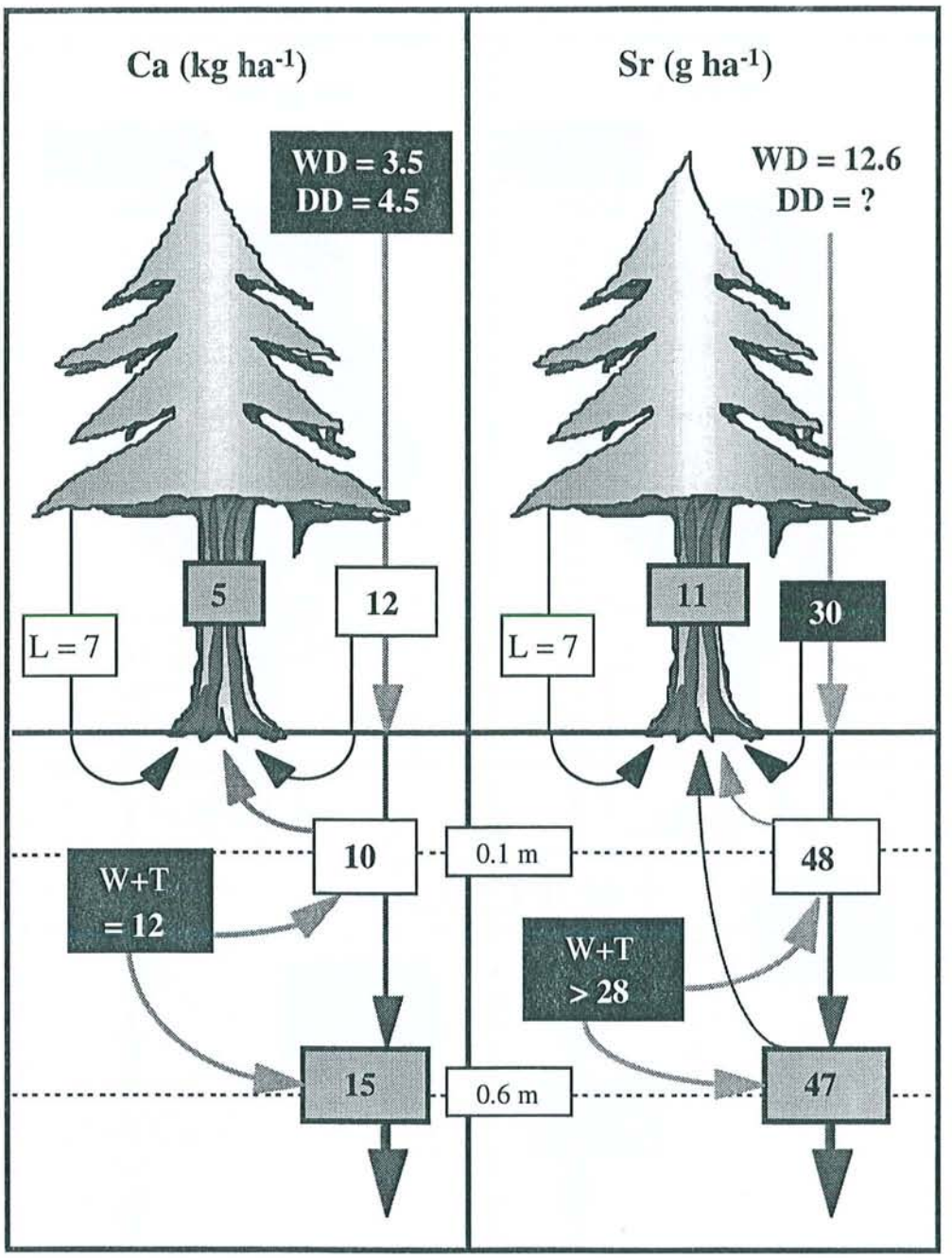


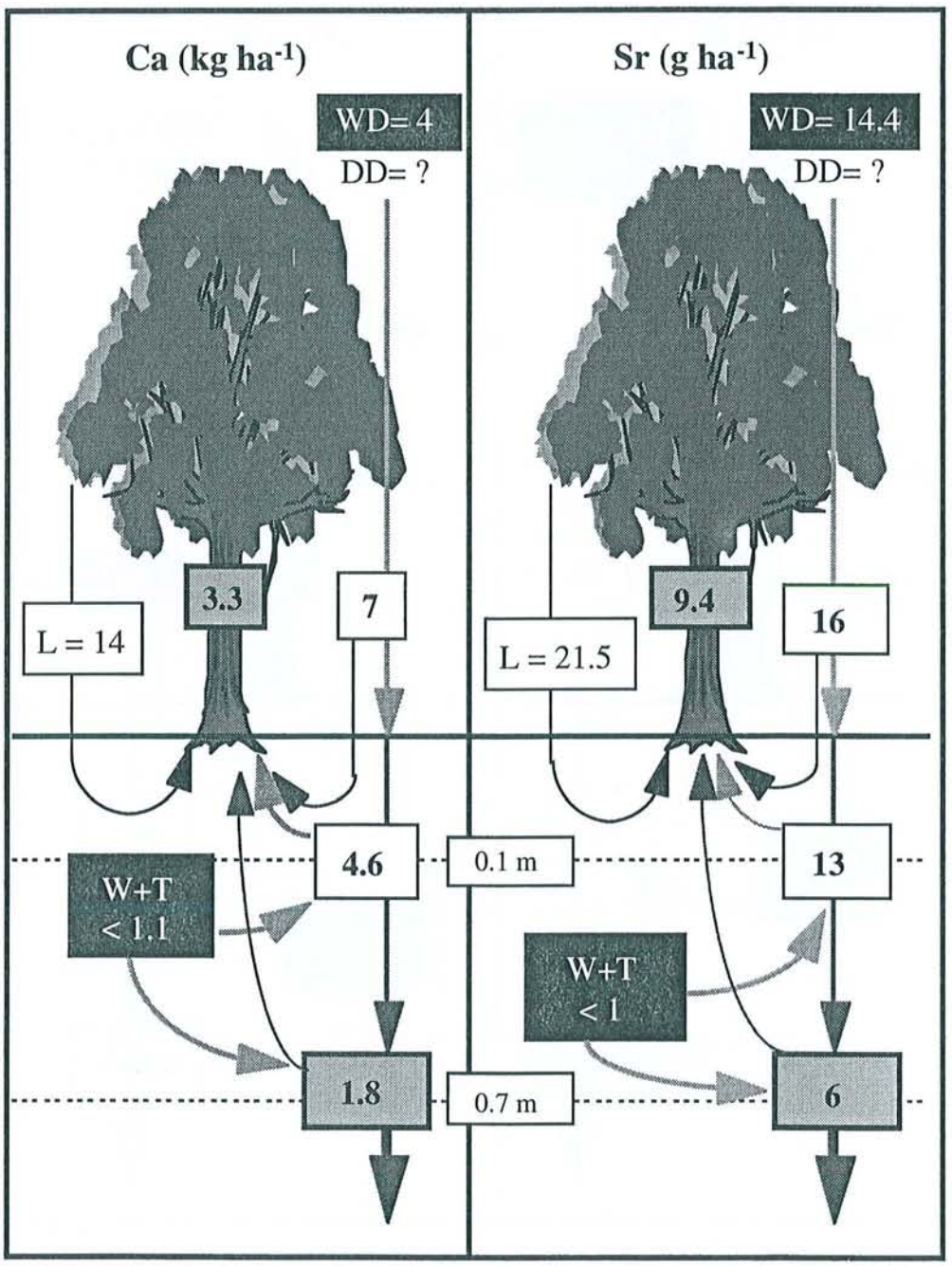
Figure 5. Site Aubure beech (B150) : (a) Ca and Sr concentrations in various beech organs. The Ca-Sr correlations in throughfall (Tf), in soil solution are indicated on the graph. (b) Mean Sr/Ca molar ratio in throughfall, in soil solution, on the soil exchange complex and in different beech organs.



W = Weathering, T = Cation exchange, WD = Wet deposition,
L = Litterfall and DD = Dry deposition

Figure 6. Aubure S90: Annual fluxes of Ca (kg ha^{-1}) and Sr (g ha^{-1}).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY



W = Weathering, T = Cation exchange, WD = Wet deposition,
L = Litterfall and DD = Dry deposition

Figure 7. Aubure B150: Annual fluxes of Ca (kg ha^{-1}) and Sr (g ha^{-1}).

Discussion

Fluxes in throughfall result from the leaching by precipitation of the Ca and Sr dry deposits on the leaves, and accumulated within the leaves. Assuming that the Sr/Ca ratio in dry deposition was similar to that in bulk precipitation, and that the Sr/Ca ratio in the foliar leachate was similar to that of the leaf (Bailey et al., 1996), we calculated the respective contribution of dry deposition and foliar leaching to net throughfall. At Aubure spruce, this calculation shows that about 44 % of Ca and 78 % of Sr in net throughfall would originate from dry deposition. These results contradict previous studies showing that more than two thirds of the Ca in net throughfall originated from dry deposition (Dambrine et al., 1998). The contradiction is probably related to the fact that the Sr/Ca ratio in dry deposition may not be the same as the Sr/Ca in bulk precipitation. In beech, similar calculations suggest that the contribution of foliar leaching to net throughfall would be much higher.

In soil solutions, Ca and Sr were correlated and the Sr/Ca molar ratio was lower on the calcareous substrate. Compared to throughfall, the Sr/Ca ratio in soil solutions and on the soil exchange complex was relatively lower on calcareous soil, and conversely higher on acid soil.

The variation in Sr/Ca molar ratio from soil to leaves may be divided in three major stages.

- The first stage is related to the difference in Sr/Ca between tree and soil:

At acid sites, the Sr/Ca ratio in soil solutions was higher than in throughfall and lower than on the exchange complex. Adsorption isotherms show that Ca is preferentially adsorbed over Sr in acid organic horizons (Baes and Bloom, 1988) and the retention of both ions is identical in mineral horizons (Lefèvre et al., 1996). Hence, exchange laws do not explain the highest Sr/Ca ratio on the exchange complex compared to soil solution, but may partly explain why the lowest Sr/Ca on the exchange complex was obtained in the organic and acid upper soil horizon. The difference between the Sr/Ca ratio in soil solution and on the exchange complex increased with soil depth, especially at the Aubure spruce site. This can be explained if it is considered that draining solutions do not originate from the bulk of the soil but from macropores, whose exchange site composition may be very different from that of the bulk soil. This was suggested by Bullen et al. (1997) in a soil chronosequence on granite: $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratios of soil solution Sr (collected with porous cups) and exchangeable Sr were different, ratios in soil solutions being shifted toward atmospheric deposition values.

In spruce, Sr/Ca ratios were higher in roots (and above-ground organs) than on the exchange complex on calcareous soil (Jura site) and lower on acid soil (Aubure and Lutry). This suggests that Ca uptake was reduced compared to Sr uptake on calcareous soil, and enhanced on acid soil. At S90, the tree average weighted Sr/Ca molar ratio, calculated from concentrations and biomass in all organs (above and below-ground) was 0.8×10^{-3}. This value was slightly lower than in the soil solution of upper horizon and much lower than on the soil exchange complex, which suggests a

preferential uptake of Ca over Sr. This preferential uptake of Ca by spruce was confirmed by the decrease of the Ca as well as K and NO_3 (Probst et al., 1990) flux from throughfall to soil solution at 0.1 m depth (where most fine roots are located) while the Sr flux in soil solution increased (Figure 6).

At B150, the tree average weighted Sr/Ca molar ratio, calculated from concentrations and biomass in all organs was 0.9×10^{-3}, thus lower than exchangeable Sr/Ca ratio. But roots Sr/Ca ratios were close to exchangeable Sr/Ca ratio and both Ca and Sr fluxes decreased from throughfall to soil solution at 0.1 m depth. Hence, beech does not seem to take up Ca preferentially. Similarly, the Sr/Ca ratio of beech roots on limestone was close to that on the soil exchange complex.

The fact that spruce does behave differently between calcareous and acid site, whereas beech does not, may be related to the calcifuge character of spruce. The N and Mn nutrition, and growth of spruce in the presence of lime is poor (Le Tacon and Millier, 1970). The relatively high Sr/Ca ratio of spruce on limestone may be related to the limited Ca absorption by roots in the presence of limestone or to the preferential absorption of Ca and Sr in the upper acidic horizon whose Sr/Ca might be higher that what we have measured.

- The second stage is related to changes from root to leaf:

At most sites (except at Jura-maple), Sr/Ca decreased from wood and twigs to leaves, which indicated a preferential internal translocation of Ca versus Sr, and possibly a preferential foliar leaching of Sr. This preferential translocation of Ca within the plant varies in relation to the tree species and site, and was observed in other plants (Balcar et al., 1969; Bowen and Dymond, 1956; Menzel and Heald, 1955; Russel and Squire, 1958). This "biopurification of Ca" results from a decrease of Sr transport efficiency across membranes and seems to occur at each stage of the food chain (Elias et al., 1982). At Jura, the high Sr/Ca ratio in spruce compared to the low Sr/Ca ratio in maple may reflect a more superficial rooting of spruce and a deeper rooting of maple.

The intensity of Ca and Sr translocation can be measured by comparing the tree weighted Sr/Ca with the Sr/Ca of each organ. At Aubure beech and spruce sites, this shows that most organs preferentially contribute Ca to the foliage. As Sr/Ca ratios do not vary with root diameter, the preferential translocation of Ca does not proceed from fine to large roots but from the whole of the root system.

- The third stage is related to the gradient of increasing Sr/Ca ratios with soil depth in roots and on the exchange complex:

At acid sites, most of the bioavailable Ca and Sr was located in the upper horizons of the soils. This is traditionally attributed to the long term biological recycling of these elements, the slow release from minerals in the whole of the soil and the progressive accumulation in the soil surface through annual litterfall and throughfall deposition. Compared with the composition of soil solution or soil exchange complex, the above-ground parts of trees were relatively enriched in Ca at acid sites and in Sr in spruce at calcareous sites. Through litterfall, the upper soil layer tends to be enriched in Ca at acid sites and in Sr below spruce at calcareous sites. This process, together

with the selectivity of soil organic exchangers for Ca, explains why the Sr/Ca ratios on the exchange complex of acid sites and in roots were the lowest in the upper horizons.

To what extent do these processes interfere with the use of Sr isotopes to measure Ca source contributions in a two component mixture? Providing that the Sr isotopic composition and the Sr/Ca ratio of each source are known, a simple calculation allows one to obtain the Ca contribution of each source (Capo et al., 1998). Hence, the difficulty lies in the assessment of the Sr/Ca ratio of the sources. Our budgets indicate that the tree weighted mean Sr/Ca ratio, which is the best estimate of the ratio during uptake, is close to the ratio in trunk wood. When the uptake from different soil layers is considered, different figures will be obtained if the ratio in soil solution or on the soil exchange complex is considered. The Sr/Ca ratio in roots provides probably a conservative estimate of soil borne Sr and Ca.

Conclusion

Variations of Ca and Sr concentrations are generally strongly correlated at each level of the ecosystem, but the slope of the relation may vary from one level to another. This variation may be explained by three major biological processes:

- A preferential uptake of Ca over Sr on acid soils and possibly of Sr over Ca on calcareous soils. This preferential uptake seems to occur in spruce but not in beech.

- A preferential translocation of Ca from roots to leaves. This translocation occurs in calcareous and acid soils and varies with the tree species.

- The biological cycling of Ca and Sr by trees leads to an enrichment in Ca and Sr of soil upper layers. Below spruce, Ca accumulates over Sr in the upper layer of acid soils because Ca uptake, translocation and return in litterfall are favoured.

Acknowledgements

We thank C. Brechet and M. Bitsch from INRA Nancy for their help in analysis and J. Genon, for his comments on a former version of the manuscript.

References

Åberg G 1995 The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. Water Air Soil Pollut. 79, 309-322.

Asta J 1992 Constitution minérale de quelques espèces de Lichens. Bull. Soc. bot. Fr., Actual. bot. 139, 81-97.

Atteia O 1994a Major and trace elements in precipitation on western Switzerland. Atmosph. Environ. 28, 3617-3624.

Atteia O 1994b Transport of major and trace elements in soils and aquifers of different ecosystems of Switzerland. Eclogae geol. Helv. 87/2, 409-428.

Baes A U and Bloom P R 1988 Exchange of alkaline earth cations in soil organic matter. Soil Sci. 146, 6-14.

Bailey S W, Hornbeck J W, Driscoll C T and Gaudette H E 1996 Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. Water Resour. Res. 32, 707-719.

Balcar J, Brezinova-Doskarova A, Eder J 1969 Dependence of radiostrontium uptake by pea and lupin on the content of calcium in the nutrient solution. Biol. Plant. 11, 34-40.

Bowen H J M and Dymond J A 1956 The uptake of calcium and strontium by plants from soils and nutrient solutions. J. Exp. Bot. 7, 264-272.

Bullen T, White A, Blum A, Harden J and Schulz M 1997 Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 291-306.

Capo R C, Stewart B W and Chadwick O A 1998 Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. Geoderma 82, 197-225.

Dambrine E, Loubet M, Vega J A and Lissarague A 1997 Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. Plant Soil 192, 129-132.

Dambrine E, Pollier B, Bonneau M and Ignatova N 1998 Use of artificial trees to assess dry deposition in spruce stands. Atmosph. Environ. 32, 1817-1824.

Elias R W, Hirao Y and Patterson C C 1982 The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric inputs of industrial lead. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2561-2580.

Faure G 1986 Principles of isotopes geology, 2nd edition. Wiley J. and Sons, New-York.

Fichter J, Turpault M P, Dambrine E, Ranger J 1998 Mineral evolution in acid forest soils of the Strengbach catchment. Geoderma 82, 315-340.

Garten C T, Gentry J B and Sharitz R R 1977 An analysis of elemental concentrations in vegetation bordering a south-eastern united states coastal plain stream. Ecology 58, 979-992.

Guha M M and Mitchell R L 1966 The trace and major element composition of the leaves of some deciduous trees. II. Seasonal changes. Plant Soil 24, 90-112.

Jacks G, Åberg G and Hamilton J P 1989 Calcium budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes. Nordic Hydrol. 20, 85-96.

Le Goaster S, Dambrine E and Ranger J 1989 Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'épicéa sur sol pauvre. I- Evolution de la biomasse et dynamique d'incorporation d'éléments minéraux. Acta Œcol. 12, 771-789.

Lefèvre F, Sardin M and Vitorge P 1996 Migration of ^{45}Ca and ^{90}Sr in a clayey and calcareous sand: calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments. J. Contam. Hydrol. 21, 175-188.

Lembrechts J F, Van Ginkel J H and Desmet G M 1990 Comparative study on the uptake of strontium-85 from nutrient solutions and potted soils by lettuce. Plant Soil 125, 63-69.

Le Tacon F and Millier C 1970 La nutrition minérale de l'épicéa commun en sols carbonatés et en sols décarbonatés. Essai sur le comportement du calcaire et du manganèse. Ann. Sci. For. 27, 63-88

Marschner H 1986 Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London.

Memon A R, Kuboi T, Fujii K, Ito S and Yatazawa M 1983 Taxonomic character of plant species in absorbing and accumulating alkali and alkaline earth metals grown in temperate forest of Japan. Plant Soil 70, 367-389.

Menzel R G and Heald W R 1955 Distribution of potassium, rubidium, cesium, calcium and strontium within plants grown in nutrient solutions. Soil Sci. 80, 287-293.

Momoshima N and Bondietti E A 1990 Cation binding in wood: Applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. Can J. For. Res. 20, 1840-1848.

Mostafa M A E and Ulrich A 1976 Absorption, distribution and form of Ca in relation to Ca deficiency (tip burn) of sugarbeets. Crop Sci. 16, 27-30.

Poszwa A, Dambrine E, Pollier B and Fichter J 1998 Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure (Bassin versant du Strengbach, Haut Rhin). Ecologie 29, 407-410.

Probst A, Dambrine E, Viville D and 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). J. Hydrol. 116, 101-124.

Probst A, El Gh'Mari A, Aubert D, Stille P and McNutt R 1999 Strontium as a tracer of weathering processes in an acid atmospheric polluted catchment: The Strengbach catchment case study (Vosges mountains, France). Chem. Geol, in press.

Rediske J H and Selders A A 1953 The absorption and translocation of Sr by plants. Plant Physiol. 28, 594-605.

Romney E M, Ehrler W L, Lange A H and Larson K H 1960 Some environmental factors influencing radiostrontium uptake by plants. Plant Soil 12, 41-48.

Russel R S and Squire H M 1958 The absorption and distribution of strontium in plants. J. Exp. Bot. 9, 262-276.

Stober C, George E and Persson H 2000 Root growth and response to nitrogen. In Carbon and nitrogen cycling in European Ecosystems. Ed. E D Schulze. Springer Verlag, Heidelderg.

Veresoglou D S, Barbayiannis N, Matsi T, Anagnostopoulos C and Zalidis G C 1996 Shoot Sr concentrations in relation to shoot Ca concentrations and to soil properties. Plant Soil 178, 95-100.

Wickman T 1996 Weathering assessment and nutrient availability in coniferous forests. Thesis, Royal institute of Technology, Stockholm.

Wickman T and Jacks G 1992 Base cation nutrition for pine stands on lithic soils near Stockholm, Sweden. Appl. Geochem., Supplement Issue 2, 199-202.

Article 2

Do deep tree roots provide nutrients to the tropical rainforest?

Poszwa Anne, Dambrine Etienne, Ferry Bruno, Pollier Benoît & Loubet Michel

(Soumis à Biogeochemistry)

Do deep tree roots provide nutrients to the tropical rainforest?

Key words: *Astrocaryum sciophilum*, Ca, *Dicorynia guianensis*, *Eperua falcata*, French Guyana, Root, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, Sr isotope, Tropical rainforest.

Abstract. The contribution of deep tree roots to the nutrition of a tropical rainforest were studied along an edaphic transept in French Guyana. Soil types were mapped in relation to the texture of the upper horizons and the depth of occurrence of the loamy saprolite. The position of mature individuals of four common species, differing by they rooting depth, was identified and tree leaves were analysed for major nutrients and strontium (Sr) isotopic ratios.

On average, the range of leaf isotopic ratio ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.714 - 0.716) suggested that between 30 to 50% of leaf Sr would be derived from the weathering of soil minerals ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.72 - 0.730). Steep gradients of increasing $^{87}Sr/^{86}Sr$ in roots with soil depth were found in all investigated profiles, which indicated that the flux of Sr deposited in rain and leached from the litter layer was tightly retained in the upper soil layers. Over the whole of the site, as well as within each soil unit, tree $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios were very similar whatever the species, suggesting no or very little Sr contribution from deep tree roots. Variations of Ca and Sr concentrations in leaves were strongly correlated but not with leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios. These results support the theory that Sr and Ca uptake and cycling are mostly superficial in tropical rainforests.

Introduction

In forested ecosystems, plant available base cations in soils originate from two primary sources: atmospheric deposition and soil mineral weathering. These nutrients are essential for the vegetation, and play a major role in neutralising soil acidity and maintaining biological activity. The sustainability of forest ecosystem fertility depends on these primary fluxes, as well as on the efficiency of nutrient uptake and cycling within the ecosystem. Under a wet tropical climate, mature soils developed from crystalline rocks are strongly weathered and extremely impoverished in alkaline and alkaline earth cations. Based on a comprehensive study of nutrient fluxes in the soil of a pristine forest of the Amazon, Jordan (1982) suggested that forest nutrients were mostly derived from the atmosphere. Lesack & Melack (1996) in a Central Amazon catchment showed that nutrient inputs from rain were fairly low but larger than nutrient outputs in streamwater, which indicate a very low rate of soil mineral weathering at the catchment scale, and a strong retention of leached ions by tree roots.

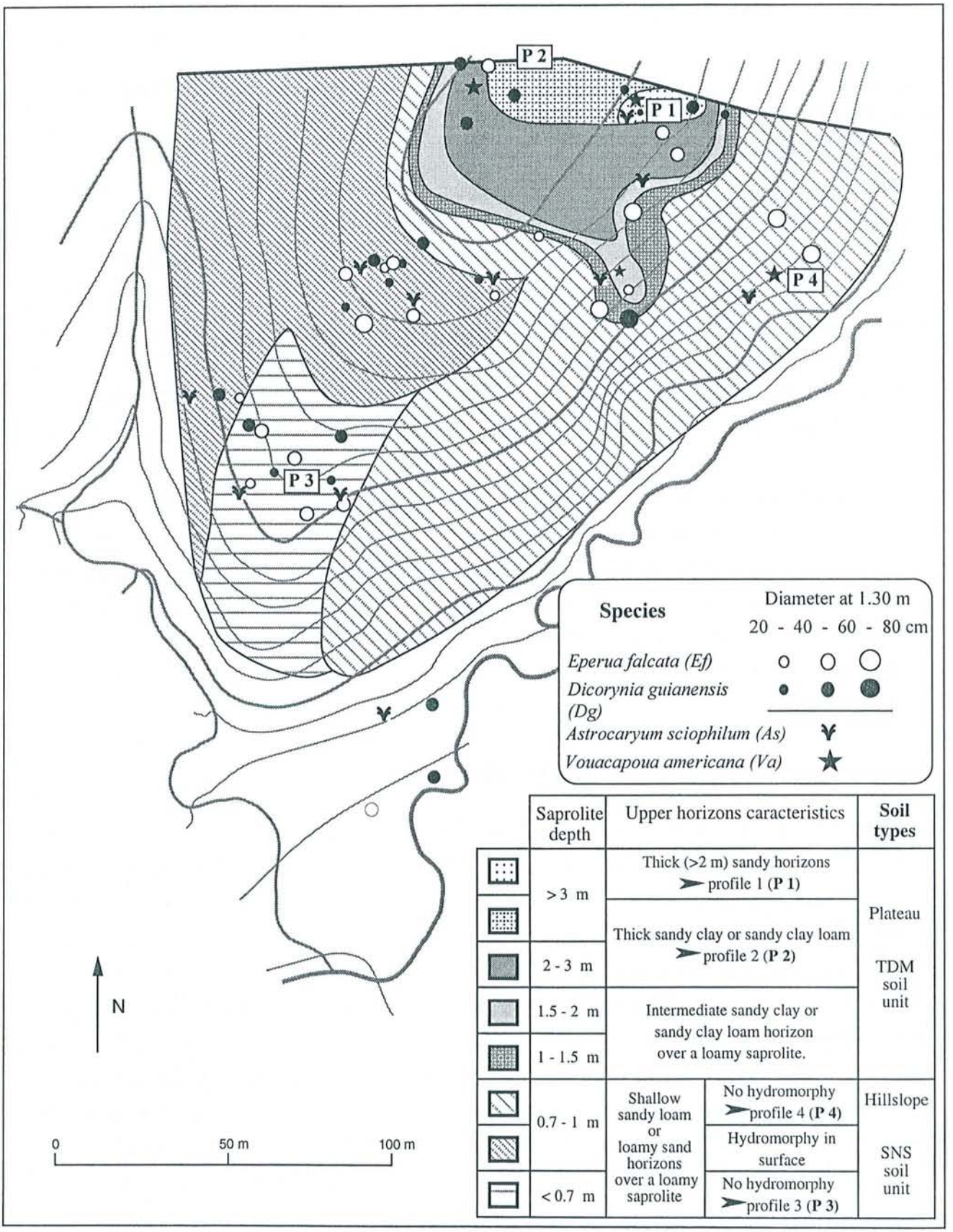


Fig. 1. Topography (contour line every 2 meters), soil types, soil profiles and tree species location.

Tropical trees display a large variety of rooting patterns. Although the litter layer is always densely prospected by fine roots, many species have tap roots down to several meters depth. In a literature study of maximum rooting depth in major biomes, Canadell et al. (1996) indicate a maximum rooting depth for tropical evergreen forests of 8 m ± 0.5 on average. A very significant contribution of deep tree roots to water uptake during the dry season has been demonstrated. Guehl (1984) in French Guyana rainforest and Nepstad et al. (1994), in a dryer area of Southern Amazon showed large decreases in the water content of deep soil horizons (down to 1.6 m and 8 m depth, respectively) during the dry season. However, the contribution of deep tree roots to mineral uptake remains mostly unknown. In a comprehensive study of tree $d^{15}N$ in Guyana, Roggy et al. (1999) suggested that low $d^{15}N$ values in deeply rooted non N-fixing tree species could be related to preferential uptake of ^{15}N-depleted NO3 in deep mineral horizons. Besides, mycorrhizal fungi associated with roots were observed in deep mineral horizons (Ferry et al. 2000). Relations between soil factors, plant rooting patterns and symbioses and nutritional requirements may to a certain extent determine the distribution of plant species in the rainforest (Austin et al. 1972; Sabatier et al. 1997; Clark et al. 1999).

Tracers, and especially isotopic tracers, are welcome when the contribution of different sources to tree supply is to be established. Under favourable conditions, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of the Strontium (Sr) deposited from the atmosphere and released by weathering differ. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of atmospheric deposition is mostly influenced by the oceanic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and varies in the range 0.709 - 0.712 (Wickman 1996). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of rocks varies according to their age and their original Rb and Sr content (Faure 1986) because ^{87}Sr derives from the radioactive decay of naturally occurring ^{87}Rb (half-life 4.88 10^{10} years). Because rain Sr is deposited on the soil surface, whereas soil weathering releases Sr from mineral horizons, the Sr isotopic ratio may form a depth gradient and the relation between the tree and soil Sr isotopic ratios may be used to measure the mean depth and sources of Sr uptake (Graustein 1983, 1989; Åberg 1995; Capo et al. 1998). Sr is not essential to the plant, but the chemical structures of Ca and Sr are very close (Faure 1986). Hence, by assuming that the Sr and Ca availability's are related, Sr isotope studies have been used to quantify Ca sources in forests (Wickman & Jacks 1993; Dambrine et al. 1997).

The aim of the following work was to study the contribution of deep tree roots to the base cation nutrition of a tropical rainforest in French Guyana. Our hypothesis was that deeply rooted tree species could act as a nutrient pump, recycling leached ions and returning nutrients through litterfall to the whole plant community. The study was designed to compare four common forest species with different rooting architectures, along an edaphic transept typical to very large areas in French Guyana and the Amazon. Large $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic changes in relation to soil depth were expected in the study area. The depth and texture of soils horizons covering a hillslope were mapped and the position and

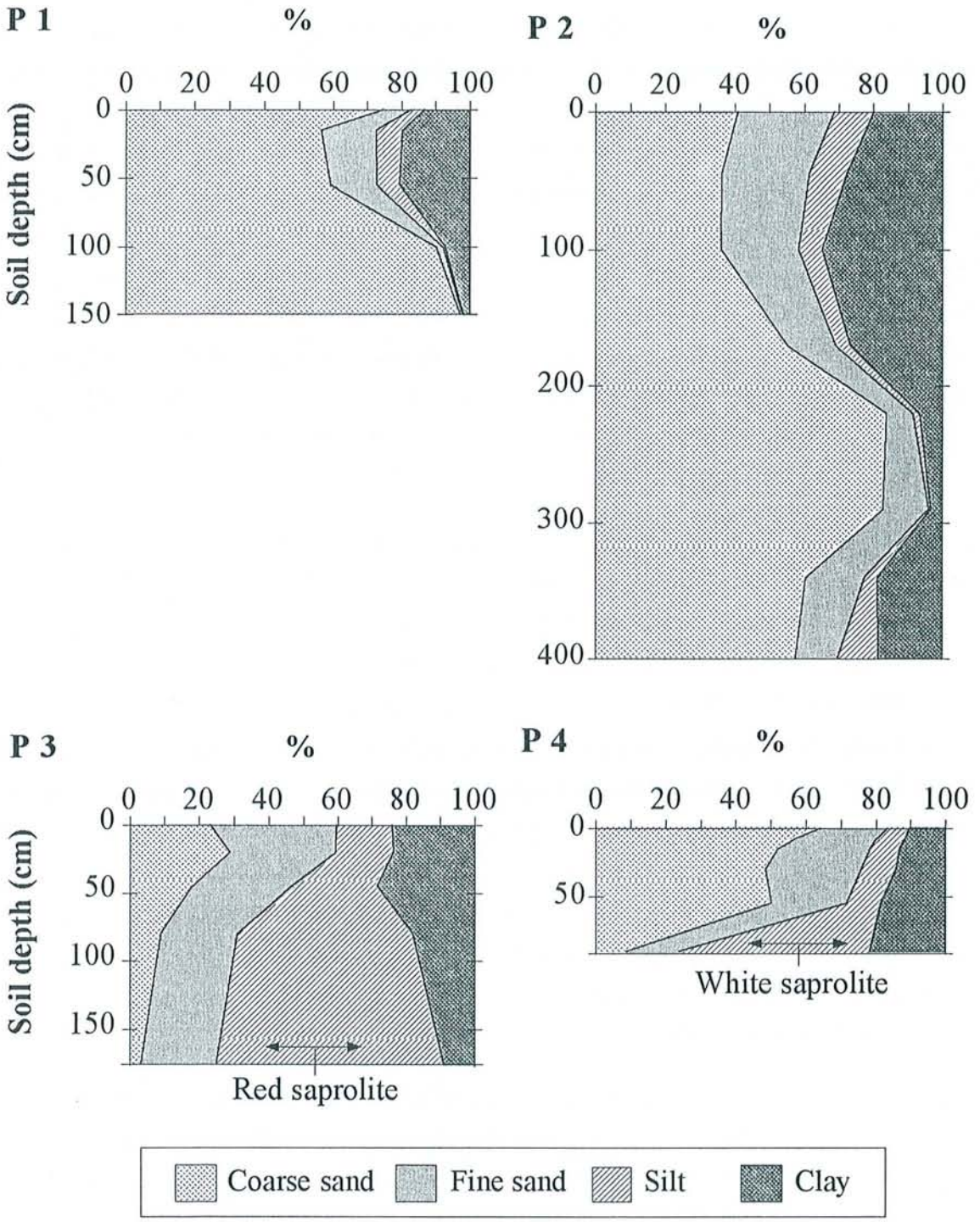


Fig. 2. Particle-size distribution in fine earth (< 2mm) in relation to depth, in profiles 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) and 4 (P4).

diameter of mature individuals of the four reference species were identified. Tree leaves were analysed for major nutrients and Sr isotopic ratios, and values were compared to the lateral and vertical variations of soil available nutrient contents and Sr isotopic ratios.

Material and method

Site

The study site is located on the Northern edge of the Amazon forest, 30 km inland from the Atlantic coast of French Guyana, 30 km west from Kourou. The climate is of the humid tropical type with an average annual precipitation of 3000 mm, but with large interannual variations (1.5 to 4 m). Average monthly temperature is 26°C all year round. The yearly average potential evapotranspiration is 1500 mm (Roche 1982). The dry season lasts on average about 2 months, with large interannual variations: the average monthly precipitation is close to or below 50 mm during September and October.

The landform is tabular and the elevation is low (<100 m a.s.l.). The geological substrate is schist and pegmatite from the Armina sedimentary succession of the paleo-proterozoic (2.5-1.9 GA, Gruau et al. 1985). It is deeply weathered. The loamy saprolite is covered by a sandy-clayey to sandy material, several meters thick, initially referred to as the "Série détritique de base" by geologists, who considered it as a sedimentary deposit from the Pliocene (Boye 1963), whereas Veillon (1990) showed on the northern plateaux of French Guyana, that this material may well result from an in situ pedological differentiation. This material always has a good macroporosity, either due to a microaggregate structure of the sandy-clay fine earth or to the sandy texture, which provide a free vertical drainage. In contrast, the loamy saprolite below the detritic cover has a massive structure and low macroporosity and permeability (Grimaldi & Boulet 1989).

The site is about 30 ha large and covers the upper part and the slope of a small hill (25 m height). The plateau is covered with the detritic material. On the hillslopes, the sandy material is eroded and the loamy saprolite occurs at a depth of less than 1 m. The saprolite strongly reduces vertical drainage and generates a water table and lateral drainage during the rain season (Guehl 1984). Two main types of soils thus occur:

- soils on Thick Detritic Material (TDM), in which vertical drainage of water is free - these soils are mainly located on the plateau.
- soils with a loamy Saprolite Near the Surface (SNS), in which drainage of water is mainly lateral - these are located on the hillslopes.

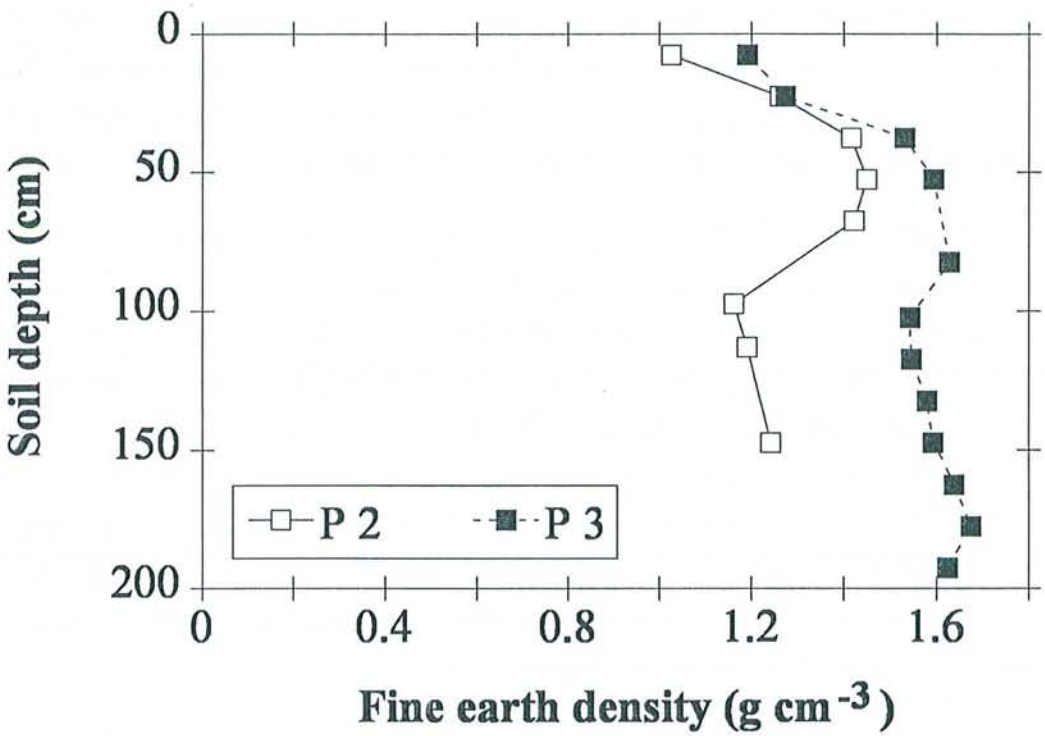


Fig. 3. Variation of fine earth bulk density in relation to depth, in profiles 2 (P2) and 3 (P3).

All these soils are acidic (pH 4.4 - 5.5), with a low cation exchange capacity mainly related to the soil organic matter content and a low base saturation (Sabatier et al. 1997; Ferry et al. 2000).

A tropical rainforest covers the site. It was opened in some places in 1979 for selective timber exploitation, but the area where our study was carried out was mainly undisturbed.

Soil mapping, selection, sampling and analysis

The succession of soil horizons was described and mapped using 2 and 3 meter-long hand augers, from 30 drill holes along transepts, and 35 drill holes located below the selected trees. Several soil pits were dug in 1998 in order to study tree root architecture over the whole range of soil types (Ferry et al. 2000). In September 1999, 4 soil pits were made larger and deeper: on the plateau (TDM soil unit), a deep sandy soil (profile 1) and a deep sandy clay soil (profile 2); on the hillslope (SNS soil unit), a sandy loam covering a red loamy saprolite (profile 3) and a loamy sand covering a white (profile 4) loamy saprolite. Soils were sampled per horizon, sieved in the field and roots less than 2 mm in diameter (without other distinction) were separated. The soils were further sampled with cores to measure apparent densities. Leaf litter was collected from the soil surface within a ten-meter-diameter circular area around each pit.

Soil texture, pH, C, N, cation exchange capacity and total nutrient contents were determined by conventional methods. Soil exchangeable base cations from the 4 profiles were extracted by shaking twice, during 1 hour, 10 g of soil in 50 ml of high purity NH_4Cl 1 molar. Aliquots of the fine earth of the major horizons were ground to uniform fine consistency in an agate mortar. 100 mg were digested overnight with 1 ml of HNO_3 (purified by double distillation) and 1 ml of high purity HF. After evaporation, total digestion of the bulk soil was obtained by adding a few drops of $HClO_4$ and H_2O_2, to remove Ca fluorides and organic mater residues.

The fine roots from the 4 profiles were cleaned from soil particles in ultrapure water, using a paintbrush. Samples were dried at 65°C in an oven, then finely ground. 0.5 g of each sample was digested in 10 ml of high purity HNO_3 (Merk suprapur, 65%), in a digestion bloc system (Tecator 40 1016).

Species selection

This study was related mainly to 3 species, chosen for their very different rooting systems. *Eperua falcata* Aublet is a very common species of the forest reaching the top of the canopy. Its root system is characterised both by very deep taproots (several meters) and by an extensive network of horizontal superficial roots exploring the litter (Ferry et al. 2000). *Dicorynia guianensis* Amsh. is

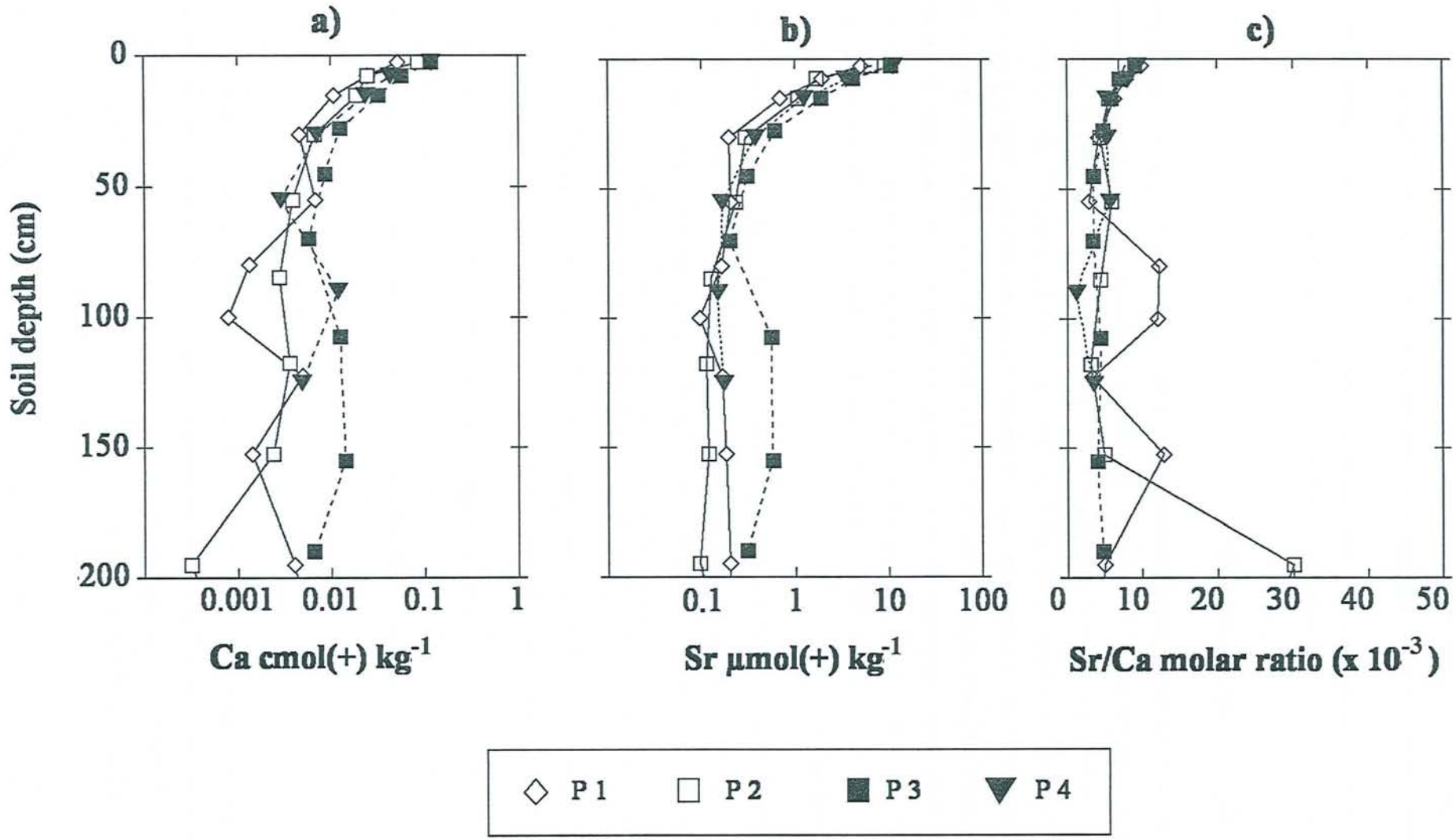


Fig. 4. a) Soil exchangeable Ca concentration, b) soil exchangeable Sr concentration and c) exchangeable Sr/Ca molar ratio in relation to depth, in 4 soil profiles (P1, P2, P3, P4).

also a common species reaching the top of the canopy, much in demand for its wood. The root system is less hierarchical and more sensitive to obstacles; it has no deep taproots and horizontal superficial roots in the litter are much less abundant than for *Eperua* (Grandval 1993). *Astrocaryum sciophilum* (Miq.) is a small size palm tree of the understory. Large palms form a 3-5 meter wide funnel, which collects leaf litter falling from neighbouring trees. This species is densely rooted in the litter heap (about 50 cm height on average) resulting from the accumulation of litterfall at the foot of the stem. It was hypothesised that these palm trees would mostly take up nutrients from the decomposing litter. A fourth species, *Vouacapoua americana* Aublet, was studied, although it was represented only by a few trees on the site. There is a number of studies concerning the ecology and colonisation dynamics of this species, whose wood is much appreciated, but no information was available concerning its root system.

All mature individuals of *Dicorynia guianensis* (Dg), *Eperua falcata* (Ef) and *Vouacapoua americana* (Va), with a diameter exceeding 20 cm, were previously located and their diameter was registered. From this set, we selected areas where trees of the different species with approximately similar diameters were grouped. *Astrocaryum sciophilum* (As) individuals growing closest to these areas were then located and added to the selection.

Leaf sampling

Upper crown leaves of 20 *Dicorynia*, 22 *Eperua* and 4 *Vouacapoua* were collected by shooting with a gun. Each sample per tree was composed of three twigs sharing several leaves. Pieces of palm were taken with a machete from 11 selected *Astrocaryum* individuals. *Dicorynia*, *Eperua* and *Vouacapoua* leaves were oven dried at 65°C, finely ground, then digested following the procedure used for root digestion. *Astrocaryum* leaves were previously dry scrubbed from epiphytic organisms with hard brush.

During our sampling, we noted some trees with newly formed leaves, recognisable by their smaller size, their lighter colour and their more tender aspect.

Leaf, root and soil nutrient concentrations and isotopic measurements

Ca, Sr, Mg, P and K in leaves, in roots and in soil NH_4Cl extracts were analysed by ICP AES (Jobin Yvon 38+). The total element contents of soils were measured by ICP-MS. For isotopic measurements, aliquots of samples containing about 500 ng of Sr, were evaporated, treated with high purity HNO_3 + H_2O_2 in order to remove organic matter remains, then evaporated to dryness in Teflon beakers. Samples were dissolved with 2 molar HCl and passed through quartz glass ion exchange columns containing 8 ml of a Temex 50WX8, 200-400 mesh resin. Sr was collected after

Table 1. pH, C, N, total element contents and exchangeable element concentrations in profiles 2 (P2), 3 (P3) and 4 (P4).

Depth (cm)	**pH** water	**Total** ($g\,kg^{-1}$)							**Exchangeable** (* $mmol(+)\,kg^{-1}$,** $\mu mol(+)kg^{-1}$			
		C	N	Ca	Sr	K	Rb	Fe	Ca *	Sr**	K*	Al*
Profile 2, on the plateau (TDM soil unit)												
10 - 20	5	24.74	1.55	0.074	0.020	0.83	0.003	15.78	0.190	1.071	0.404	22.6
70 - 100	5.4	4.47	0.39	0.021	0.030	0.97	0.004	26.58	0.028	0.124	0.072	4.5
135 - 170	5.4	2.40	0.18	0.023	0.031	0.55	0.003	26.40	0.024	0.119	0.044	1.7
Profile 3, on the Southern-west slope (SNS soil unit)												
10 - 20	4.9	21.64	1.44	0.036	0.023	3.40	0.008	28.32	0.321	1.904	0.589	16.3
55 - 95	5.3	1.89	0.19	0.019	0.031	8.19	0.015	45.30	0.057	0.198	0.056	5.2
130 - 180	5.3	0.86	0.14	0.016	0.036	16.52	0.021	43.82	0.142	0.573	0.091	6.8
Profile 4, on the Eastern slope (SNS soil unit)												
10 - 20	4.5	14.20	0.99	0.016	0.006	nd	0.003	7.80	0.234	1.244	0.406	nd
70 - 110	4.9	nd	nd	0.034	0.029	nd	0.023	12.31	0.118	0.148	0.071	nd

elution by HCl 2N and 4N and evaporation to dryness. Sr in chemical blanks were lower than 2 ng. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of samples was measured by mass spectrometry (Finnigan Mat MS 261). NBS 987 standard was used to control and standardise the measurements. Measurement accuracy was always below 2.10^{-5}.

Statistics

Species or site effects on concentrations or isotopic signatures in tree leaves on the whole site were tested using the Bonferroni t-test and analysis of variance. Significance of statistics ($p < 0.05$) was noted in the text.

The influence of edaphic variability when comparing the effect of species on isotopic signature was reduced by grouping trees pairwise (according to closeness of location and soil characteristics). Results were then compared statistically using a paired t-test.

Results

Soils distribution

The two main soil units characterised by a thick detritic material (TDM) and a saprolite near the surface (SNS), were further mapped into subdivisions in relation to the texture of the detritic material and the depth of occurrence of the loamy saprolite (Fig. 1). Soils near the stream were not characterised.

The TDM (thick detritic material) soil unit was subdivided into, starting with the sandier textures:

- Soils with sandy horizons more than 2 m thick (including profile 1) and the loamy weathered saprolite at more than 3 m depth.
- Soils with sandy clay or sandy clay loam thick detritic horizons (including profile 2) and a saprolite at more than 3 m depth.
- Intermediate soils with sandy clay or sandy clay loam horizons, with a saprolite between 1 and 3 m depth.

The SNS (saprolite near surface) soil unit included:

- Soils with a sandy loam eluvial horizon less than 0.7 m thick, generally over a red and yellow loamy saprolite (including profile 3).

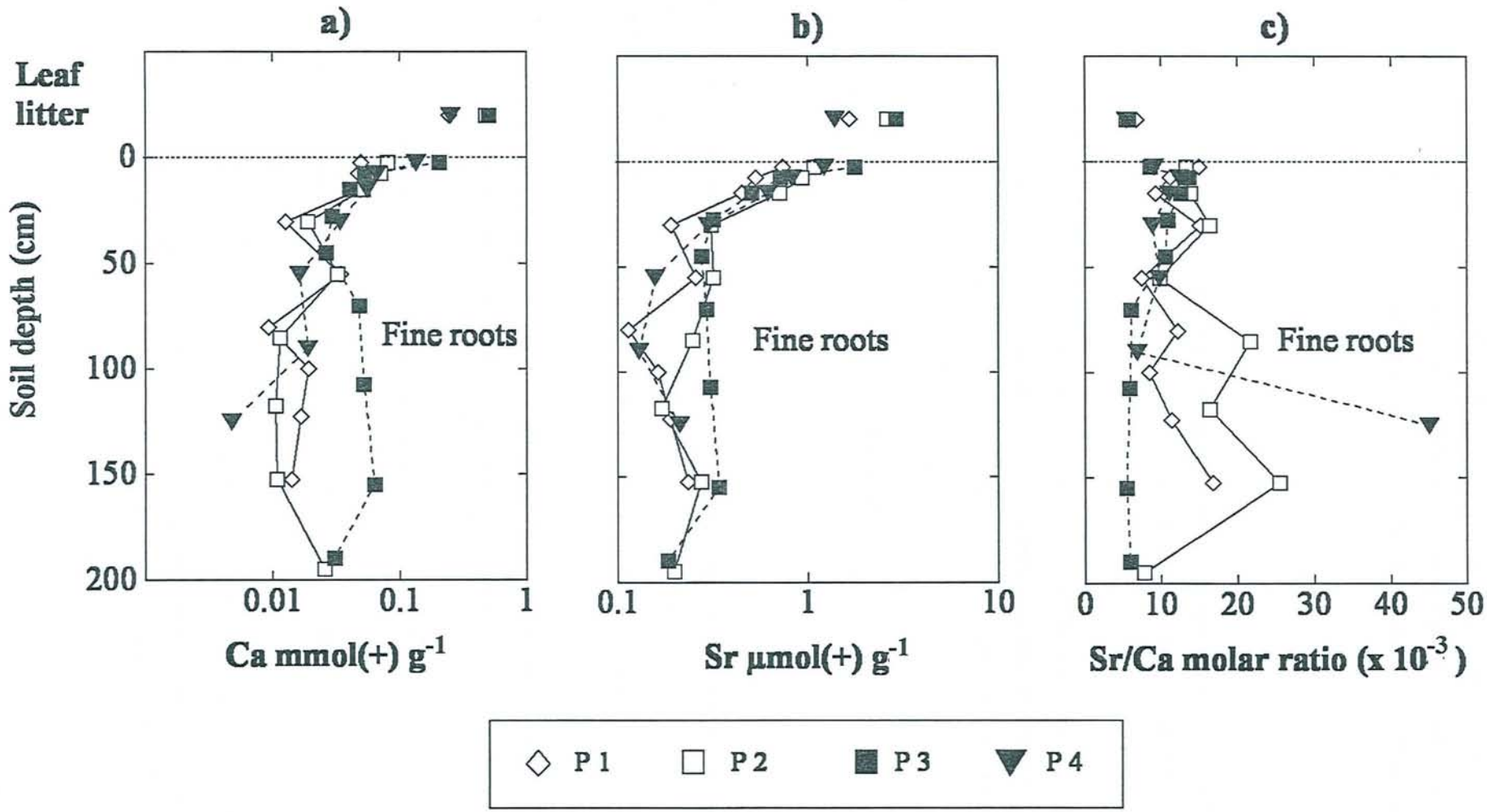


Fig. 5. a) Ca concentration, b) Sr concentration and c) Sr/Ca molar ratio in litter and root in relation to depth, in 4 profiles (P1, P2, P3, P4).

- Soils with a sandy loam or loamy sand eluvial horizon between 0.7 and 1 m thick, on a white loamy saprolite (including profile 4).
- Soils with hydromorphic features in the upper detritic horizon.

Most SNS soils contained in the top 40 cm a large amount of ferruginised quartz remains, several cm in diameter. Saprolite colour varied between red, yellow, light grey and white. We were not able to represent the extension of these different types of saprolites, but they occurred in distinct areas. White and grey saprolite (2.5 Y 8/3; 2.5 Y N8/; 2.5 Y N7/) occurred below thick detritic horizons, below thin detritic layers with hydromorphic conditions and below thin detritic horizons on the Eastern slope of the catchment. The red and reddish yellow saprolite (2.5 YR 4/8; 2.5 YR 5/8; 5 YR 5/8; 5 YR 6/8) occurred at shallower depth, only on the Southern-west and gentler slope.

Soil physical characteristics

TDM soil unit of the plateau: In profile 1 (P 1 on Fig. 2), the proportion of sand (mainly coarse) increased from 70% above 0.6 m depth to more than 90% pure quartz sand below 1 m depth. In profile 2 (P 2 on Fig. 2), the sand proportion was about 65%, with less than 10 % silt down to 1.7 m, and increased up to 90% between 2 and 3 m depth. The loamy saprolite appeared below 3.5 m. In profile 2, soil fine earth density increased from 1 to 1.4 g cm^{-3} down to 0.6 m depth, and decrease further down in the profile to 1.2 on average (Fig. 3).

SNS soil unit of the hillslopes: In profile 3 (P 3 on Fig. 2), the proportion of loam increased from 15% in upper layers to 50 - 65% below the depth of 0.8 m. Conversely, the proportions of coarse sand and clay decreased from about 25% close to the surface to less than 10 % at 1.75 m. In profile 4 (P 4 on Fig. 2), the sand proportion was about 75% down to the depth of 0.55 m, with less than 10% loam. The loam proportion increased sharply (50%) in the weathered saprolite. In profile 3 (Fig. 3), soil density increased from 1.2 to 1.6 g cm^{-3} in the saprolite and remained stable further down.

Soil chemical characteristics

The exchange capacity was low and decreased rapidly with increasing depth according to the organic matter content. Base saturation was low. Exchangeable Ca and Sr concentrations in upper horizons (Fig. 4a, 4b) were higher in SNS soils on the hillslope than in TDM soils on the plateau. Below 30 cm depth, exchangeable Ca and Sr concentrations were very low, but generally higher in the weathered saprolite. Total Ca content in the fine earth decreased in each profile according to soil depth, as did exchangeable Ca (Table 1). Contrastingly, total Ca concentrations were higher in soils on the plateau

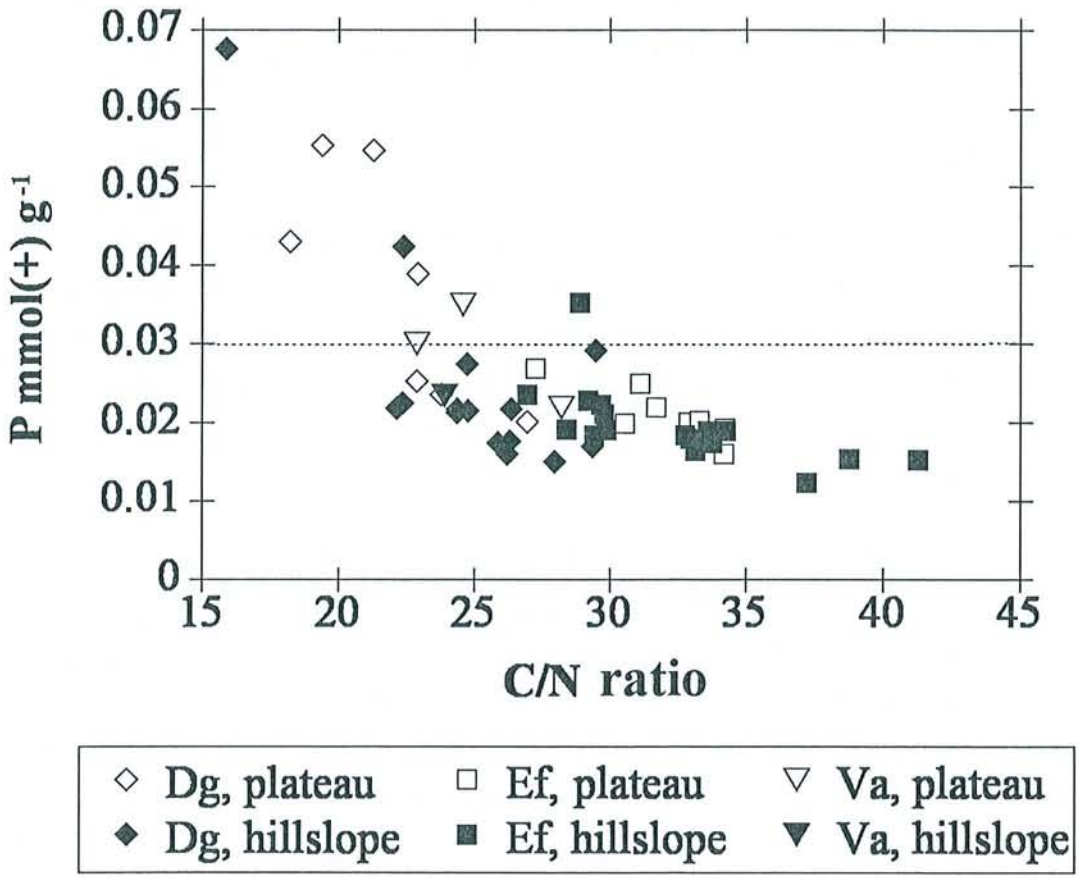


Fig. 6. Relation between leaf P concentrations and C/N ratio in 4 tree species : Eperua falcata (Ef), Dicorynia guianensis (Dg), Vouacapoua americana (Va) and Astrocaryum sciophilum (As).

(especially in the upper horizons) than in soils on the hillslopes. Total Sr contents were similar in soils on the plateau and on the hillslopes and slightly increased in each profile according to depth.

The Sr/Ca molar ratio on the soil exchange complex (Fig. 4c) decreased regularly down to 50 cm in the 4 profiles from 10^{-2} to 4 10^{-3}. Deeper, the Sr/Ca ratio stayed almost constant except in the profile 1 where very low Ca and Sr concentrations gave irregular values of Sr/Ca. Bulk soil Sr/Ca ratio was strongly higher (between 0.1 and 1), related to very low total Ca contents.

Total K concentrations (Table 1) were quite constant according to depth in the profile 2 on the plateau, while total K strongly increased in the weathered saprolite (profile 3) in relation to the muscovite content. The total iron content of the white saprolite (12 g kg^{-1}) was much lower than in the red saprolite (44 g kg^{-1}).

Leaf litter and root concentrations

Ca (0.5 mmol(+) g^{-1}) and Sr (3 µmol(+) g^{-1}) concentrations in leaf litter from the area around profiles 2 and 3 were higher than from the 2 other profiles (Ca: 0.25 mmol(+) g^{-1} and Sr: 1.5 µmol(+) g^{-1}). Ca and Sr concentrations (Fig. 5a, 5b) were lower in the fine roots below the litter than in leaf litter. Concentrations in superficial root were higher in the profiles 3 and 4 on the hillslopes. Fine root concentrations decreased rapidly with increasing depth, with slightly higher Ca concentrations in roots from profile 3 (as for exchangeable Ca).

Leaf litter Sr/Ca ratio (around 6 10^{-3}) was generally lower than the Sr/Ca of superficial fine roots. Roots Sr/Ca ranged from 7 to 15 10^{-3} between 0 and 50 cm, and increased in the weathered saprolite (Fig. 5c).

Leaf concentrations:

Only selected and sampled trees were represented on Fig. 1. First, we investigated a possible effect of leaf age on the different elements concentrations. The leaves noticed on the field as being young showed a high content of P and a low C/N ratio, as shown on Fig. 6. Considering that we had not detected all the young leaves during the sampling, we decided to regard as young all the leaves having a P concentration higher than 0.03 mmol(+) g^{-1} and a C/N lower than 30.

According to this criterion, young leaves were collected from 6 *Dicorynia* individuals, 4 of them being located on the TDM soils. No difference in Sr, Ca, Mg, K concentration and Sr/Ca ratio was found between young and old *Dicorynia* leaves on TDM soils. On SNS soils, the two young *Dicorynia* leaves had higher Mg and K concentrations. A high K concentration was also measured in young

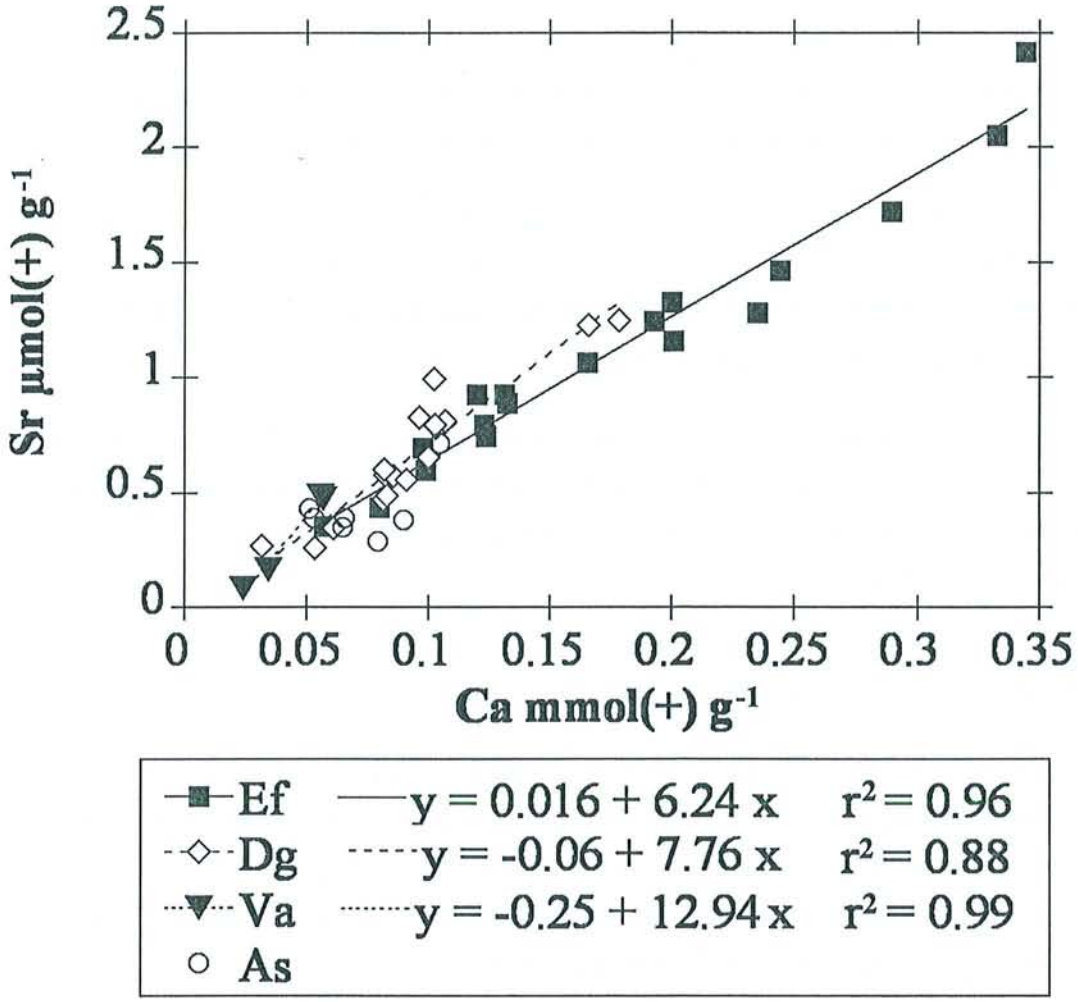


Fig. 7. Correlation between leaf Ca and Sr concentrations in Eperua falcata (Ef), Dicorynia guianensis (Dg), Vouacapoua americana (Va) and Astrocaryum sciophilum (As).

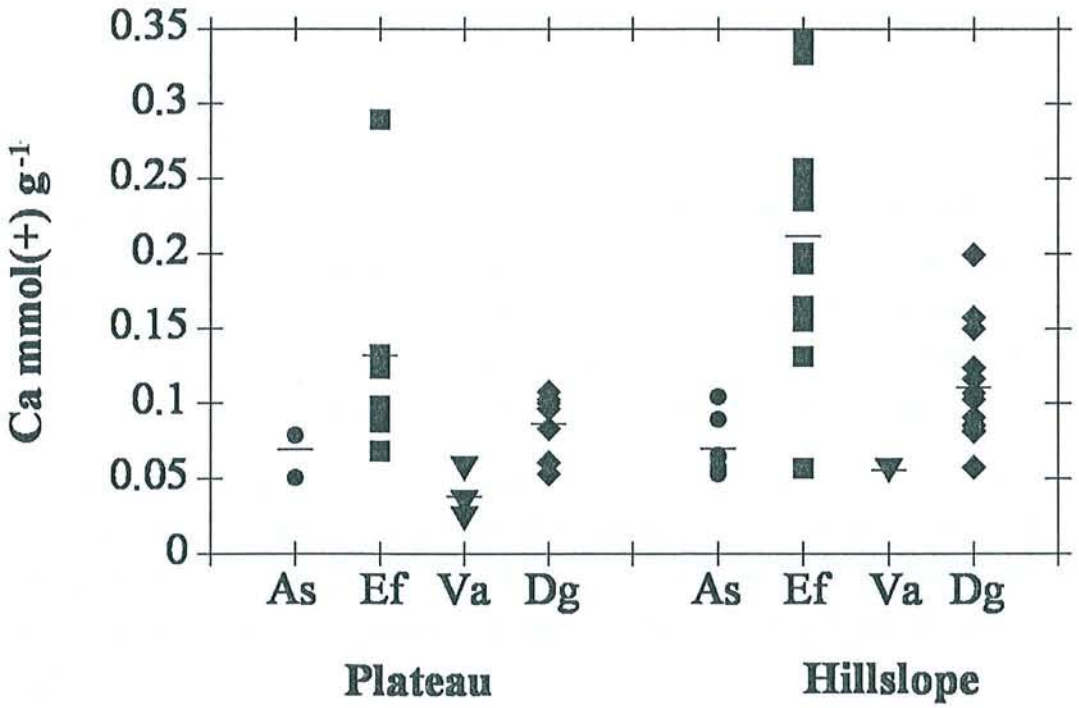


Fig. 8. Comparison between leaf Ca concentrations in Eperua falcata (Ef), Dicorynia guianensis (Dg), Vouacapoua americana (Va) and Astrocaryum sciophilum (As), growing on the plateau (TDM soil unit) and on the hillslope (SNS soil unit).

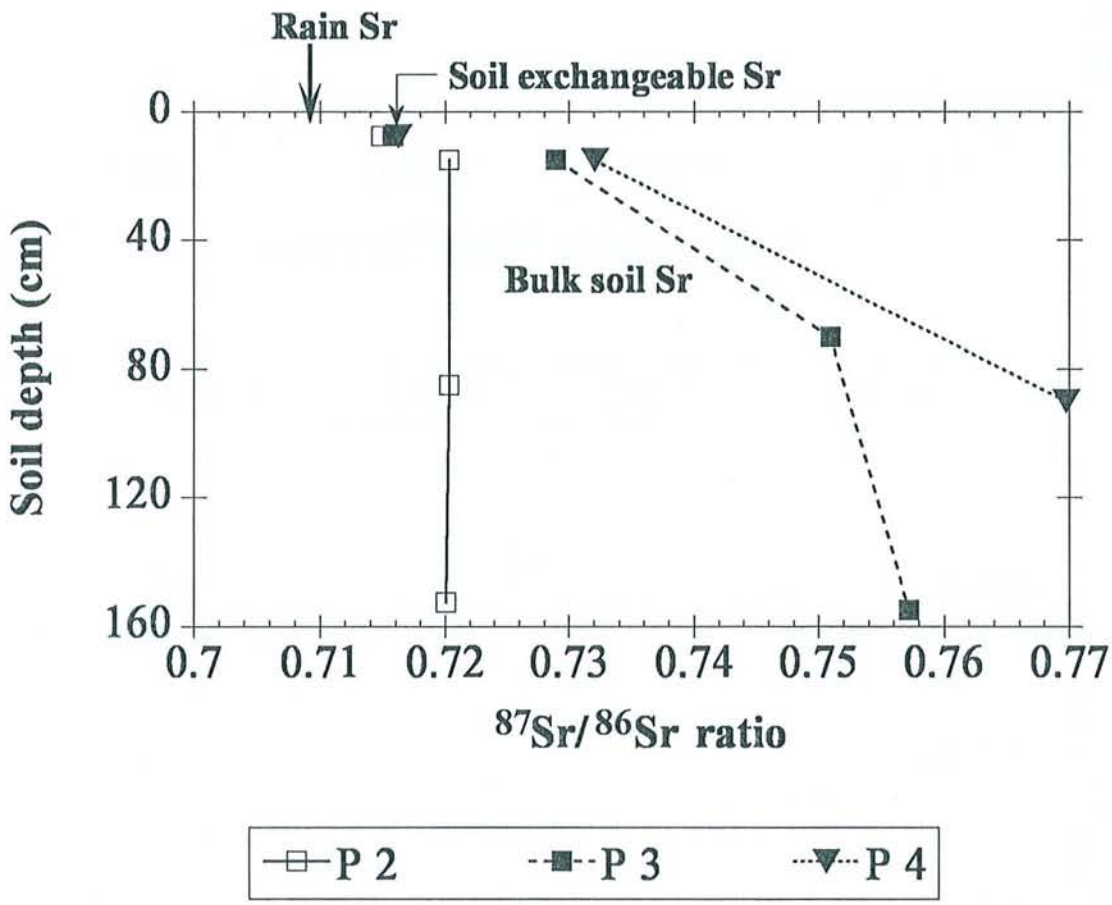


Fig. 9. Sr isotopic ratio of bulk soils of the plateau (profile 2 : P2) and the hillslopes (profiles 3 : P3 and 4 : P4) and of soil exchangeable Sr at 5-10 cm depth.

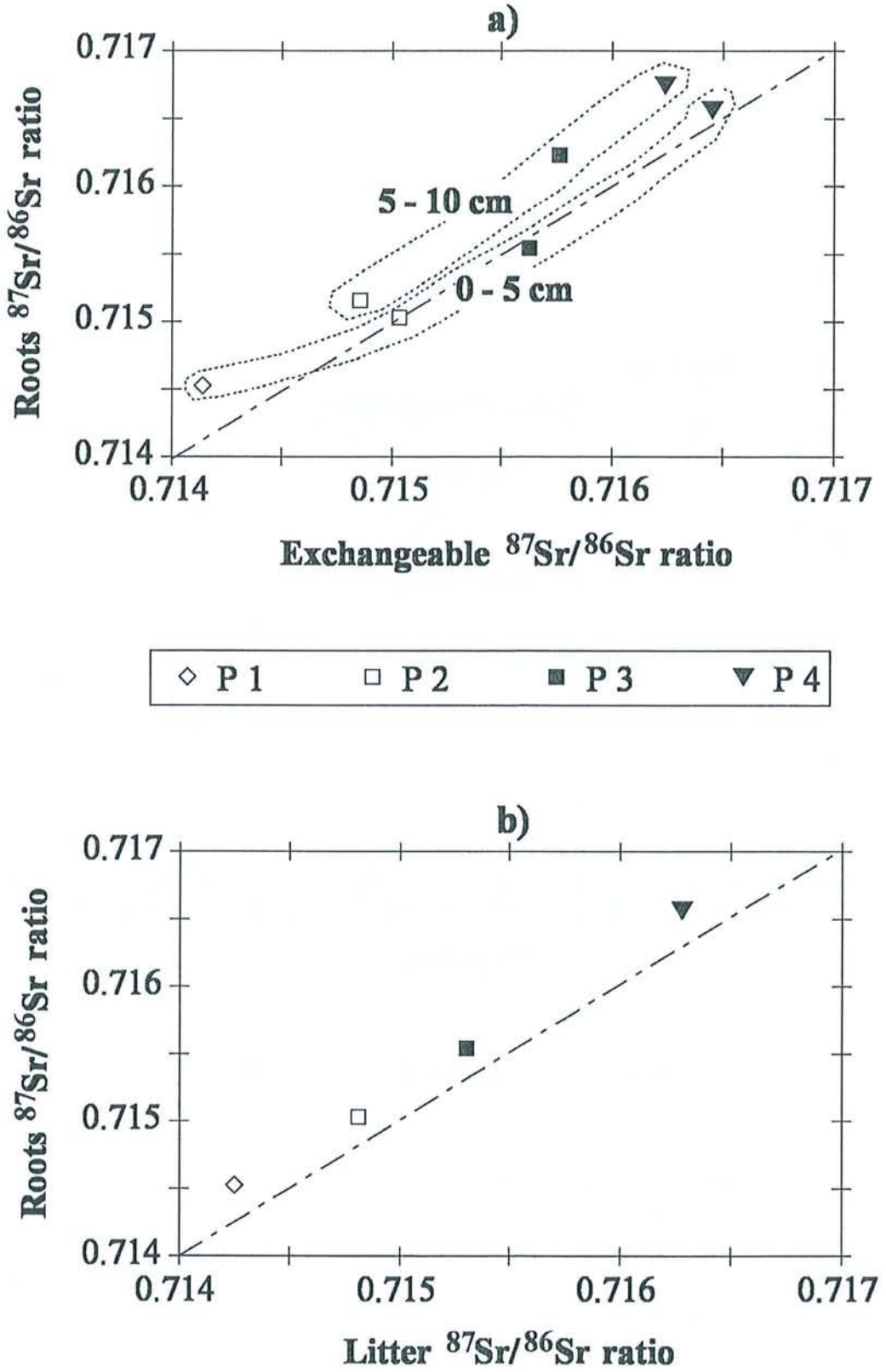


Fig. 10. a) Comparison between isotopic ratio of root Sr and exchangeable Sr at two soil depth (0-5 and 5-10 cm), in 4 profiles (P1, P2, P3, P4). b) Comparison between isotopic ratio of root Sr (0-5 cm depth) and litter Sr, in 4 profiles (P1, P2, P3, P4).

leaves sampled from one *Eperua*. But the leaf samples of *Eperua* with the highest C/N ratio and lowest P content, that could represented the oldest leaves, showed not difference in Ca, Sr, Mg, and K concentration. 2 leaf samples from *Vouacapoua* individuals had high P contents, low C/N with low Sr, Ca, Sr/Ca and high K concentrations compared to the others. Hence, at least for Ca and Sr, no age effect on leaf concentrations was detected.

Ca and Sr concentrations were strongly correlated in leaves of *Eperua*, *Dicorynia* and *Vouacapoua* (Fig. 7) but not in *Astrocaryum* palms.

On TDM soils, there was no significant difference in Ca and Sr concentrations (Fig. 8) in leaves between *Eperua* and *Dicorynia*, while concentrations in *Vouacapoua* leaves were lower. On SNS soils, leaf Ca and Sr concentrations in *Dicorynia* were significantly lower than in *Eperua* ($p < 0.005$), and higher than in *Astrocaryum* ($p < 0.02$) and *Vouacapoua*. The Sr/Ca molar ratio was higher ($p < 0.002$) in *Dicorynia* leaves ($7.4\ 10^{-3}$) than in *Eperua* leaves ($6.2\ 10^{-3}$) and in *Astrocaryum* leaves ($5\ 10^{-3}$).

Ca and Sr content in *Eperua* and *Dicorynia* leaves were higher in SNS soils as compared to TDM soils (Fig. 8), but the site effect was much more significant for *Eperua* ($p < 0.03$).

Mg concentrations in *Eperua* and *Astrocaryum* leaves (with or without considering young leaf samples) were significantly higher than in *Dicorynia* and *Vouacapoua* ($p < 0.006$), whatever the site (data not shown). There was no significant difference in leaf K concentrations (young leaves excluded), according to species or site, excepted in *Astrocaryum* which concentrations were higher on SNS soils than on TDM soils ($p < 0.04$). There was no significant difference in leaf P concentrations (young leaves excluded), according to species or site, excepted in *Astrocaryum* which concentrations were lower on TDM soils compared to the other species ($p < 0.002$).

$^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio variations in soils and roots

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of Sr in bulk TDM soils on the plateau (profile 2) was stable and close to 0.72 from surface to depth (Fig. 9). The isotopic signature of soils on the hillslope was close to 0.73 in the upper horizons, 0.76 in the red saprolite of profile 3 and 0.77 in the white saprolite of profile 4. In comparison, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of exchangeable Sr in the upper mineral layer (0-5 cm) varied within a narrow range, between 0.7141 - 0.7150 in TDM soils and 0.7156 - 0.7164 in SNS soils. Fine root Sr isotopic ratio was equal to soil exchangeable Sr in the layer 0-5 cm (except in profile 1) and slightly but consistently higher (+0.0004) in the 5-10 cm layer (Fig. 10a). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of leaf litter was on average 0.0003 units lower than in root of the 0-5 cm layer (Fig. 10b).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

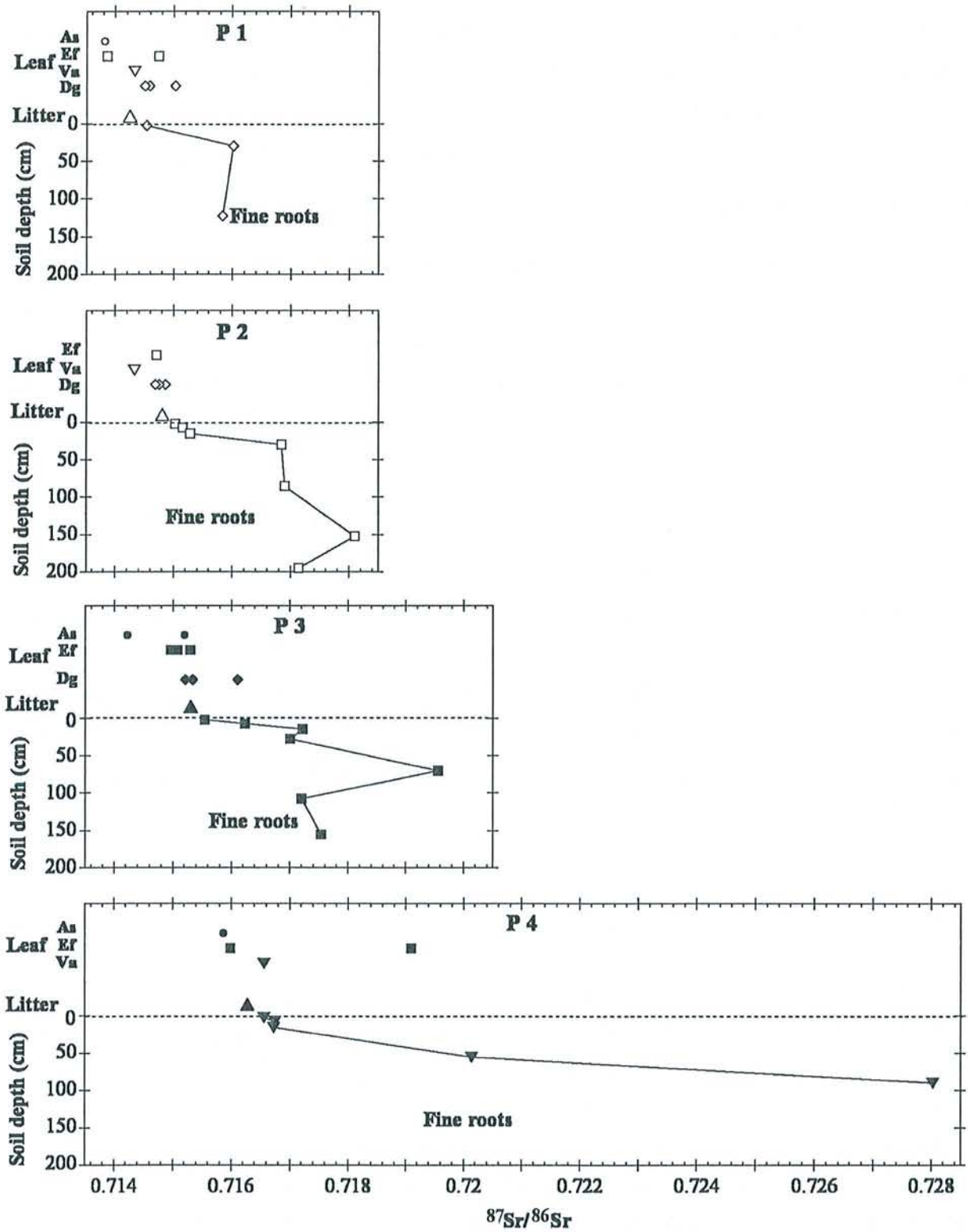


Fig. 11. Sr isotopic ratio in leaves of Eperua falcata (Ef), Dicorynia guianensis (Dg), Vouacapoua americana (Va) and Astrocaryum sciophilum (As), surrounding 4 soil profiles (P1, P2, P3, P4) and variation of root Sr isotopic ratio with soil depth. The location of the profiles is given on Fig. 1.

In the 4 studied soils, root $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio increased in relation to soil depth but gradients were more accused in SNS soils, especially in profile 4 (Fig. 11). In profile 1, root $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio increased continuously from 0.7145 to 0.7160 from the soil surface to the depth of 30 cm, and stabilised deeper. In profile 2, roots $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio increased from 0.715 to 0.718 between 0 and 150 cm. In profile 3, root $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio increased from 0.7155 to 0.7196 down to 70 cm depth and decreased deeper. In the profile 4, roots $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio increased slightly down to 20 cm depth and abruptly deeper in the weathered white saprolite.

At each site (Fig. 11), the leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of the trees below which the pits were dug, as well as neighbouring trees was always lower or close to the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic signature of fine roots in the upper 5 cm soil layer, with only one exception: one *Eperua* individual, near the profile 4, which signature (0.719), corresponded to the isotopic ratio of fine roots at a mean depth of about 40 cm.

Spatial relation between soil types, leaf isotopic ratio and leaf mineral content

4 distinct areas with increasing leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio could be identified and related to soil units (Fig. 12). The lowest isotopic ratios (mean = 0.7144, standard deviation: sd = $4\ 10^{-4}$) were measured in leaves of trees growing on TDM soils with a sandy texture, on the plateau (area I). The isotopic signature of trees on sandy clay soils on the plateau (mean = 0.7147, sd = $2\ 10^{-4}$) (area II) were slightly higher (non significant). Intermediate $^{87}Sr/^{86}Sr$ values (mean = 0.7152, sd = $5\ 10^{-4}$) were measured in leaves of trees growing on SNS soils, with or without hydromorphy, on the Southern-west slope (area III). The most radiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (mean = 0.7165, sd = $1\ 10^{-3}$) were observed in leaves of trees located on SNS soils with a white saprolite (Eastern slope), in trees close to the stream, and in trees located on sandy clay soils, 1-3 meter thick, over a white saprolite (area IV).

Within each area, leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio generally increased in the order: *Astrocaryum* < *Eperua* = *Vouacapoua* < *Dicorynia* (fig. 12). Because of the lateral variation of leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, trees were grouped according to their geographic and edaphic proximity in 12 couples *Eperua* - *Dicorynia*, 7 couples *Dicorynia* - *Astrocaryum* and 8 couples *Eperua* - *Astrocaryum*. For all *Eperua* - *Dicorynia* couples except one, leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio was higher in *Dicorynia* than in *Eperua* ($p = 0.015$). *Astrocaryum* palm isotopic ratio was lower than *Dicorynia* leaf ($p = 0.02$) and *Eperua* leaf ($p = 0.016$).

Considering one individual per species, the closest to each litter sampling areas and comparing leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio with the associated leaf litter $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (Fig. 13) showed: Higher or close isotopic signature of *Dicorynia* leaf, slightly lower isotopic signature of *Eperua* leaf, always lower isotopic signature of *Astrocaryum* palm and variable signatures of *Vouacapoua* leaf.

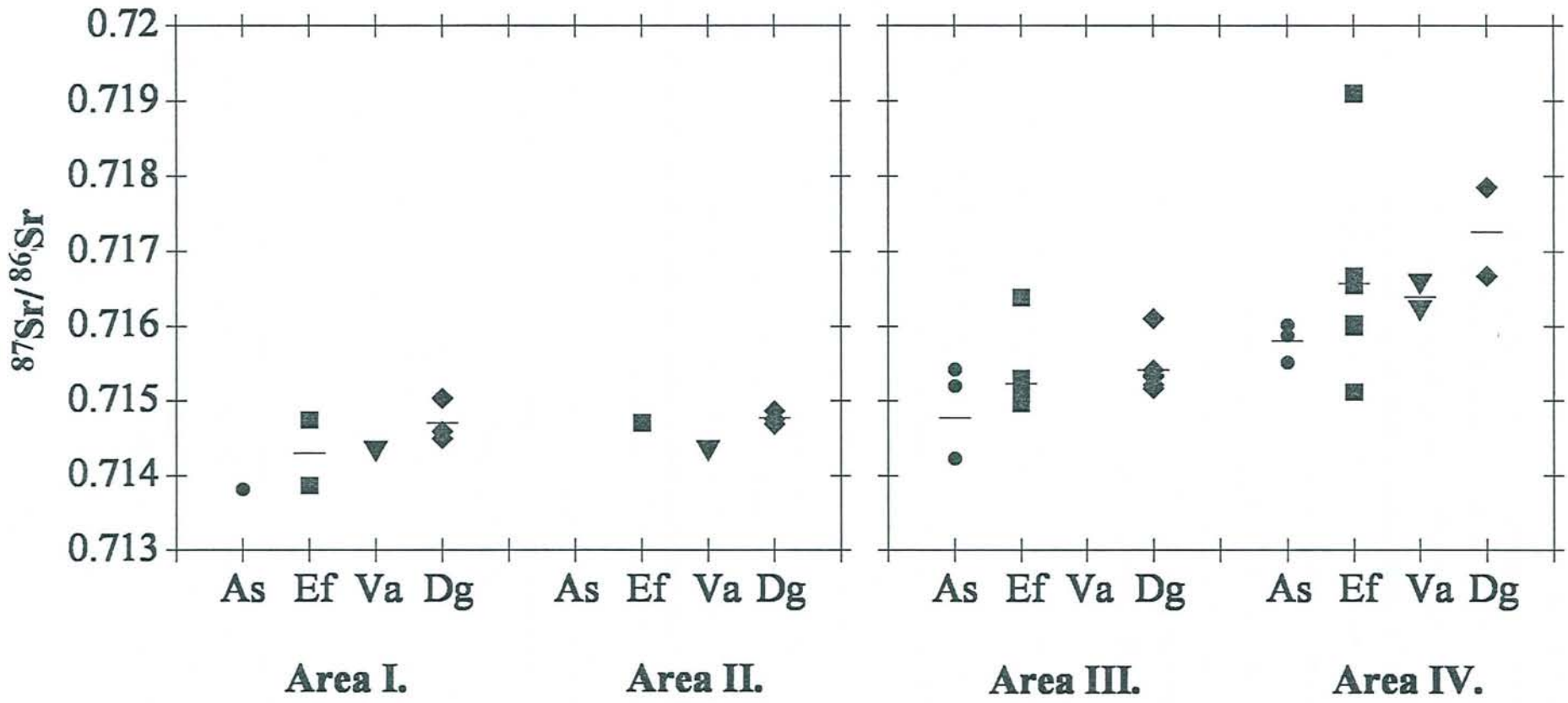


Fig. 12. Leaf Sr isotopic ratio in Eperua falcata (Ef), Dicorynia guianensis (Dg), Vouacapoua americana (Va) and Astrocaryum sciophilum (As), in area I, II, III and IV.

Over the whole of the site, tree DBH varied between 20 and 70 cm, and was especially variable for *Eperua* growing on SNS soils. No relation was found between tree diameter and leaf $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio. A weak relation between Sr concentration and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio was observed in leaves of *Eperua* on area IV but very large variations in Sr concentration were measured in area III without any variation of isotopic ratio (Fig. 14).

Discussion

Origins of Sr

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ variation of plant available Sr in relation to depth reflects the relative influence of soil derived radiogenic Sr versus rain derived Sr, as well as the variability of soil mineral composition.

The oceanic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is 0.709. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of major rains in the wet season was not measured, but should be close to this value because most rains come from the East, and the site is less than 30 km from the ocean. On the other hand, Négrel & Lachassagne (2000, submitted) measured higher values (0.712) in rains of continental origin collected during the dry season along the Maroni river. Hence, the average volume weighted isotopic ratio of atmospheric deposition might be slightly higher than 0.709.

Because the ionic radius of Sr is close to that of Ca, Sr is substituted to Ca in most Ca-bearing minerals. In another hand, Rb is substituted to K in most K-bearing minerals and the radioactive decay of ^{87}Rb produces ^{87}Sr. Hence, in a given rock, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of K-bearing minerals, with high Rb/Sr ratio, is higher than that of Ca-bearing minerals. In the thick sandy detritic cover of the plateau (profile 2), bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ was constant with soil depth, close to 0.72. Total Sr decreased from 30 to 20 toward the soil surface, which might be explained by a higher weathering in the upper soil layers in relation to lower pH and stronger fine root activity. We hypothesised that the $^{87}Sr/^{86}Sr$ of the Sr released by weathering was close to 0.72. In fact, if the $^{87}Sr/^{86}Sr$ of the Sr released by weathering was higher than 0.72, this would have induced a shift of bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ toward lower values, which was not observed. The age of this detritic material is unknown but this low isotopic ratio suggest that bulk soil Sr was mainly bound to Ca-bearing accessory minerals. Variations of total Sr and Ca were not related in the soil. But it should be noted that total Ca levels were extremely low in these soils, so that the increase of total Ca toward the soil surface probably reflected the contribution of very fine roots and organic residues.

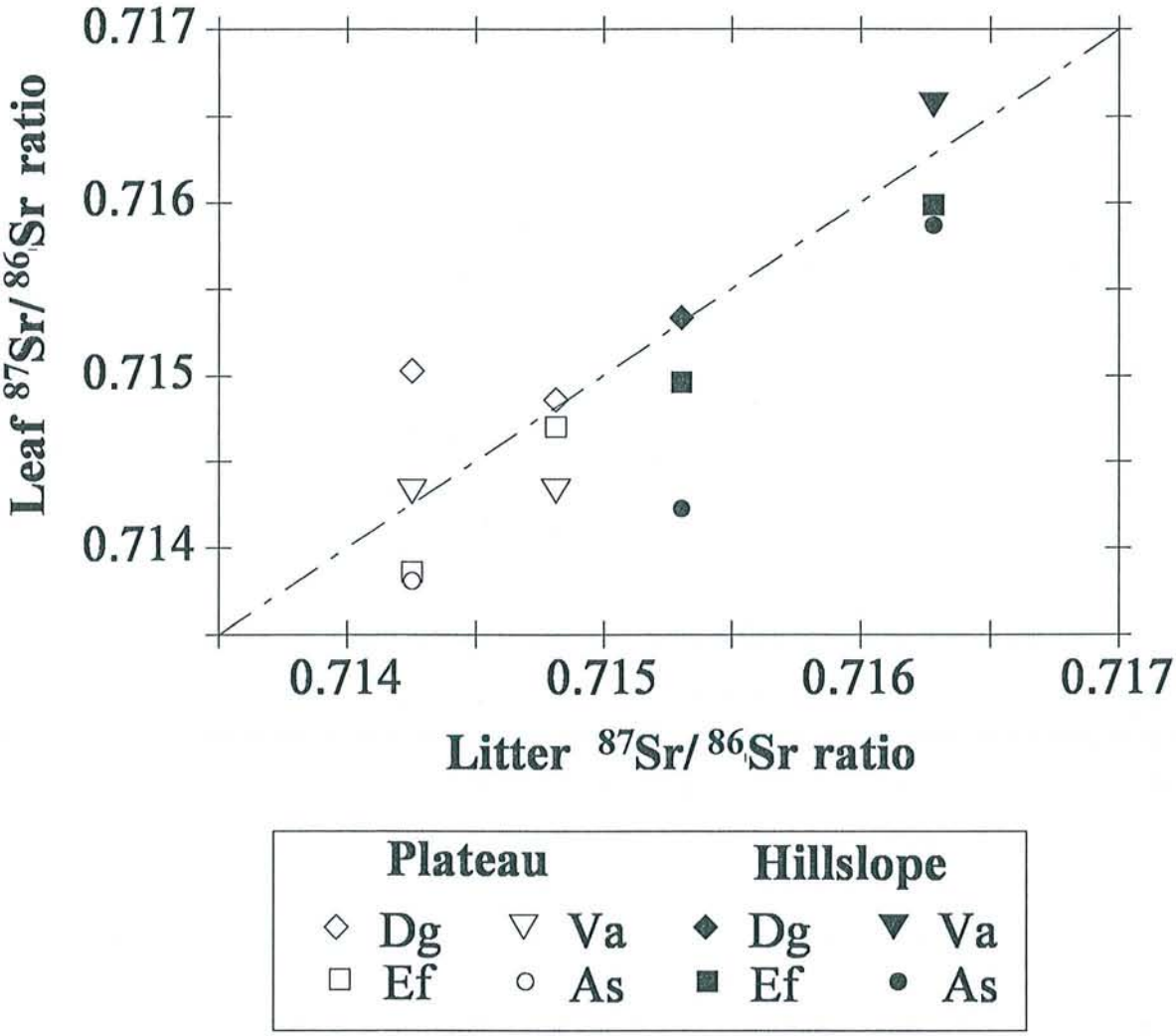


Fig. 13. Comparison between isotopic ratio of leaf litter Sr collected around 4 soil profiles and leaf Sr of the closest individual of each species.

Assuming a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio value of 0.72 for the Sr released by weathering from the sandy layers of the plateau and an oceanic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.709 for rain Sr, we calculated that about 50 % of leaf litter Sr would originate from atmospheric deposition in profiles 1 and 2.

On the hillslope, the bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the upper sandy horizons in profile 3 was slightly higher than on the plateau, possibly as a result of the higher content of loam from the saprolite. Bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of sandy horizons in profile 4 was slightly higher than in profile 3, while bulk soil concentrations in Ca, Sr, Rb, Fe were much lower (Table 1.) compared to the other profiles. In the loamy saprolites, bulk soil isotopic ratios were much higher than in the sandy layers. Transformation of the red or yellow muscovite-dominated saprolite into a white kaolinite-dominated saprolite, releases mainly K but also Ca, as demonstrated by Grimaldi et al. (1994) in Guyana, and certainly Sr. The higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the white saprolite (profile 4) compared to the red saprolite (profile 3) may be ascribed to this mineral transformation and/or to a spatial variation of the parent material composition.

In bulk soil samples, Sr isotopic ratio was strongly and linearly related to Rb/Sr concentration ratio, but slopes differed for sandy horizons and the saprolites. Hence the variations of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio were related to the variations of Rb-bearing minerals. As, on the hillslope, the most weathered horizons had the highest Rb/Sr and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios, we concluded that the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the Sr released by weathering from these horizons was lower than bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio.

Assuming that most of the Sr in trees located on the hillslope originate from the upper soil layers, and using Sr isotopic ratio values of 0.709 for atmospheric deposition and 0.725 / 0.730 for weathering, between 55 - 70% of tree leaf Sr would come from atmospheric deposition. These comparisons suggest that the contribution of atmospheric deposition to tree Sr supply was lower on the sandy free-draining cover of the plateau than on the hillslope where lateral drainage was favoured.

Isotopic variation of plant available Sr with depth

Root Sr isotope ratio is the closest indication of plant available Sr isotopic signature in the root environment, as shown by the comparison between root Sr and exchangeable Sr isotope ratio presented here (Fig. 10), as well as at other sites (Poszwa et al. 2000, unpublished). Sr is very poorly redistributed in the plant (Poszwa et al. 2000, submitted), which allows the development of sharp isotopic variations in roots with soil depth. Moreover, in deep soil horizons depleted in base cations, root Sr and isotopic ratio can be precisely analysed, while the isotopic ratio of exchangeable Sr is difficult to measure because exchangeable Sr is extremely low.

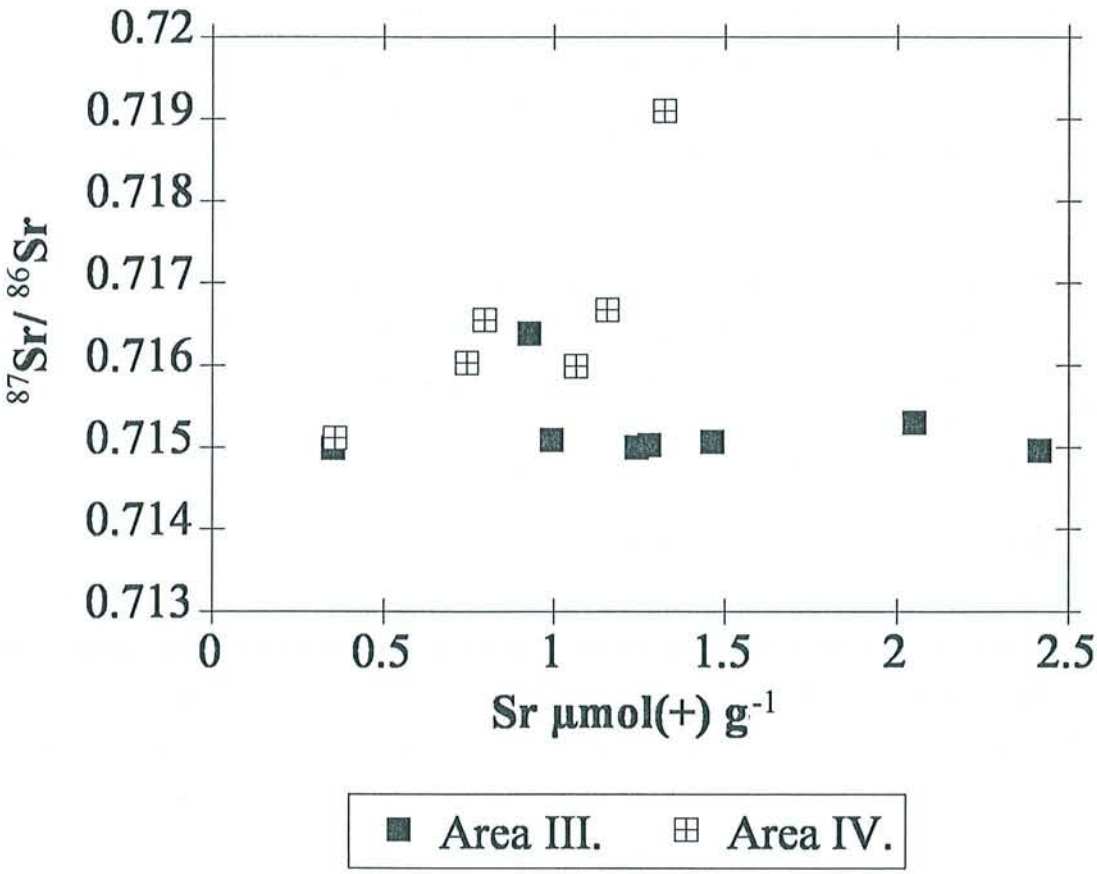


Fig. 14. Relation between Sr concentration and Sr isotopic ratio in leaves of Epurua falcata, on the hillslope.

From the data of Grimaldi (personal communication) and Négrel & Lachassagne (2000, submitted), we calculated that about 30 g ha^{-1} of Sr and 5 kg ha^{-1} of Ca were annually deposited by rain. Assuming a mean litterfall of 6 10^3 kg ha^{-1} yr^{-1} (Puig & Delobelle 1988) and using the concentrations we measured in litter, we calculated that between 360 - 760 g ha^{-1} of Sr and 30 - 61 kg ha^{-1} of Ca return on the soil surface through annual litterfall. Because the flux of Sr deposited in rain was small compared to the flux of Sr deposited annually in litterfall, tree leaf had almost the same isotopic ratio than the litter layer.

The sharp increase of root $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios within the first 50 cm of all profiles implies that:

(1) the flux of Sr deposited with rain and leached from the litter was tightly retained in the upper soil layer. In fact, drainage of litter derived or rain derived Sr would have resulted in a smoother isotopic variation with depth. The trapping of rain and litter leachates by the superficial root mat was already shown by Stark & Jordan (1978) using a ^{45}Ca addition experiment.

(2) the flux of Sr released by soil mineral weathering was not small compared to the flux of Sr entering in the soil with rain and litter leachates. Considering that 50 -70 % of tree Sr was derived from rain, between 13 and 30 g ha^{-1} yr^{-1} of Sr would be released by mineral weathering. As bulk soil Sr and Ca concentrations were close, a flux of Ca of the same order of magnitude may be suggested. Hence Ca deposition should be the main origin of tree Ca.

In comparison, the relative stability of root isotopic ratios below the depth of 50 cm in profiles 1, 2 and 3 suggest that weathering does release only minor amounts of Sr below this depth. This was obvious in profile 1 because the soil material becomes pure quartz sand at depth. It is also in agreement with the results of Grimaldi & Pedro (1994), that almost no weathering occurred in the red saprolite (profile 3), while the white saprolite (profile 4) was submitted to intense weathering.

Sr and Ca uptake.

Leaf isotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios were very close for neighbouring trees, whatever the species. The isotopic signature of the palm tree *Astrocaryum*, which was rooted in litter accumulations was only slightly lower than that of other species, probably as a result of direct uptake of Sr from rain. Although *Eperua* developed a much deeper rooting system than *Dicorynia*, the isotopic signature of *Dicorynia* was slightly higher. This probably result from the fact that the litter layer is more densely prospected by *Eperua* than by *Dicorynia* (Grandval 1993). But it clearly shows that the contribution of deep *Eperua* roots to Sr supply is unimportant or very occasional.

It may be argued that isotopic signatures were homogeneous among trees because trees develop superficial roots over a very large area (about 400 m^2), and thus converge toward the mean average litterfall signature. However it may be noted that we found one exception: one *Eperua*, close to profile 4, had a much higher isotopic ratio (0.719) than the litter. Therefore we believe that this mechanism could probably flatten isotopic variations among trees but would not have erased large isotopic differences reflecting different Sr origins.

Leaf Ca and Sr concentrations were strongly correlated in trees over the whole site, but not with leaf isotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, although Ca and Sr concentrations and isotopic ratios were higher on the hillslope than on the plateau. We interpret the higher concentrations on the hillslope as the result of the lateral drainage of solutions in the upper sandy layers during the dry season.

Finally, why was the uptake of Ca and Sr restricted to the upper layers? Several explanations may be given:

- Nutrients, especially Phosphorous (which is probably the limiting element in these ecosystems), were mostly available in the upper soil layers, as deep layers were chemically extremely impoverished. Hence, it was much more valuable for trees to densely prospect upper layers.

- Water deficits occurred only during a short period during the year. Longer drought periods would have favoured nutrient and water uptake by deep tree roots.

Conclusion

Deep roots in tropical rainforest soils do not seem to play an important role in tree nutrition. This may be explained by two main reasons: 1- Trees superficial root systems are extremely efficient in relation to the major availability of nutrients in litter. 2- hydrological deficits occur only during a short period in a year. Results of this present study confirm the general view that the nutrient cycle in rain forest occur mostly in upper soil layers. Besides, Sr isotopes measurements appear as a promising tool to study rooting strategies in heterogeneous multispecific tropical forests.

Acknowledgements:

We thank Tanguy Deville for his help in the field, Engref and Cirad at Kourou for offering field facilities, GIP Ecofor for funding and P. Brunet for his help in isotopic measurements.

References

Åberg G (1995) The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. Water Air Soil Pollut. 79: 309-322.

Austin MP, Ashton PS & Greig-Smith P (1972) The application of quantitative methods to vegetation survey. III. A re-examination of rain forest data from Brunei. J. Ecol. 60: 305-324.

Boye M (1963) La géologie des plaines basses entre Organabo et le Maroni (Guyane française). Paris. Impr. Nat. Mémoires pour servir à l'explication de la carte géologique détaillée de la France. Département de la Guyane française.

Burnham CP (1989) Pedological processes and nutrient supply from parent material in tropical soils. In: Proctor J (Ed) Mineral Nutrients in Tropical Forest and Savanna Ecosystems (pp 27-41). Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Canadell J, Jackson RB, Ehleringer JR, Mooney HA, Sala OE & Schulze ED (1996) Maximum rooting depth of vegetation types at the global scale. Oecologia 108: 583-595.

Capo RC, Stewart BW & Chadwick OA (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. Geoderma 82: 197-225.

Clark DB, Palmer MW & Clark DA (1999) Edaphic factors and the landscape-scale distributions of tropical rain forest trees. Ecology 80: 2662-2675.

Dambrine E, Loubet M, Vega JA & Lissarague A (1997) Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. Plant Soil 192: 129-132.

Faure G (1986) Principles of isotopes Geology, 2nd edition.Wiley J & Sons. New-York.

Ferry B, Atger C, Bereau M, Bonal D, Domenach AM, Fehri A, Garbaye J, Guehl JM & Roggy JC (2000) Stratégies d'acquisition et d'utilisation des ressources hydriques et minérales dans différents types de sol. Rapport d'étude au Ministère de l'Environnement, programme SOFT.

Grandval A (1993) Mise en évidence d'une structure spatiale du système de décomposition en relation avec la qualité de la litière en forêt guyanaise. DEA, université Pierre et Marie Currie, Paris VI.

Graustein WC & Armstrong RL (1983) The use of strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds. Science 219: 289-292.

Graustein WC (1989) $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios measure the source and flow of Sr in terrestrial ecosystems. In: Rundel P, Ehleringer J & Nagy K (Ed) Stable Isotopes in Ecological Research (pp 491-512). Springer Verlag, New York.

Grimaldi C & Pédro G (1996) Importance de l'hydrolyse acide dans les systèmes pédologiques des régions tropicales humides. Rôle de la forêt et conséquences sur la genèse des sables blancs tropicaux. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 323, série IIa: 483-492.

Grimaldi C, Fritsch E & Boulet R (1994) Composition chimique des eaux de nappe et évolution d'un matériau ferrallitique en présence du système muscovite-kaolinite-quartz. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 319, série II: 1383-1389.

Grimaldi M & Boulet R (1989) Relations entre l'espace poral et le fonctionnement hydrodynamique d'une couverture pédologique sur socle en Guyane française. Cah ORSTOM, sér. Pédol, XXV, 3: 263-275.

Gruau G, Martin H, Leveque B & Capdevila R (1985) Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of lower proterozoic granite-greenstone terrains in French Guyana, South America. Precambrian Research 30: 63-80.

Guehl JM (1984) Dynamique de l'eau dans le sol en forêt tropicale humide guyanaise. Influence de la couverture pédologique. Ann. Sci. for. 41: 195-236.

Jordan CF (1982) The nutrient balance of an Amazonien rain forest. Ecology 63: 647-654.

Lesack LFW & Melack JM (1996) Mass balance of major solutes in a rainforest catchment in the Central Amazon: Implication for nutrient budgets in tropical rainforests. Biogeochemistry 32: 115-142.

Négrel P & Lachassagne P (2000) Geochemistry of the Maroni River (French Guyana) during low water stage : Implications for water rock interaction and groundwater characteristics. J. Hydrol.: Submitted.

Nepstad DC, De Carvalho CR, Davidson EA, Jipp PH, Lefebvre PA, Negreiros GH, Da Silva ED, Stone TA, Trumbore SE & Vieira S (1994) The role of deep roots in the hydrological and carbon cycles of Amazonian forests and pastures. Nature 372: 666-669.

Oliva P, Viers J, Dupré B, Fortuné JP, Martin F, Braun JJ, Nahon D & Robain H (1999) The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoétélé site, Cameroon. Geochim. Cosmochim. Acta 63: 4013-4035.

Poszwa A, Dambrine E, Pollier B & Atteia O (2000) A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. Plant Soil: Submitted.

Puig H & Delobelle JP (1988) Litter production, necromass and mineral content of litter in a lowland rain forest of French Guiana. Revue d'Ecologie: La Terre et la Vie 43: 3-22.

Roche MA (1982) Evapotranspiration réelle de la forêt amazonienne en Guyane. Cah ORSTOM, sér. Hydrol., XIX, 1: 37-44.

Roggy JC, Prévost MF, Gourbiere F, Casabianca H, Garbaye J & Domenach AM (1999) Leaf natural ^{15}N abundance and total N content as potential indicators of plant N nutrition in a rain forest of French Guiana with emphasis on legumes and pioneer species. Oecologia 120: 171-182.

Sabatier D, Grimaldi M, Prévost MF, Guillaume J, Godron M, Dosso M & Curmi P (1997) The influence of soil cover organization on the floristic and structural heterogeneity of a Guianan rain forest. Plant ecol. 131: 81-108.

Stark NM & Jordan CF (1978) Nutrient retention by the root mat of an amazonian rain forest. Ecology 59: 434-437.

Veillon L (1990) Sols ferrallitiques et podzols en Guyane septentrionale. Relations entre systèmes de transformation pédologiques et évolution historique d'un milieu tropical humide et forestier. Thesis, Univ. Paris VI, ORSTOM.

Wickman T & Jacks G (1993) Base cation nutrition for ppine stands on lithic soils near Stockholm, Sweden. Appl. Geochem.Suppl. Issue 2: 199-202.

Wickman T (1996) Weathering Assessment and nutrient availability in Coniferous Forests. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.

Article 3

Variations of Ca and Sr concentrations and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in boreal forest ecosystems. Role of biocycling and depth of root uptake.

Poszwa Anne, Ferry Bruno, Dambrine Etienne, Pollier Benoît, Wickman Tonie, Loubet Michel & Bishop Kevin.

(Soumis à Biogeochemistry)

Variations of Ca and Sr concentrations and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in boreal forest ecosystems: Role of biocycling and depth of root uptake

Key words: Biocycling, Boreal forest, Ca, *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, Sr isotopes, Sweden, Uptake.

Abstract. The mean depth of Sr and water uptake in mixed Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) stands was investigated, using natural variations of $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{18}O/^{16}O$ in soils in relation to depth. Three spruce-pine pairs were studied on a podzol and a peat in Northern Sweden. Tree leaf and wood, as well as soils, soil solutions and roots below each tree were analysed for Sr and Ca concentrations and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio. The $^{18}O/^{16}O$ ratio was also determined in xylem sap and soil solutions in relation to depth.

The $^{18}O/^{16}O$ data indicated a deeper uptake of soil water by pine than spruce on the podzol site and a superficial uptake by both species on the peat. Although the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio generally increased in soils in relation to depth, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in spruce wood was generally higher than in pine wood. Moreover, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of roots in the podzol and soil solutions in the peat were systematically higher below spruce than below pine. Strontium and Ca concentrations were much higher in spruce needles than in pine needles. Higher Sr and Ca concentrations could also be observed on the soil exchange complex and in the soil solutions below the spruce. In order to explain this apparent paradox, we investigated the possible effects of interspecific variations in Sr cycling, soil mineral weathering and depth of Sr uptake on soil and tree $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio. A simple model describing the variation of tree and soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in relation to Sr fluxes at the podzol and peat sites allowed us to explain why the isotopic signature of available Sr in soils was a result of differences in the biocycling of the two tree species. The comparison between the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in wood and root or soil solutions below each species suggested that the vertical distribution of water and Sr uptake depth were similar.

Introduction

Base cations are supplied to forest ecosystems from two primary sources: atmospheric deposition and weathering of soil minerals. Many studies have attempted to quantify these two sources, because the sustainability of forest ecosystem fertility depends on these fluxes (see for instance Johnson & Lindberg 1992). At some sites, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the Strontium (Sr) deposited from the atmosphere and released by weathering differ. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of atmospheric deposition is

mostly influenced by the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the ocean. In Sweden the atmospheric $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio varies between 0.709-0.716 (Wickman 1996). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of rocks varies according to their age and original content of Rb and Sr (Faure 1986) because ^{87}Sr derives from the radioactive decay of naturally occurring ^{87}Rb (half-life 4.88 10^{10} years). This isotopic difference can be used to track Sr origin (Graustein & Armstrong 1983; Graustein 1989; Åberg 1995). As the chemical structure of Sr is close to that of Ca, the use of Sr isotopes to quantify Ca fluxes in forest have been developed in a number of recent studies (see the review by Capo et al. 1998). The method, however, is associated with several inconveniences. Among these is the difficulty of measuring the isotopic ratio of the Sr released by weathering (Wickman & Jacks 1992; Bain & Bacon 1994; Bullen et al. 1997), as well as the likelihood that Ca and Sr cycling in soils and plants may differ (Elias et al. 1982; Poszwa et al. 2000).

In an earlier study in Northern Sweden, Bishop & Dambrine (1995) used the gradient of decreasing $^{18}O/^{16}O$ ratio in soil water with soil depth to ascertain the mean depth of water absorption by different tree species growing in a mixed stand. Those results showed that water uptake by Pinus sylvestris roots was on average deeper than that by Picea abies roots. This confirmed earlier speculations based on root density profiles. In this study, on a nearby stand within the same catchment, we investigated the mean depth of Sr and water uptake in order to determine whether water and Ca uptake patterns were similar. This issue is interesting to tree physiologists and critical for many soil cycling and acidification models in explaining the development of base saturation with soil depth. We hypothesised an increase of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of bioavailable Sr with soil depth (Wickman 1996; Dambrine et al. 1997). To test this hypothesis, we measured the variation of Ca and Sr concentrations and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in trees and soils in relation to soil depth. Two sites were investigated, a mid-slope podzol on till, and a peat soil further down that slope. These soil types are the most common in boreal forests.

Materials and methods

General situation

The small (50 ha) Svartberget-Nyänget experimental catchment is located in the northern part of Sweden (62°14'N, 19°46'E), 55 km north-west from the city of Umeå on the Gulf of Bothnia. The elevation varies between 235 and 310 meters. The mean annual air temperature during the last decade was 1.1°C with an annual precipitation of 600 mm, about 40% of which fell as snow. The growing season begins in May and ends in September. The deposition chemistry is characterised by a relatively low deposition of sulphur and nitrogen and a small degree of marine influence. The mean wet deposition for the period 1986-1989 was 6 kg S ha^{-1} yr^{-1} and 4.7 kg N

ha^{-1} yr^{-1} with a very low dry deposition (Grip & Bishop 1990). Since then, deposition of S and N has declined by ca 50% (Bishop et al., 2000).

Streamwater flows southwards from an 8 ha open mire through a small, ditched creek surrounded by till ridges. Average annual runoff has been 300 mm. Pure Scots pine (*Pinus sylvestris*) stands cover the till slopes of the catchment and small patches of the mire. Pine is mixed with Norway spruce (*Picea abies* karst L.) and birch (*Betula sp)* in the lower part of the slopes. The field layer consists mainly of dwarf shrubs (especially *Calluna vulgaris, Vaccinium myrtillus, Vacc. vitis-idaea*) with a bottom layer of mesic mosses (*Pleurozium schreberi* and *Hylocomium splendens*) on the slopes. *Sphagnum* (spp) covers the mire and the soil in the band of peat along the stream.

The bedrock is characterised by veined gneisses of the proterozoic period (1880 Ma) with minor dykes of metamorphosed ultrabasic rocks. There is a shift to inland granites further North and West (10-30 km). This bedrock is overlain by locally-derived glacial till on the slopes and fluvioglacial sediments in the lower part (Ivarsson & Johnson 1988). The bulk mineralogic composition of the till is very much influenced by the variability of the bedrock composition and the dominant rock types. Soils types are podzol on well drained slopes and peat in the lower areas of the catchment, often adjacent to stream. The stream draining the mire and an ephemeral tributary west of the stream, were deepented and straighteed ca 1920 in order to improve the growth of the forest on the peat soils which were grazed during the 1800's and early 1900's.

Study sites

Two sites were chosen about 50 meters from the site originally studied by Bishop & Dambrine (1995). At both of the new sites (as at the original site), there was a mixed stand of spruce and pine of about the same size. The new sites differed with respect to their drainage.

- The Sva 1 podzol site is similar to the original site, located mid slope on the till. The soil is a well-drained podzol, with a sandy texture, and rich in boulders throughout the whole profile. The humus layer is a mor with an average thickness of 5 cm and distinct L, F and H layers. A dark organo-mineral layer (A horizon) sometimes appears as a transition between the H horizon, and the bleached layer (E horizon) (Table 1). The combined thickness of the E (and A) horizons averages 15 cm. The Bh horizon is irregular, but about 5 cm thick. The spodic Bs horizon is well developed and ca 20 cm thick. Transitions between the Bh, BC and C horizons are diffuse. The micromorphology, mineralogy and chemistry of a podzol profile, referred to as Nyänget, located on the upper slope of this catchment, has been studied in detail by a team of soil scientists (Lundström et al. 2000). After Olsson and Melkerud (2000), soil weatherable primary minerals in the BC horizon are Biotite (2%), Hornblende (4.1%), Plagioclase (3.6%), Alkali-feldspar (18.4%), and Muscovite (0.8%), among which plagioclase and biotite are the most weathered. The degree of weathering of most minerals increased slightly from the BC to the Bs except for hornblende,

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Figures legend

Tree organs: —■— spruce - ▲ - pine

Soil solution: —□— below spruce - △ - below pine ○ mixed

C.S : Centrifuged Solution G.S : Gravitational Solution

● groundwater (Gw) ◇ Bulk soil × Exchangeable (Exch)

the abundance of which decreased strongly to 2.8 %. Minerals in the E horizon are Hornblende (2.5%, mostly weathered), Plagioclase (2.6%, mostly weathered), Alkali-feldspar (18.1%, partly weathered), and Muscovite (0.6%). Biotite was no longer present.

The Sva 3 peat site is located in a flat area of *Sphagnum,* 20 m from the stream. The dark organic layer is 60 cm thick. The mineral particle content increases below 60 cm depth. This reduced, deep mineral horizon below 60 cm is dark grey, sandy and is derived from fluvioglacial sediments. The free ground water table dropped down to 50 cm depth during the very dry summer of 1997, and approached the soil surface during the summer 1998, which was a rather wet summer.

Sampling

Studies were conducted in the summers of 1997 and 1998. In 1997, a spruce-pine pair was studied on both the podzol site (Sva 1-A) and the peat site (Sva 3-A). Each pair of spruce and pine stood no more than 2-3 m from one another, and had about the same diameter and height. Next to each tree, one meter from the base of the trunk, one soil pit (50 x 50 cm) was dug. From each soil layer down to the groundwater table (between 60 and 100 cm), the whole of the fine earth was sampled, sieved at 4 mm and sealed in plastic bags. Groundwater was collected from the peat. Soils were centrifuged in the lab (14000t/min) and soil solutions were collected, bulked per horizon, and immediately sealed to avoid evaporation. Each tree was cored at 30 cm above soil level and the cores were immediately sealed. Twigs and needles were sampled. In 1998, two additional spruce-pine pairs were chosen from both the podzol (Sva 1-B and C) and peat (Sva 3-B and C) sites.

At the podzol site in 1998, four 50 x 50 cm soil pits, at a distance of one meter from the trunk, were dug around each tree from the three pairs that were studied (24 soil pits in total). The whole of the fine earth was sampled, sieved at 4 mm and roots were separated. Roots from the different pits around each tree were bulked by horizon. Groundwater was collected from each soil pit and also bulked by tree. Soil samples for each horizon were bulked in order to obtain a mean soil profile for the podzol site.

At the peat site, around each tree from the two pairs studied in 1998 (B and C), three pits were dug one meter from the base of the trunk (12 pits in total). Fine roots were collected in the white layer constituted by dead, but not yet decomposed Sphagnum. As we didn't observe living roots deeper than this layer, bulk soils were sampled at different depths. Soil solutions were collected in the field by manual pressure (because of their high water content), except from the deeper mineral horizon for which we used centrifugation. Solutions were bulked in the field per tree and per horizon (L+F, 0-20; 20-50 and 50-80 cm). In order to obtain a mean peat profile, all soil samples were bulked by horizon.

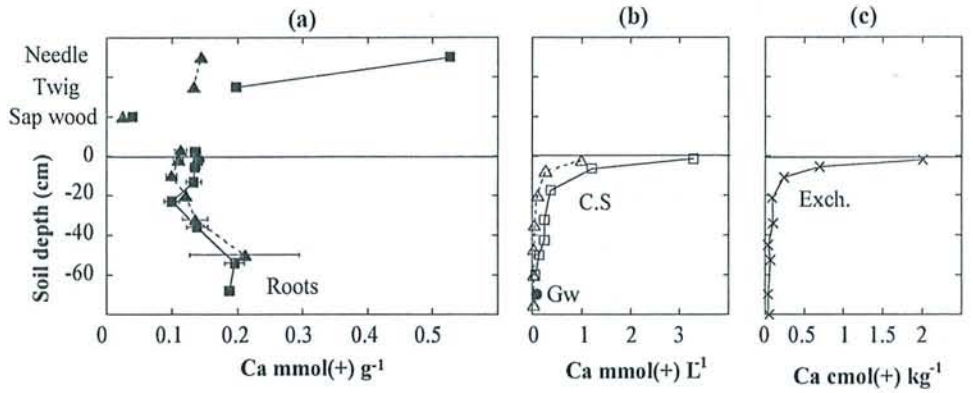


Fig. 1. Sva 1, podzol. Ca concentration (a) in spruce and pine needles and twigs, wood and roots (mean ± standard error (se) of couples A, B, C); (b) in centrifuged soil solutions below spruce and pine (couple A) and in a composite sample of groundwater below couples A, B, C; (c) on the soil exchange complex from composite samples below couples A, B, C.

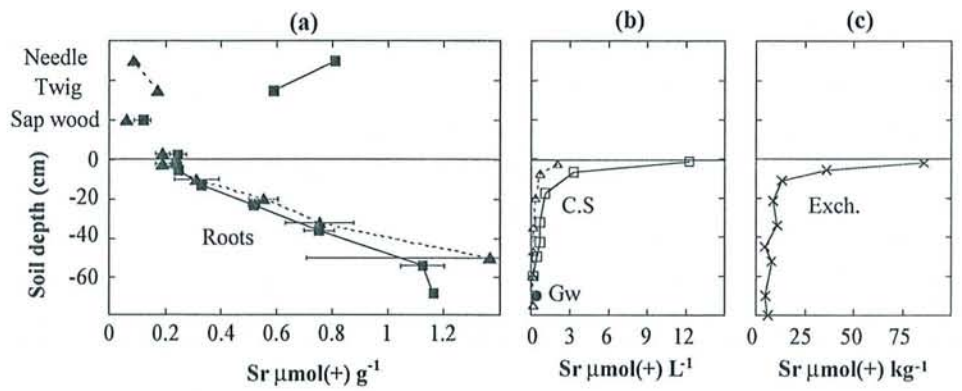


Fig. 2. Sva 1, podzol. Sr concentrations (a) in spruce and pine organs; (b) in soil solutions and groundwater; (c) on the soil exchange complex. Origin of samples are given in Fig. 1 legend.

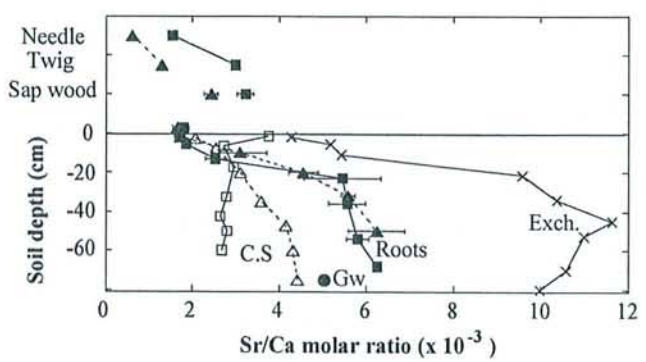


Fig. 3. Sva 1, podzol. Sr/Ca molar ratio in spruce and pine organs, in soil solutions and groundwater and on the soil exchange complex. Origin of samples are given in Fig. 1 legend.

Each study tree at both sites was cored several times (following different directions) and sap wood was collected from the trunks 30 cm from their base. Tree ages, diameters (at breast height, « DBH ») and height (using a Digital hypsometer Forestor vertex) were measured. Water samples from the upstream mire and from the stream were collected in the summer of 1997 and 1998.

Samples preparation and analytical methods

The natural abundance of ^{18}O in xylem sap and soil water was measured, after equilibration with CO_2 (Epstein & Mayeda 1953) using a Finnigan Delta E spectrometer. The analytical accuracy is 0.1 δ ‰ (Mathieu & Bariac 1996).

Roots were separated by tree species first in the field, and then more precisely before washing. Roots with a diameter less than 2 mm were kept, then cleaned from soil particles in ultrapure water, and then finally using a paintbrush. All fine roots and sap wood samples were dried at 65°C, and finely ground. A digestion bloc system (Tecator 40 1016) was used for digesting 0.5 g of sample in 10 ml of HNO_3 that had been purified by double distillation.

Soils were air dried, then sieved at 2 mm. Exchangeable Ca and Sr were extracted by twice shaking 10 g of soil in 50 ml of high purity, one molar NH_4Cl for one hour on both occasions. Aliquots of the fine earth from the bulked soil profile horizons were ground to uniform fine consistency in an agate mortar. 100 mg were digested overnight with 1 ml of HNO_3 (purified by double distillation) and 1 ml of high purity HF. After evaporation, the total bulk soil digestion was obtained by adding $HClO_4$ and H_2O_2, to suppress Ca fluorides and organic matter residues.

All water samples were filtered (0.45 μ). Peat solutions were first centrifuged (20 minutes at 3500 t/min) prior to filtration.

All Ca and Sr concentrations were measured by ICP-AES except total Sr contents of soils measured by ICP-MS. For isotopic measurements, aliquots of samples containing about 500 ng of Sr were evaporated, treated with high purity HNO_3 + H_2O_2 in order to remove organic matter remains, then evaporated to dryness in Teflon beakers. Samples were dissolved with 2 molar HCl and passed through ion exchange columns containing 8 ml of a Temex 50WX8, 200-400 mesh resin. Sr was collected after elution by HCl 2N and 4N and evaporated to dryness. The concentration of Sr in chemical blanks was lower than 2 ng L^{-1}. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of samples was measured by mass spectrometry (Finnigan Mat MS 261). The NBS 987 standard was used to control and standardise the measurements. Measurement accuracy was always below 2.10^{-5}.

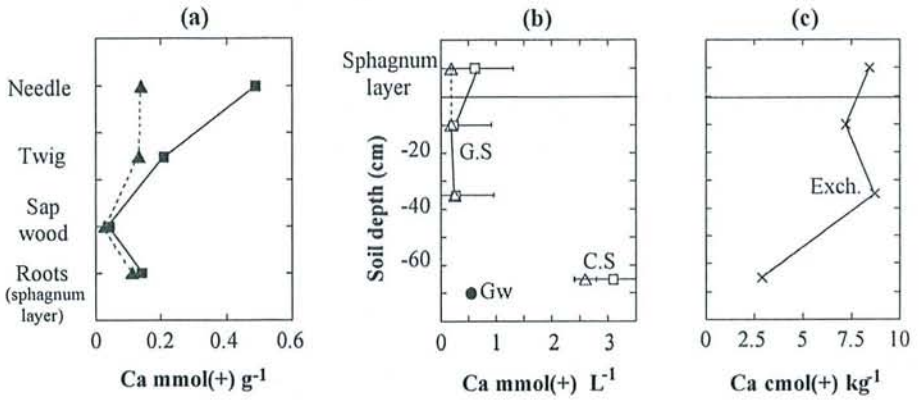


Fig. 4. Sva 3, peat. Ca concentrations (a) in spruce and pine needles and twigs, wood and roots (mean of couples A, B, C); (b) in soil solutions below spruce and pine (mean ± se of couples B and C) and in a composite sample of groundwater below couple A; (c) on the soil exchange complex from composite samples below couples B and C.

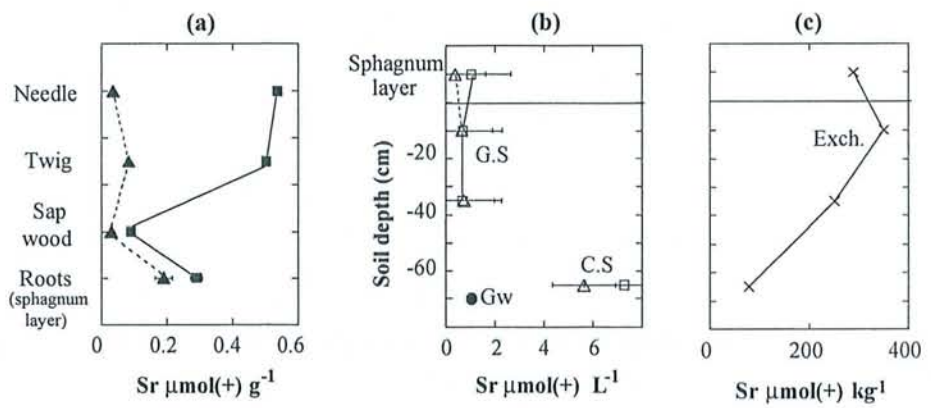


Fig. 5. Sva 3, peat. Sr concentrations (a) in spruce and pine organs; (b) in soil solutions and groundwater; (c) on the soil exchange complex. Origin of samples are given in Fig. 4 legend.

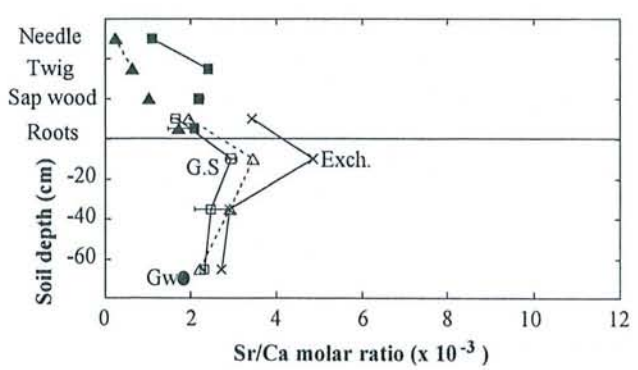


Fig. 6. Sva 3, peat. Sr/Ca molar ratio in spruce and pine organs, in soil solutions and groundwater and on the soil exchange complex. Origin of samples are given in Fig. 4 legend.

Results

Variations in Ca and Sr concentrations

At both sites, Ca (Fig. 1a & 4a) and Sr (Fig. 2a & 5a) concentrations in trunk wood, twigs and needles were always higher in spruce than in pine. In spruce, Ca concentrations strongly increased from trunk wood to twig and from twig to needle. In pine, Ca concentration increased from trunk wood to twig (less than in spruce), but did not change from twig to needle. In spruce, Sr concentrations strongly increased from trunk wood to twig but increased only slightly from twig to needle. In pine, Sr concentrations increased slightly from trunk wood to twig but decreased from twig to needle. In both species, the Sr/Ca molar ratio (Fig. 3 & 6) decreased from trunk to needle.

At the podzol site (Fig. 1a), root Ca concentrations were constant down to 30 cm, and increased slightly below that depth. The Ca concentration in the surface horizon below pine was slightly lower than below spruce. Root Sr (Fig. 2a) concentrations were similar in pine and spruce and regularly increased with depth from the surface. Variations of Ca and Sr concentrations in centrifuged soil solutions and on the soil exchange complex under spruce and pine were closely related (Fig 1b & c). Exchangeable Ca and Sr concentrations rapidly decreased from high levels in the humus to very low levels in the mineral horizons. Nevertheless, Ca and Sr concentrations in the soil solution of upper horizons were higher below spruce than below pine. From H/ E horizons to Bh/ Bs horizons, the Sr/Ca molar ratio increased strongly in roots and on the exchange complex, but the Sr/Ca values on the exchange complex were always higher than in fine roots (Fig. 3). The Sr/Ca ratio was lower in soil solutions than on the exchange complex and almost constant with depth. In the podzol (Table 1), bulk soil Ca and Sr contents were slightly lower in the E layer and higher in the BC and C horizons.

In peat, exchangeable Ca (Fig. 4c) and Sr (Fig. 5c) concentrations were high in comparison to the podzol site. These concentrations varied little down to 40 cm and decreased below that depth. In gravitational solutions, Ca (Fig. 4b) and Sr (Fig. 5b) concentrations were quite constant with depth. In the upper layer, Ca concentrations were slightly higher below spruce. Concentrations in soil solution extracted by centrifugation from the deeper, mostly mineral layer, were higher than in groundwater, and stream water. The Sr/Ca ratio on the exchange complex was higher than in soil solutions down to 40 cm depth (Fig. 6).

In the deep mineral horizon of the peat (Table 1), bulk soil Ca, Mg and Fe contents were close to that measured in the podzol surface horizon, while Sr, Na and K content were close to that measured in the BC and C horizons.

Table 1. Bulk soil total C, Ca, Mg, Na, K, Fe, Sr concentrations and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the podzol profile and in the peat deepest mineral horizon.

Horizon depth	**pH**	**C**	**Ca**	**Mg**	**Na**	**K**	**Fe**	**Sr**	**$^{87}Sr/^{86}Sr$**
cm	water			g kg^{-1}				mg kg^{-1}	
				Sva 1: Podzol					
A (4-7)	4.1	127	11.1	2.7	8.6	12.0	4.4	172	0.74001
E (7-15)	4.2	17	10.1	3.3	8.1	12.6	5.4	158	0.74445
Bh (19-24)	5	16	11.2	5.5	8.9	12.2	15.6	172	0.74486
Bs (24-44)	5.5	10	11.1	4.6	9.7	12.9	13.3	183	0.74523
BC (44-7)	5.5	nd	12.5	5.0	10.5	12.4	11.3	193	0.74294
C (> 70)	5.6	nd	13.0	5.3	10.5	12.7	10.7	197	0.74158
				Sva 3: Peat					
H3 (50-80)	3.6	72	11.0	2.9	10.8	13.1	5.1	193	0.74291

Isotopic variations at the podzol site

The variation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in wood and roots in relation to depth is presented for the three spruce-pine pairs from the podzol site (Fig. 7). Wood $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio varied between 0.731 and 0.736, with the spruce having either a higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (Sva 1-A and C) or a ratio close to that of pine (Sva 1-B). The evolution of root isotopic composition according to depth varied for each tree. Nevertheless, for each pair down to the Bh horizon, the isotopic ratio of spruce fine roots was systematically higher than that of pine. The root isotopic ratio generally increased with depth, but high isotopic values were obtained in the A and E horizons below the spruce trees of pairs B and C. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of average soil exchangeable Sr (Fig. 8) increased regularly in relation to soil depth, with the exception of high values in the A horizon. At each depth, the isotopic ratio of soil exchangeable Sr was close to the average $^{87}Sr/^{86}Sr$ of spruce and pine roots. The bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio (Fig. 8) strongly increased from the A to the E horizon and decreased from the Bs to the C horizon.

The $\delta^{18}O$ of the average soil water decreased with increasing soil depth. Spruce xylem sap $\delta^{18}O$ was higher than pine xylem sap $\delta^{18}O$ (Fig. 9). These patterns were similar to previous observations by Bishop and Dambrine (1995).

Isotopic variations at the peat site

The variation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in wood and roots in relation to depth is presented for the spruce-pine pairs A and B+C (Fig. 10). Wood $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio varied between 0.731 and 0.739, and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the spruce in each pair was higher than that of the corresponding pine. In all profiles, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of soil solutions and soil exchangeable Sr increased with depth from the soil surface. Soil solutions in 1997 (pair A) and in 1998 (pair B+C) were always more radiogenic below spruce than below pine. The variations with depth of exchangeable Sr and soil solution Sr from the average soil of pair B+C were similar. The bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the deeper mineral horizon was close to that measured at the same depth in the soil solution extracted by centrifugation and on the exchange complex.

The $\delta^{18}O$ of peat water decreased from -11.5 ‰ just below the living *Sphagnum* to -13.2 ‰ at a depth of 10 cm. That value corresponded to the $\delta^{18}O$ value of groundwater and stream water. The xylem sap $\delta^{18}O$ of spruce (-12.4 ‰) and pine (-12.2 ‰) from pair A were higher than in groundwater.

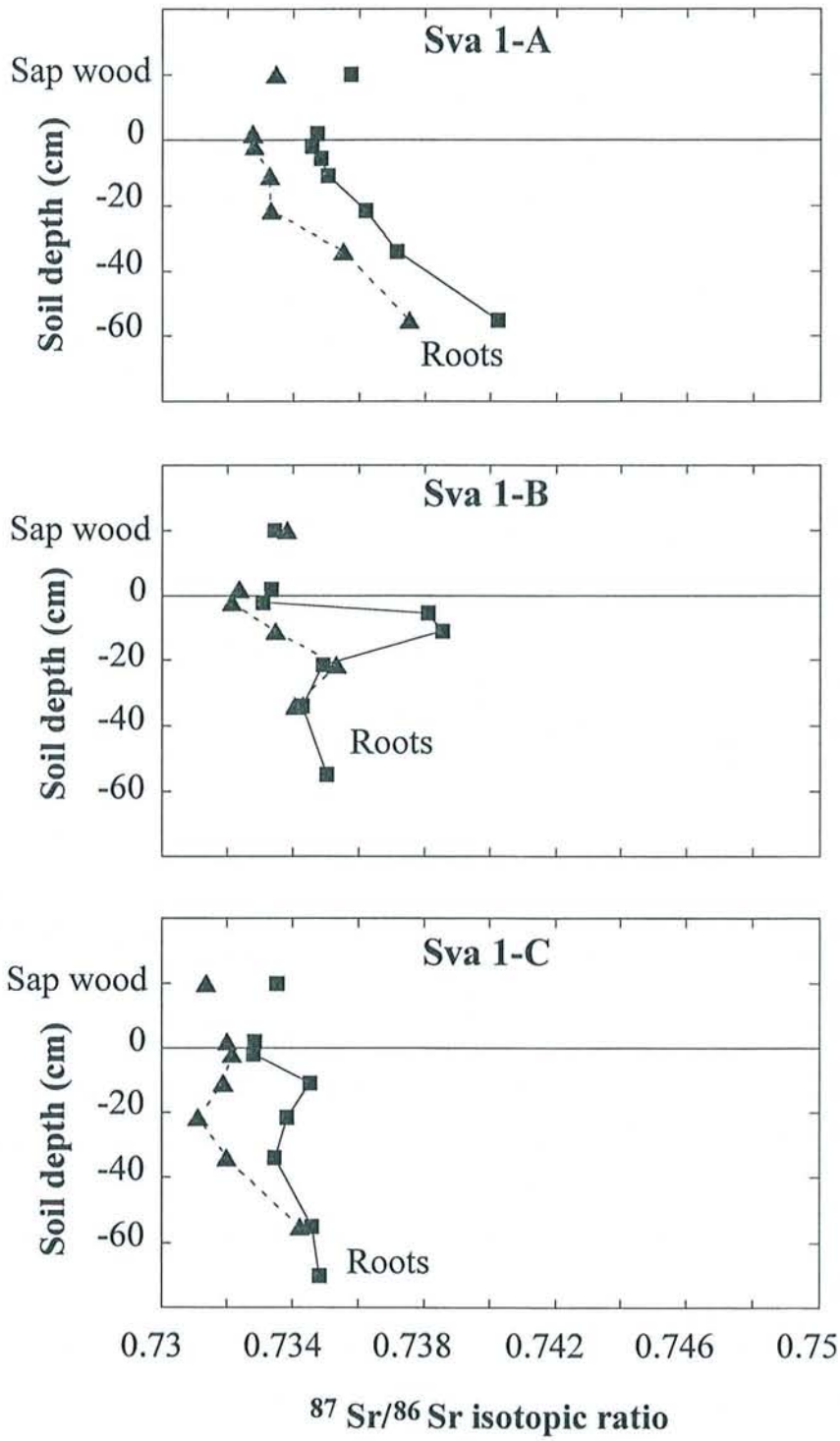


Fig. 7. Sva 1, podzol. $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio in spruce and pine sap wood and roots in relation to depth of couples A, B and C.

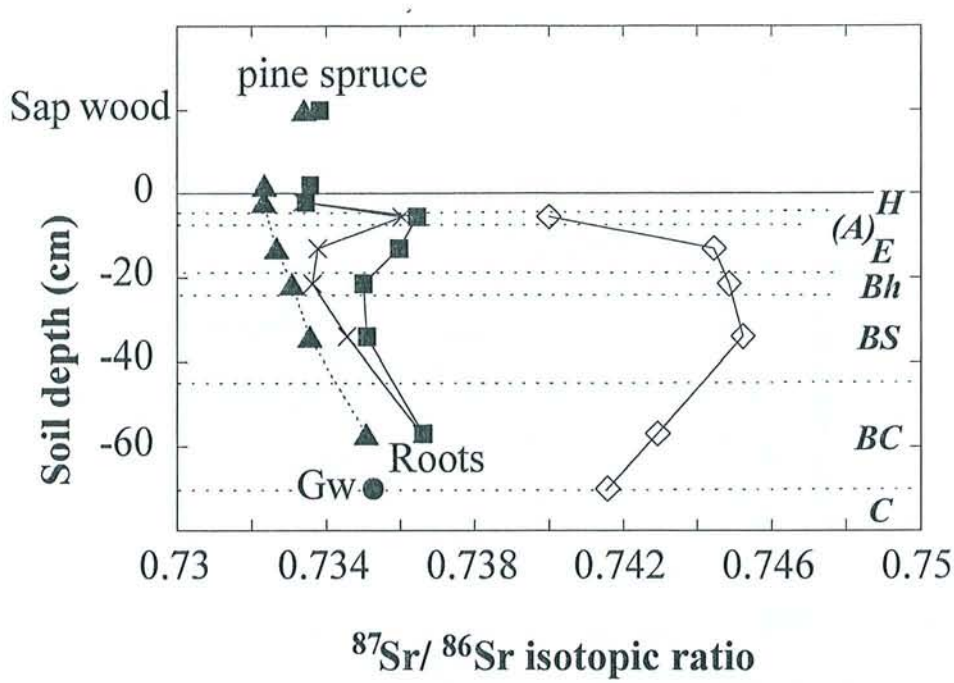


Fig. 8. Sva 1, podzol. $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of Sr in spruce and pine sap wood and roots (composite samples of couples A, B, C), soil exchangeable, bulk soil and groundwater Sr (composite samples below couples A, B, C).

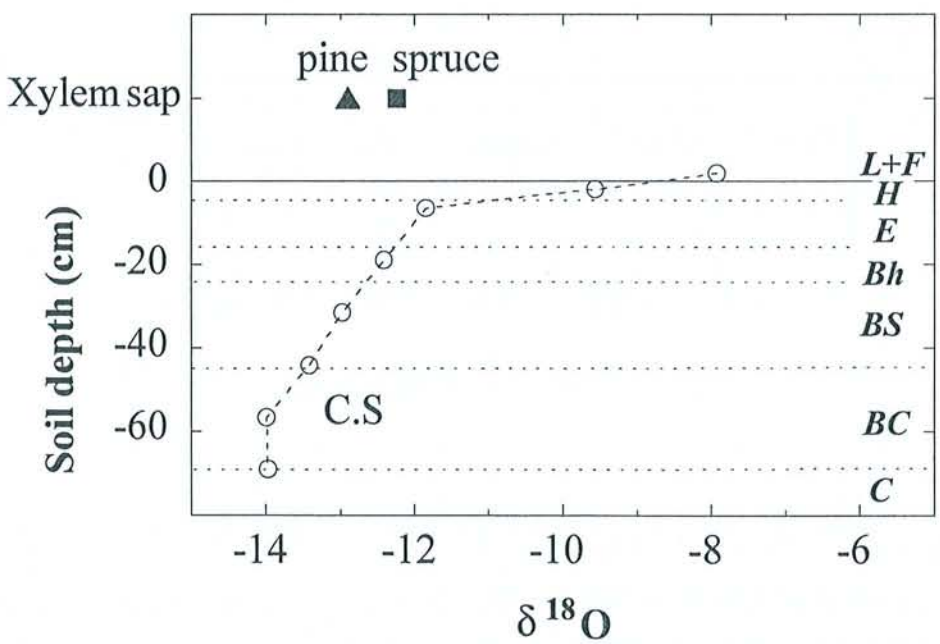


Fig. 9. Sva 1-A, podzol. $d^{18}O$ in spruce and pine (couple A) xylem sap and in composite centrifuged waters collected under the 2 trees.

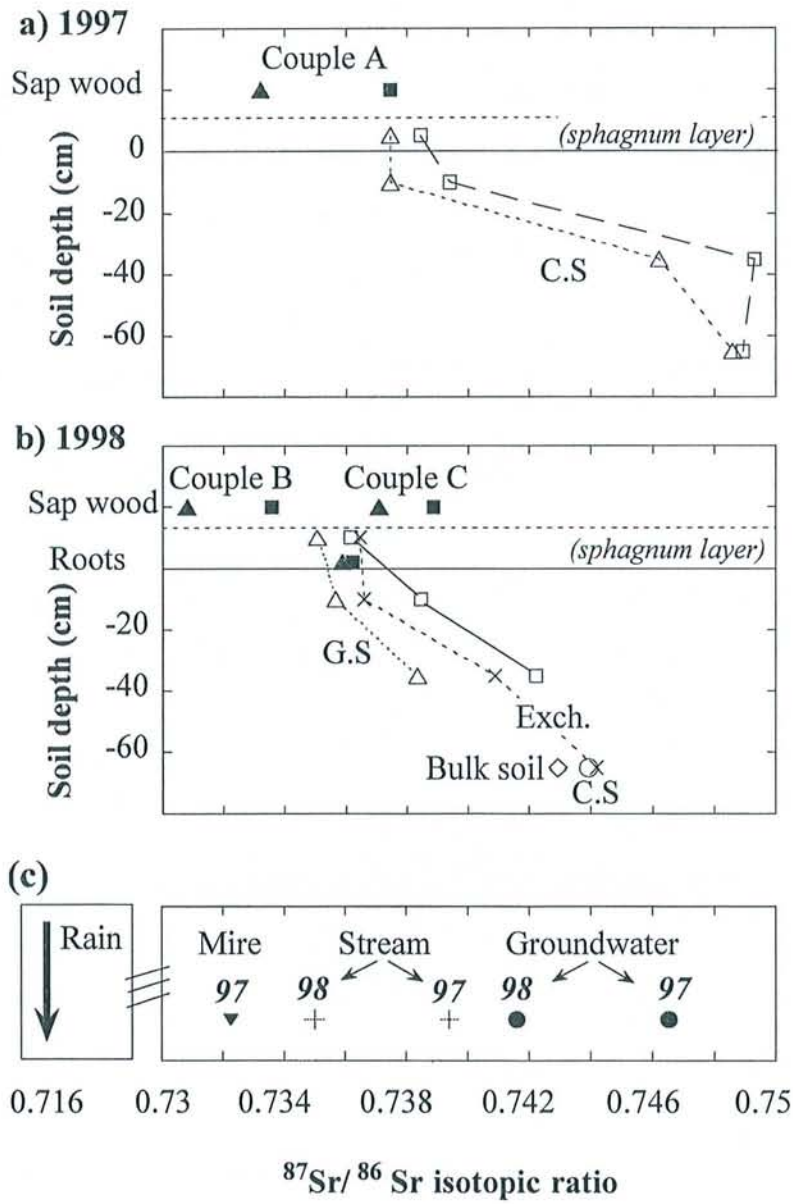


Fig. 10. Sva 3, peat. $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of Sr (a) in spruce and pine sap wood (couple A) and in centrifuged soil solutions below these trees in 1997; (b) in spruce and pine organs (couples B and C), in composite soil solutions samples below spruce and pine of couples B and C, on the soil exchange complex and in bulk soil from composite samples below couples B and C; (c) in the mire, the stream and groundwater in 1997 and 1998.

Discussion

Ca and Sr concentrations at the podzol and the peat sites

In both species and sites, the decrease of the Sr/Ca ratio from roots to needles showed that Ca was preferentially mobilised within the tree compared to Sr, and accumulated in the foliage. This preferential Ca accumulation in needles compared to Sr enriched the superficial soil horizons in Ca the most. This may also have lowered the Sr/Ca ratio in roots and on the soil exchangeable complex in the upper layer. From measured concentrations and biomass data (Albrektson & Lundmark 1991) of all tree parts, we calculated the weighted average Sr/Ca ratio in the tree corresponding to the average ratio between the Sr and Ca taken up by the tree. These values varied between 2 10^{-3} for pine and 3 10^{-3} for spruce. This range of ratios was close to that of soil solutions and much lower than the Sr/Ca ratio on the exchange complex. Moreover, root Sr/Ca values were systematically lower than the Sr/Ca ratio on the exchange complex. This suggested a preferential uptake of Ca by trees. Similar patterns of preferential Ca uptake and translocation in trees were observed at other sites with acidic soils (Poszwa et al. 2000).

In both study sites, Ca and Sr concentrations in spruce were higher (trunk) or much higher (needles) in spruce than in pine (as already noted for Ca by Alriksson & Eriksson 1998). Root concentrations, on the other hand, were almost similar in spruce and pine. Assuming that spruce and pine produced similar litter amounts (Augusto 1999), the annual average Ca return in litterfall for the two sites would be 3.5 times higher below spruce than below pine. The average annual Sr return would be 12.5 times higher below spruce.

$^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio variations in soils

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of available Sr increased with soil depth because the supply of Sr by precipitation, with a low isotopic value of 0.7164 (Wickman 1996) was proportionally higher in the soil surface horizon. In mineral horizons, K bearing minerals (biotite, K-feldspar) are more radiogenic than Ca bearing minerals, because Rb is substituted to K in most K-bearing minerals and the radioactive decay of ^{87}Rb produces ^{87}Sr. In a mixture of minerals with different isotopic signatures, the preferential weathering of a mineral with, let say, a high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio will lead to a high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio on the exchange complex while the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the remaining bulk soil will decrease.

Podzol: Although the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of individual minerals was not measured at that site, the variation of bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio with depth was consistent with the variation of total soil

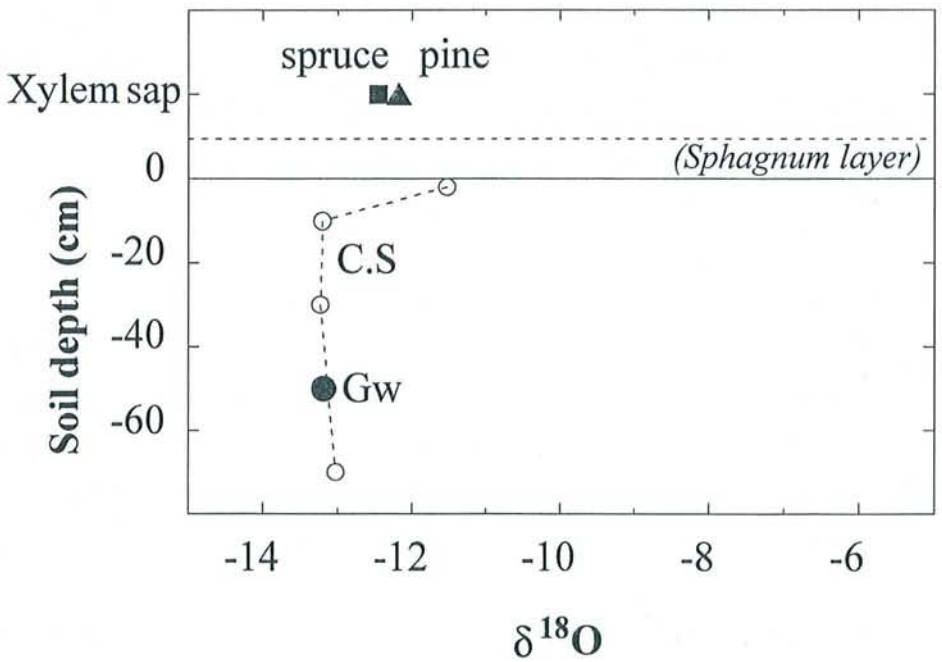


Fig. 11. Sva 3-A, peat. d^{18}O in spruce and pine (couple A) xylem sap and in composite centrifuged waters collected under the 2 trees.

contents and soil mineralogy as described by Olsson & Melkerud (2000). From the C horizon, up to the Bs horizon, decreasing bulk soil Ca and Sr concentrations as well as an increasing bulk soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and decreasing exchangeable Sr and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios could be related to the weathering of Ca bearing minerals, such as hornblende. From Bs up to the A horizon, the increase of exchangeable Sr isotopic ratio and decrease of bulk soil isotopic ratio was consistent with the loss of Mg and Fe corresponding to the complete dissolution of biotite.

The high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of spruce roots compared to pine roots in the E horizon (Fig. 7 & 8) suggests a species specific weathering of minerals in the rhizosphere. It should be noted that the A horizon was found only below spruce, and this A horizon had a particularly high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of roots and exchangeable Sr. At several podzol sites, including the Nyänget profile in the upper slope of this catchment, Jongmans et al. (1997) and Van Breemen et al. (2000) showed that mycorrhizal hyphae were able to penetrate and dissolve K feldspar present in E horizon. The higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in A and E horizons below spruce could illustrate a stronger agressivity of spruce roots or mycorrhizal associations exudates possibly related to higher mineral requirements.

Peat: The Sr isotopic gradient in the peat was more regular than in the podzol in relation to the organic nature of the peat and the supply of Sr from the fluvioglacial sediment via groundwater table fluctuations. The close $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of mean soil solutions and exchangeable Sr indicate an apparent equilibrium between these two compartments in the peat profile. Compared to the podzol site, the higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of available Sr in the peat, especially in the deep mineral horizon, may result from several processes. (1) Although of local origin, the mineralogy of the fluvioglacial deposit may differ from that of the till. (2) Biotite weathering is favoured in hydromorphic conditions. (3) The isotopic ratio of the Sr released by weathering from the till and the fluvioglacial deposit may be similar but the finer particle size of the fluvioglacial deposit may provide a larger Sr flux

Seasonal variations: The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of groundwater and stream water at Sva 3 were higher in 1997 than in 1998 (Fig. 10c). The higher precipitation in 1998 than in 1997 could explain this difference. $^{87}Sr/^{86}Sr$ gradients in dry periods are seasonally shifted toward the isotopic signature of weathering (Åberg et al. 1989). Such seasonal effects are likely to explain the differences between trees and soil solution $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio at the peat site (Fig 10a).

Depth of water uptake.

In the podzol, solutions $\delta^{18}O$ decreased with soil depth according to the superposition of precipitation with isotopic signatures that vary seasonally (Ehleringer & Dawson 1992). The comparison between the isotopic values of wood and associated root and water profiles confirmed

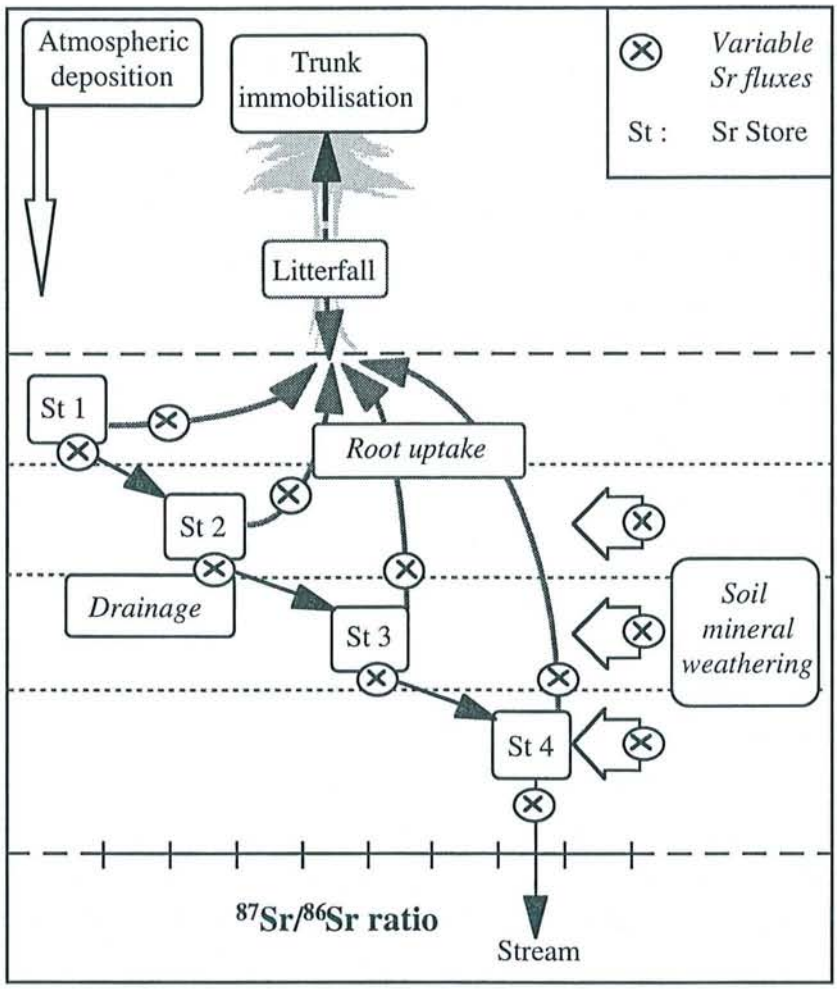


Fig. 12. Model of Sr fluxes between stores in a forest ecosystem and corresponding $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratios.

the deeper water uptake by pine measured at the same site by Bishop & Dambrine (1995) and were in agreement with the deeper rooting of pine.

In the peat, the soil solution and groundwater $\delta^{18}O$ was homogeneous below 10 cm depth (Fig. 11). The xylem sap $\delta^{18}O$ suggested that the water uptake of both pine and spruce was close to the surface even if the period of investigation was quite dry.

Modelling the effect of tree species on soil and tree $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio

$^{87}Sr/^{86}Sr$ value in spruce sapwood was always higher than in the associated pine sapwood on podzol and peat, except for the pair Sva 1-B, in which wood signatures of the two species were close. This result was unexpected, as water uptake by spruce was more superficial than in pine, and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of root available Sr increased with soil depth. While the wood $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in spruce or pine varied strongly within each site, spruce root Sr isotopic ratios were systematically higher than that in pine down to the Bh horizon on podzol. Soil solution isotopic ratios below spruce were also systematically higher than that under pine in the whole peat profile. This systematic difference between spruce and pine isotopic signature could result either from a difference in the soil prior to the establishment of the trees, or a result of species-specific alteration of the site . The first hypothesis is possible but unlikely at Sva 1, and very unlikely at Sva 3 as we found no roots below the *Sphagnum* layer. A higher weathering of radiogenic minerals below spruce, compared to pine would also explain such a difference at Sva 1 but fails at Sva 3. On the other hand, an argument for the second hypothesis of species specific site alteration is that needle Sr concentrations were 9 to 15 times higher in spruce than in pine needles. Hence, a much higher deposition of isotopically heavier Sr in litterfall compared to that of atmospheric deposition may lead to an isotopic shift of the upper soil horizon with time. To explore this hypothesis, and simulate the differences in isotopic ratios between tree species, we built a simple model describing the variations of tree and soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in relation to Sr fluxes at the podzol and peat sites.

The soil was modelled as four horizons, corresponding to four stores containing Sr. The upper horizon (S1) corresponded to the organic horizon of the podzol or the layer with living *Sphagnum* on the peat. Horizon S1 received Sr from atmospheric deposition and litterfall. The second soil horizon (S2) corresponded to the eluvial horizons (A-E) of the podzol and the white layer composed by dead *Sphagnum* on the peat soil. The third horizon (S3) represented to the Bh-Bs horizons of the podzol or a brown hemist organic layer of the peat. The deepest horizon (S4) corresponded to the BC and C horizons of the podzol or the deeper mineral horizon of the peat. Horizons S2, S3 and S4 received Sr from weathering and drainage from the horizon located immediately above. Annual uptake of Sr in each horizon (as a percentage of total annual immobilisation in trunk and litterfall), weathering signature and flux in each horizon (as a

Table 2. Annual fluxes of Ca (kg ha^{-1} yr^{-1}) and Sr (g ha^{-1} yr^{-1}) in the Svartberget catchment, used in the model.

		Whole catchment
Deposition	Ca	0.88
	Sr	1.4
Runoff	Ca	7.4
	Sr	37

		Podzol		Peat	
		Spruce	Pine	Spruce	Pine
Litterfall	Ca	10.5	2.9	9.8	2.8
	Sr	35.4	3.8	23.5	1.5
Immobilisation	Ca	3.5	2.2	2.22	1.5
	Sr	24.4	11.8	10.56	3.35
Weathering	Ca	10	8.7	8.7	8
	Sr	60	47.4	47.2	38.9

Table 3. Fluxes (g ha^{-1} yr^{-1}) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of Sr released by weathering in each soil horizon used as inputs to the model prior to tree establishment. Resulting Sr exchangeable stores (g ha^{-1}), $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and fluxes (g ha^{-1} yr^{-1}) of drained Sr after 500 years of heathland (t=0).

		S1	**S2**	**S3**	**S4**
Weathering	Flux	0	20	10	20
	$^{87}Sr/^{86}Sr$	-	0.734	0.734	0.734
Exchangeable Sr	Store	1035	421	621	511
t=0	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.727	0.733	0.734	0.734
	Drainage	2.1	21.1	31	51.1

percentage of the total flux), and drainage (as a percentage of exchangeable Sr store) were calibrated in order to reproduce measured isotopic ratios and exchangeable Sr amounts. The calibrated model parameters are illustrated in Fig. 12. Drainage of Sr from the catchment was computed from measured output fluxes. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of soil available Sr was calculated annually from the isotopic budget of the Sr flux entering and leaving each horizon.

Other model parameters are described in Table 2 and were set as follows:

Sr fluxes in atmospheric deposition and runoff from the catchment were computed from water monitoring (Grip & Bishop 1990; Hornung et al. 1990; K. Bishop personal communication) and monthly analysis of rain and streamwater. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of local rain (0.7164) was taken from Wickman (1996). Sr and Ca accumulation in pine and spruce wood and cycling in litterfall were calculated from local information on stand density and growth (Albrektson & Lundmark 1991), literature data on litterfall (Albrektson 1988) and the concentrations measured in our study. The vegetation was treated as mono-specific stands of pine or spruce, with an annual litterfall of 1000 kg ha^{-1} for both species and sites. The annual trunk wood increment was 2250 kg ha^{-1} yr^{-1} at the podzol site, and 1350 kg ha^{-1} yr^{-1} at the peat site. The Sr immobilisation in ground vegetation was neglected (Bringmark 1977).
The amount of Sr released from the soil by weathering was computed by mass balance, assuming that the sum of the Sr inputs coming from atmospheric deposition and release by mineral weathering should be close to the sum of the outputs in the form biomass immobilisation and drainage to runoff. This assumption is based on the fact that acidic deposition is extremely low at that site (Ilvesniemi et al. 2000).

The gradient in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of soil available Sr with depth and exchangeable Sr stores prior to tree establishment were obtained by running the model with a 400 g ha^{-1} initial Sr store in each horizon ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.734) and a heath vegetation for 500 years (litterfall Sr: 2 g; uptake: 1 g in S1, 1 g in S2). Stores and isotopic signature of exchangeable Sr, obtained after 500 years of heathland and before establishment of the forest (t=0), are mentioned in Table 3.

Role of biocycling

In the following, the podzol site input parameters will be used for all runs, but comparable results were obtained using the peat site data set. The effect of Sr cycling in litterfall on soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio was checked by fixing the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the Sr released by weathering to a constant value ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.734) throughout the profile. The release of Sr by weathering (20, 10 and 20 g ha^{-1} yr^{-1} respectively in the S2, S3 and S4 layers) was distributed among the different horizons by considering historical release rates of Ca in the E and Bs horizons (Olsson et al. 2000) and adjusted in S4 to maintain the mass balance. A very low drainage was allowed from S1 in order to

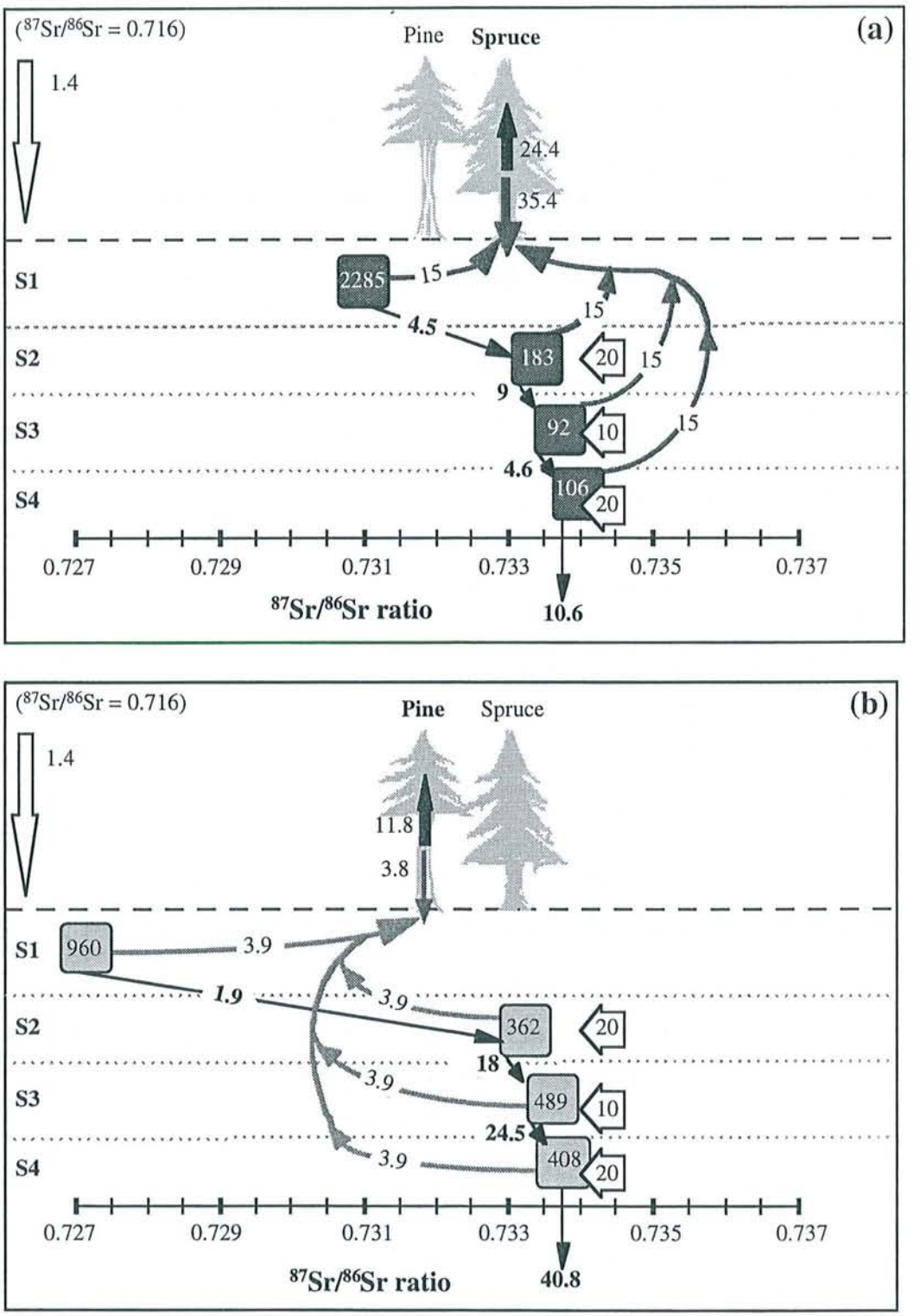


Fig. 13. Predicted Sr stores (g ha^{-1}), fluxes (g ha^{-1} yr^{-1}) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in (a) spruce and (b) pine after 100 years of simulation, when all initial conditions and parameters except Sr cycling (see text) were similar for the 2 species. The isotopic ratio of root available Sr in each soil horizon is given by the center of the square. The isotopic ratio of the Sr released by weathering is given by the extremity of the arrows.

reproduce the high Sr store measured in this horizon resulting from the affinity of organic matter for Sr. In pine, the percentage of Sr uptake in S1 (25%) was set as equal to the ratio of litterfall to total uptake, because a higher percentage of uptake in this horizon, which is not supplied by weathering would rapidly empty the horizon. 25% of the total uptake was allowed in each of the other horizons. In order to study the effects of the other parameters, this depth distribution of uptake was kept similar for spruce.

After 100 years, the model predicted that under spruce (Fig 13a), there would be a shift of the tree and upper soil horizon toward higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios, while the ratios in pine (Fig 13b) kept close to the initial values (Table 3). This difference was comparable to what was observed in the field but restricted to the upper soil horizon. In this first simulation, all parameters were similar for the two species, except Sr cycling. The Sr isotopic difference measured in the field between spruce and pine deeper roots could not be explained only by the different biocycling of the two species. The differences in Sr isotopic ratios between deeper horizons (S2 and S3) was influenced by the weathering and drainage rates. A higher weathering rate would tend to reduce differences while a higher drainage would allow solutions from S1 to influence deeper horizons.

Increasing the proportion of Sr uptake in mineral horizons tends to increase the isotopic ratio of the overall profile. In the following simulation, we kept the above mentioned depth distribution of Sr uptake for pine but changed these proportions for spruce, to take into account the very high Sr flux in litterfall. As in pine, we fixed the proportion of Sr uptake in S1 as the ratio of litterfall to total Sr uptake (60%). 15% of the total uptake was allowed in the S2 and S3 horizons and 10% in the S4 horizon.

Effect of mineral weathering

To simulate the peaks of the $^{87}Sr/^{86}$ ratio in A-E horizons below spruce and in the C horizon below the two species, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the Sr released by weathering was increased to 0.737 in the S2 (below spruce) and S4 (below spruce and pine) horizons. This different weathering signature would represent the preferential weathering of biotite with high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio. Fluxes were kept the same as in the previous simulation. The resulting Sr isotopic profile for spruce (Fig. 14a) after 100 years was very close in tree and soil to mean measured values in the field (Fig. 8). Soil Sr isotopic profile below pine, however, could not be simulated even if root uptake was moved downward in order to avoid the S2 layer, because, instead of a gradual increase of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio with depth, roots reflected the signature of soil weathering in all cases. Reducing the isotopic ratio of weathering in the S2 horizon to 0.732 did allow simulation of the observed pattern below pine. The other way was to specifically decrease the weathering flux in just the S2 horizon below pine (5 g ha^{-1} yr^{-1} of Sr at $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.734, instead of 20 g). This different weathering flux in the E

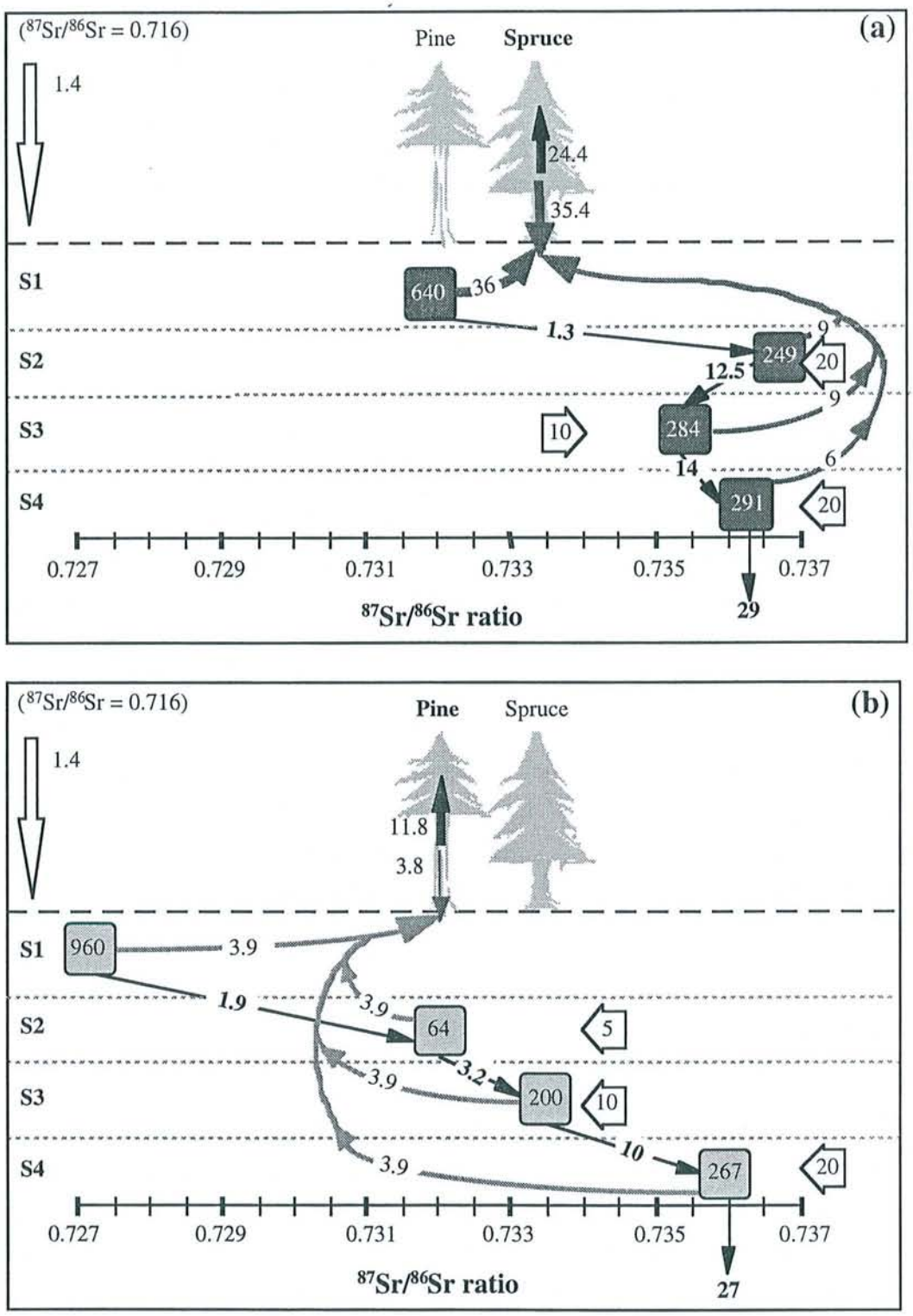


Fig. 14. Predicted Sr stores (g ha^{-1}), fluxes (g ha^{-1} yr^{-1}) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio in (a) spruce and (b) pine after 100 years of simulation. Sr uptake by spruce was 60, 15, 15 and 10% of total uptake respectively from the S1, S2, S3 and S4 horizon. Sr uptake by pine was 25% from each horizon. Sr flux and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio released by weathering in the S2 horizon were respectively 20 g ha^{-1} yr^{-1} and 0.737 below spruce and 5 g ha^{-1} yr^{-1} and 0.734 below pine.

horizon below pine and spruce would represent species-specific differences in root activity. The resulting profile for pine after 100 years (Fig. 14b) was then close to measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the field (Fig. 8). Slight discrepancies could be explained by the influence of neighbouring spruce litterfall with a higher Sr isotopic ratio. Predicted average Sr stores in each soil horizon were in good agreement with mean measured field values.

Conclusion

This study was designed to measure the mineral uptake of two tree species growing in mixed stand, using the isotopic variation of Sr in trees and soil in relation to depth. Our results suggest that the isotopic signature of available Sr in soils directly depends on tree species. A simple model describing Sr fluxes in forest ecosystems shows that species specific processes such as cycling of Sr by litterfall, weathering in the rhizosphere and rooting depth influence the variation of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the soil profile. Characterisation of the root available Sr isotopic gradients below each tree species thus seems to be a very powerfull way to investigate the effect of tree species on mineral weathering, and a need to determine the specific depth of mineral uptake in mixed stands. Finally, water and mineral uptake patterns appeared closely related: On the podzol, water and mineral uptake by spruce occurred superficially, while pine took up water and nutrients deeper in the soil. On peat, water and Sr uptake by spruce as well as pine occurred in the upper layer.

Acknowledgements

We would like to thank colleagues from the Svartberget Research Station, from the Swedish University of Agricultural Sciences in Umeå, and from the Land and Water Resources Laboratory of the Royal Institute of Technology, Stockholm, for their help and contribution at different stages of this study. We thank P.-A. Melkerud for mineralogical information. We thank T. Bariac from the Laboratory of Isotopic Biogeochemistry, University Paris VII, for ^{18}O measurements and P. Brunet from the Laboratory of geochemistry, University P. Sabatier, Toulouse, for his help in Sr isotopic measurements.

References

Åberg G (1995) The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. Water Air Soil Pollut. 79: 309-322.

Åberg G, Jacks G & Hamilton PJ (1989) Weathering rates and $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratios: an isotopic approach. J. Hydrol. 109: 65-78.

Albrektson A & Lundmark T (1991) Vegetationens storlek och omsättning inom en barrskog i norra Sverige, samt näring i vegetation och mark och dess omsättning i samband med växandet. Institutionen för skogsskötsel arbetsrapporter NR 52. Sveriges Lantbruksuniveritet. Umeå.

Albrektson A (1988) Needle litterfall in stands of Pinus sylvestris in Sweden in relation to site quality, stand age, and latitude. Scand. J. For. Res. 3: 333-348.

Alriksson A & Eriksson H (1998) Variations in mineral nutrient and C distribution in the soil and vegetation compartments of five temperate tree species in NE Sweden. For. Ecol. Manage. 108: 261-273.

Augusto L (1999) Etude de l'impact de quelques essences forestières sur le fonctionnement biogéochimique et la végétation de sols acides. Thesis, University H. Poincaré, Nancy I.

Bain DC & Bacon JR (1994) Sr isotopes as indicators of mineral weathering in catchment. Catena 22: 201-214.

Bishop K & Dambrine E (1995) Localization of tree water uptake in Scots pine and Norway spruce with hydrological tracers. Can. J. For. Res. 25: 286-297.

Bishop K, Laudon H, Köhler S (2000) Separating the natural and anthropogenic components of spring flood pH decline: A method for areas that are not chronically acidified. Water Resour. Res. 36 , 7: 1873-1884.

Brinkmark L (1977) A bioelement budget of an old Scots pine forest in central Sweden. Silva Fenn. 11: 201-209.

Capo RC, Stewart BW & Chadwick OA (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. Geoderma 82: 197-225.

Dambrine E, Loubet M, Vega JA & Lissarague A (1997) Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. Plant Soil 192: 129-132.

Ehleringer JR & Dawson TE (1992) Water uptake by plants: perspectives from stable isotope composition. Plant Cell Environ. 15: 1073-1082.

Elias RW, Hirao Y & Patterson CC (1982) The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric inputs of industrial lead. Geochim. Cosmochim. Acta 46: 2561-2580.

Epstein S & Mayeda T (1953) Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta 4: 213-224.

Faure G (1986) Principles of isotopes Geology, 2nd edition. Wiley J. & Sons. New-York.

Graustein WC & Armstrong RL (1983) The Use of Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds. Science 219: 289-292.

Graustein WC (1989) $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios measure the source and flow of Sr in terrestrial ecosystems. In Stable Isotopes in Ecological Research. P Rundel, J Ehleringer & K Nagy (eds.). Springer Verlag, New York: 491-512.

Grip H & Bishop KH (1990) Chemical dynamics of an acid stream rich in dissolved organics. In: The Surface Acidification Programme, Mason BJ (ed.). Cambridge Univ. Press, UK: 75-84.

Hornung M, Roda F & Langan SJ (1990) A review of small catchment studies in Western Europe producing hydrochemical budgets. Air Pollution Research Report 28, EEC Brussels.

Ilvesniemi H, Giesler R, Van Hees P, Magnusson T & Melkerud PA (2000) General description of the sampling techniques and the sites investigated in the Fennoscandinavian podzolization project. Geoderma 94: 109-123.

Ivarsson H. and Johnson T (1988) Stratigraphy of the quaternary deposits in the Nyänget drainage area, within the Svartberget Forest Experimental Area, and a general geomorphological description of the Vindeln region. Stencil 6, SLU, Umeå: 61 pp.

Johnson DW & Lindberg SE (1992) Atmospheric deposition and Forest nutrient cycling. Ecological studies 91, Springer Verlag, New York: 707 p.

Jongmans AG, Van Breemen N, Lundström U, Van Hees PAW, Finlay RD, Srinivasan M, Unestam T, Giesler R, Melkerud PA & Olsson M (1997) Rock-eating fungi. Nature 389.

Lundström US, Van Breemen N & Bain DC (eds) (2000) The podzolization process. Special Issue. Geoderma 94. 356 p.

Mathieu R & Bariac T (1996) Anisotopic study (^{2}H and ^{18}O) of water movements in clayey soils under a semiarid climate. Water Res. Res. 32: 779-789.

Olsson MT & Melkerud PA (2000) Weathering in three podzolized pedons on glacial deposits in northern Sweden and central Finland. Geoderma 94: 149-161.

Poszwa A, Dambrine E, Pollier B & Atteia O (2000) A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. Plant Soil (in press).

Van Breemen N, Lundström US and Jongmans AG (2000) Do plants drive podzolisation via rock-eating mycorrhizal fungi? Geoderma 94: 163-171.

Wickman T & Jacks G (1992) Strontium isotopes in weathering budgeting. In: Kharaka, YK & Maest AS (eds), Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam: 611-614.

Wickman T (1996) Weathering assessment and nutrient availability in coniferous forests. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Article 4

Mise en évidence directe de l'acidification d'un sol forestier à Aubure (Bassin Versant du Strengbach, Haut Rhin)

Poszwa A, Dambrine E, Pollier B & Fichter J

(1998)

Ecologie 29 (1-2): 407-410.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Écologie, t. 29 (1-2) 1998 : 407-410

MISE EN ÉVIDENCE DIRECTE DE L'ACIDIFICATION D'UN SOL FORESTIER À AUBURE (BASSIN VERSANT DU STRENGBACH, HAUT-RHIN)*

Anne POSZWA, Étienne DAMBRINE, Benoît POLLIER & Jorg FICHTER

INRA, Centre de Recherches Forestières, Équipe Cycles Biogéochimiques des écosystèmes forestiers. F-54280 Champenoux, France (poszwa@nancy.inra.fr)

SUMMARY
(original scientific paper)

DIRECT EVIDENCE OF FOREST SOIL ACIDIFICATION IN THE STRENGBACH CATCHMENT, HAUT-RHIN, FRANCE.
In the Strengbach catchment (Vosges massif), spruce stands deficient in Mg and poor in Ca grow on strongly acidified dystric cambisols. Flux measurements have been made since 1987 at different forest sites to study the acidification of soils and waters. Budgets of mineral fluxes showed that soils were loosing exchangeable base cations. The observed changes in the soil exchangeable base cation concentrations between 1990 and 1996 demonstrate these losses and the reality of acidification, although the Mg loss mesured was different from that calculated by budget.

KEY WORDS: Decrease in bases saturation - Acidification - Forest soils - Acid rain.

RÉSUMÉ
(travail original)

Dans le bassin versant du Strengbach (Haut-Rhin), des peuplements d'épicéas carencés en Mg et pauvres en Ca sont plantés sur des Alocrisols fortement désaturés. Des mesures ont été réalisées depuis 1987 dans différents sites afin d'étudier l'acidification des sols et des eaux. Les premiers bilans de flux minéraux établis en 1990 suggéraient que ces sols se désaturaient encore actuellement. Des prélèvements de sols effectués en 1990 puis en 1996 mettent en évidence une forte baisse du Ca et Mg échangeables au cours de ce laps de temps. La réalité de cette acidification est donc confirmée bien que les pertes en Mg mesurées diffèrent de celles calculées par les bilans.

MOTS CLÉS : Désaturation - Acidification - Sols forestiers - Pluies acides.

INTRODUCTION

Dans le massif Vosgien, des bilans entrées-sorties d'éléments minéraux ont suggéré que les dépôts atmosphériques acides et la sylviculture étaient responsables d'une acidification des sols mais peu de démonstrations directes de celle-ci avaient été données (THIMONIER, 1994 ; LANDMANN, 1995 ; LEFEVRE, 1997). Le bassin versant du Strengbach (altitude moyenne 1 000 m, pluviosité annuelle 1 200 mm et température moyenne annuelle 6 °C), est en majorité couvert de plantations d'épicéas carencés en Mg et très pauvres en Ca. Les fortes pertes en Ca et Mg du sol calculées sur la période 1988-1990 (DAMBRINE *et al.*, 1991) confrontées aux faibles flux d'altération estimés (FICHTER *et al.*, 1996) suggèrent que les sols subissent encore actuellement des pertes importantes en cations échangeables, bien qu'ils soient déjà fortement désaturés. Une comparaison des taux de saturation des sols entre 1990 et 1996 nous a permis d'évaluer la réalité d'une telle désaturation.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Notre étude porte sur le sol du versant Sud du bassin versant du Strengbach (commune d'Aubure, Haut Rhin), occupé par un peuplement d'épicéa de 90 ans. Le substrat local est le granite du Brézouard, leucogranite à cordiérite ayant subi des phases d'hydrothermalisme, très pauvre en Ca et Mg (EL GH'MARI, 1995). Le climat et le substrat géologique ont déterminé la formation d'un Alocrisol riche en éléments grossiers et fortement désaturé (TAB. I). Le calcul d'un bilan entrée-sortie d'éléments minéraux à l'échelle d'un écosystème forestier nécessite la connaissance des flux suivants :

* Manuscrit reçu le 22 septembre 1996 ; version révisée acceptée pour publication le 29 septembre 1997.

TABLEAU I.– Caractères généraux des sols du vieux peuplement d'épicéas à Aubure en 1990.
Main soils caractéristics in 1990.

	Terre fine %	Argile % de t. fine	C/N	pH (Eau)	T (méq/ 100 g)	S/T %
L+F			23,9	3,8		
0-10	60	20	15,5	3,5	13,3	7,5
10-30	65	20	14,3	3,9	13,0	4,3
30-50	70	20	13,9	4,2	10,9	4,2
50-70	66			4,4	8,0	5,2

TABLEAU II.– Comparaison des pertes moyennes annuelles en bases échangeables calculées par les bilans entre 1988 et 1990 et mesurées sur le complexe d'échange entre 1990 et 1996. (NS=non significatif)
Comparison of losses in exchangeable base cation calculated by budget between 1988 and 1990 and mesured on the exchangeable capacity between 1990 and 1996. (NS= non significant).

	Ca éch.	Mg éch. kg ha-1 an -1	K éch.
Bilans bruts Dépôts- prélèvements-lessivage	-7,3	-0,9	-9,3
Altération (FICHTER J, 1996)	< 0,2	0,3 à 1	4 à 8
Bilans nets (bilans bruts + altération)	**-7,1**	**-0,6 à +0,1**	**-5,3 à -1,3**
Pertes en éléments échangeables (1990-1996)	**-6,2**	**-2,8**	**NS**

dépôt atmosphérique d'éléments minéraux, flux chimique drainé en profondeur, immobilisation dans la biomasse et flux d'éléments libéré par altération des minéraux du sol. Le dépôt atmosphérique (humide et sec) a été évalué à partir de mesures pluriannuelles des précipitations hors couvert et sous couvert (PROBST *et al.*, 1990). Le drainage profond a été calculé comme le produit des concentrations moyennes mensuelles mesurées dans les eaux de sols collectées par des lysimètres à - 60 cm, et des flux d'eau drainés mensuellement, déterminés par un modèle hydrologique (DAMBRINE *et al.*, 1991 ; BIRON, 1992). L'immobilisation a été calculée à partir de mesures traditionnelles de biomasse et minéralomasse (LE GOASTER *et al.*, 1991). Ces flux permettent de calculer le bilan brut : dépôt atmosphérique - immobilisation - drainage. L'altération ne peut pas être directement mesurée. Elle a été calculée en appliquant le modèle géochimique PROFILE (SVERDRUP & WARFVINGE, 1988) à un inventaire précis de la minéralogie des sols (FICHTER *et al.*, 1996). Le bilan net : entrées (altération + apports par les pluies) - sorties (immobilisation + drainage profond) permet d'estimer la variation des compartiments organiques et échangeables.

Des prélèvements de sols ont été réalisés dans le peuplement suivant la technique dite "des grappes". 5 sites de prélèvement ont été choisis en mars 1990 et matérialisés par un piquet sur le terrain : autour de chacun, on a prélevé les sols aux profondeurs suivantes : litière (L+F), 0-10 ; 10-30 ; 30-50 et 50-70 cm, en 5 points constituant une grappe. Les prélèvements de sol minéral constituant chaque grappe ont été mélangés sur le terrain puis séchés à l'air et stockés au laboratoire. Les prélèvements de litière effectués sur une surface de 400 cm² ont été pesés individuellement après séchage. Ces prélèvements ont été répétés en janvier 1996 puis en mars 1996 afin de détecter une éventuelle variation saisonnière. Les éléments échangeables des échantillons de sol prélevés en 1990 et 1996 ont été extraits en 1996 par des solutions molaires de KCl (Ca, Mg, Al, H, Mn) et NH_4Cl (K). Ca, Mg, K, Mn, Al ont été analysés par spectrophotométrie d'émission ICP. Al, H ont été titrés.

RÉSULTATS

BILANS 1988-1990 ÉTABLIS À PARTIR DES FLUX D'ÉLÉMENTS MESURÉS ET CALCULÉS (TAB. II)

Les bilans montrent des pertes brutes en Ca de 7,3 kg ha^{-1} an^{-1}. Comme l'altération est très faible, les bilans nets en Ca sont de -7,1 kg ha^{-1} an^{-1}. Les pertes brutes en Mg sont de 0,9 kg ha^{-1} an^{-1}. L'altération calculée varie entre 0,3 et 1 kg ha^{-1} an^{-1}, en fonction des surfaces minérales altérables considérées. Les bilans nets en Mg sont donc de -0,6 à +0,1 kg ha^{-1} an^{-1}. Les pertes brutes mesurées en K sont de 9,3 kg ha^{-1} an^{-1}. L'altération libérerait 4 à 8 kg de K ce qui équivaut à un bilan net en K de -5,3 à -1,3 kg ha^{-1} an^{-1}.

Ces bilans suggèrent que les sols subissent encore actuellement des pertes importantes en cations échangeables bien qu'ils soient déjà fortement désaturés. Il a été estimé que ces pertes devaient être mesurables par comparaison des taux de saturation à 6 ans d'intervalle, vu les faibles réserves en éléments échangeables (BONNEAU *et al.*, 1991).

VARIATION DES TENEURS EN ÉLÉMENTS ÉCHANGEABLES DANS LE PEUPLEMENT ENTRE 1990 ET 1996

Le poids de litière n'a pas varié significativement entre 1990 et 1996 (au seuil de 5 %).

En 1990, le taux de saturation (S/T) des sols varie de 7,5 en surface à 5 en profondeur. Les éléments Ca, Mg, K échangeables ont des teneurs faibles, toujours inférieures à 0,8 méq/100 g. En 1990, les stocks dans la terre fine des 70 cm supérieurs du sol sont faibles, particulièrement ceux de Mg (40 kg.ha^{-1}) et de Ca (120 kg ha^{-1}). Les réserves de K échangeable sont plus élevées (540 kg ha^{-1}). En 1996, les concentrations en ions échangeables de la quasi totalité des prélèvements sont plus faibles qu'en 1990 (FIG. 1). Cette baisse est significative pour le Mn sur tout le profil, pour Ca et Mg sauf entre 0 et 10 cm et pour H seulement en profondeur. Les concentrations en K et Al ne changent pas significativement. La comparaison des taux de saturation des sols prélevés en janvier et mars 1996 ne montre pas de différence significative ($P < 0.05$).

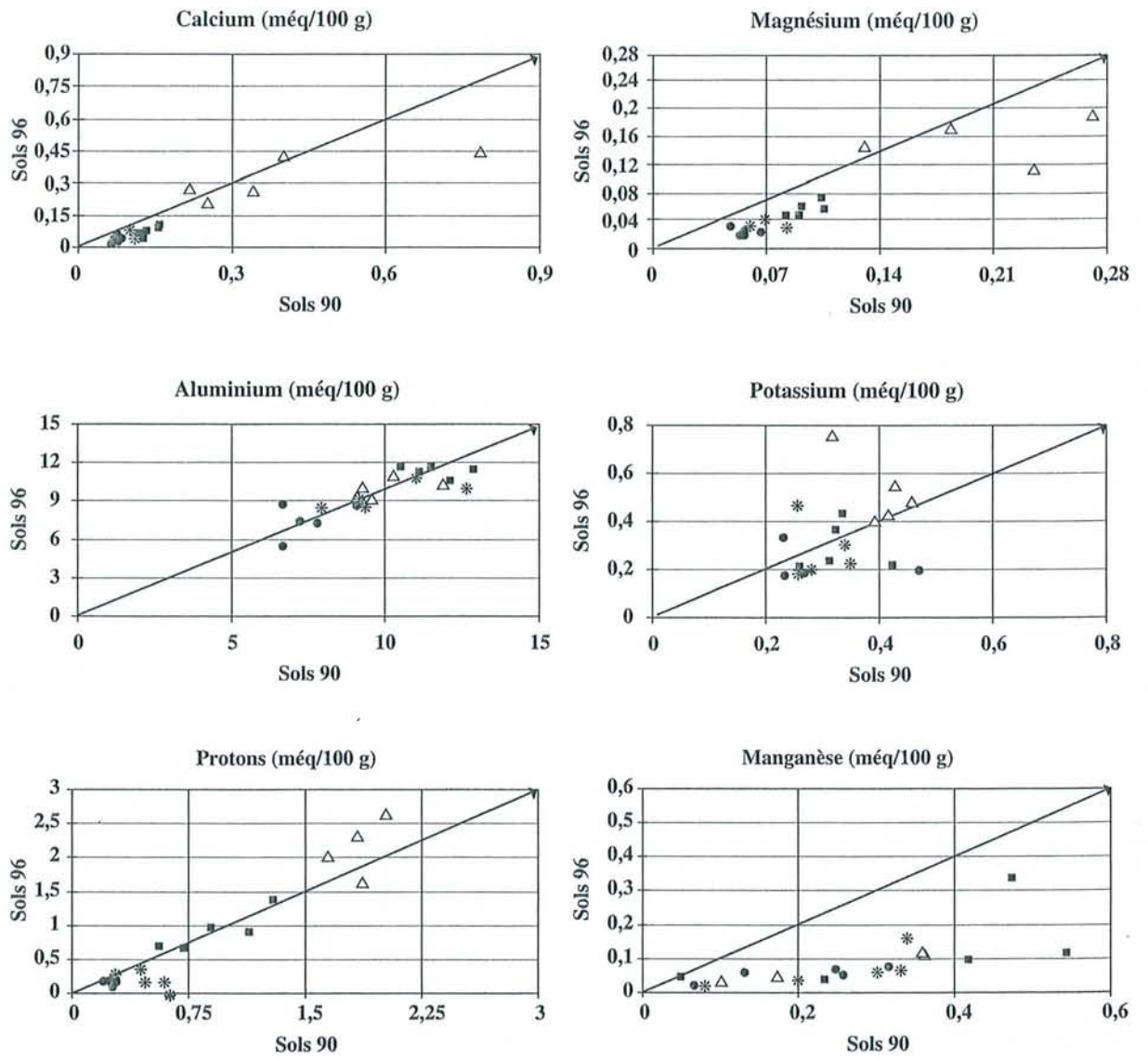


FIG. 1.– Variation des concentrations en cations échangeables entre 1990 et 1996 dans un peuplement d'épicéa de 90 ans.
Changes in exchangeable base cation concentrations between 1990 and 1996 in the soil of an old spruce stand.

COMPARAISON DES PERTES CALCULÉES PAR BILAN ET MESURÉES SUR LA CEC (TAB. II)

Les pertes en Ca calculées par les deux méthodes sont proches, ce qui concorde avec le faible apport de cet élément par altération. Par contre, les pertes en Mg calculées par les bilans minéraux sont faibles, tandis que celles mesurées sur la capacité d'échange sont élevées. Les bilans de K indiquent des pertes variables selon les estimations de l'altération. La stabilité du K échangeable s'accorderait avec les estimations hautes calculées pour l'altération.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Il est difficile de mettre en évidence une variation de taux de saturation avec certitude lorsqu'il est très bas (incertitudes liées à la mesure). Cependant, les différences mesurées entre 1990 et 1996 dépassent les erreurs analytiques et les variations saisonnières et démontrent que les teneurs en cations échangeables dans les sols du bassin versant diminuent. Les pertes calculées par la méthode des bilans, que l'on aurait pu imputer à une minéralisation de matière organique, s'avèrent donc exprimer, au moins pour une part

importante, cette désaturation. Ceci concorde avec la stabilité des poids de litière observée. Il n'est cependant pas exclu que la composition minérale de la litière ait varié.

L'importance des pertes diffère selon la méthode employée. Ceci peut s'expliquer pour plusieurs raisons :

• Le taux d'altération présenté a été calculé par un modèle qui suppose une libération congruente de Mg et K par altération. Or les pertes de Mg sur la CEC sont fortes comparées à celles de K. La libération de Mg pourrait être incongruente car le processus de transformation des micas en vermiculites (libérant le K et conservant Mg dans la structure cristalline) a probablement lieu dans ces sols (FICHTER *et al.*, 1996). Cependant, même une libération nulle de Mg par altération n'expliquerait pas les pertes importantes constatées sur la CEC.

• Dans les bilans, le paramètre immobilisation minérale dans la biomasse a été réduit à l'immobilisation dans le tronc. La croissance radiculaire devrait être prise en compte, mais nous ne disposons d'aucunes données dans des peuplements murs. Depuis 1991 à Aubure, le dépérissement de certains arbres a diminué de sorte que le prélèvement a sans doute augmenté. Les cations peuvent aussi être immobilisés dans la strate herbacée qui s'est développée récemment dans ce peuplement.

Ces immobilisations pourraient expliquer une partie des pertes en Mg échangeable. Mais elles impliqueraient alors d'autres sources de Ca que celles actuellement considérées : soit une plus forte libération de Ca par altération de l'apatite (seul minéral dont l'altération pourrait libérer du Ca) que celle calculée, soit une contribution significative des éléments grossiers qui n'a pas été prise en compte dans les bilans. En effet, UGOLINI *et al.* (1995) ont mesuré des réserves en Ca échangeable dans la fraction supérieure à 2 mm deux fois plus importantes que celles de la terre fine.

En conclusion, les résultats des deux méthodes employées concordent et démontrent l'acidification de ce sol. Les deux méthodes employées pour la mettre en évidence sont complémentaires. L'étude de la variation du taux de saturation est la plus aisée si les méthodes de prélèvement et d'analyse sont parfaitement répétés, mais elle ne renseigne pas sur les processus en cause. Les bilans minéraux sont très lourds à réaliser et les sources d'erreurs sont multiples mais ils permettent de quantifier le poids relatif de chaque facteur acidifiant. Cette acidification rapide de sols, déjà décrite par de nombreux auteurs à l'étranger (voir par exemple la synthèse de JOHNSON *et al.*, 1991), risque à terme de mettre en cause le bon fonctionnement des écosystèmes forestiers si des mesures compensatrices (chaulage, réduction des dépôts acides, limitation des enrésinements) ne sont pas mises en œuvre.

BIBLIOGRAPHIE

BIRON, P., 1992.– Le cycle de l'eau en forêt de moyenne montagne : flux de sève et bilan hydriques stationnels (Bassin versant du Strengbach à Aubure, Vosges). Thèse de Géographie, Université de Strasbourg : 244 p.

BONNEAU, M., DAMBRINE, E., NYS, C., RANGER, J., 1991.– Apports acides et cycles des cations dans les pessières du Nord Est de la France. Intérêts des bilans saisonniers. *Science du sol* 292 : 125-145.

DAMBRINE, E., RANGER, J., POLLIER, B., BONNEAU, M., GRANIER, A., CARISEY, P., LU, P., PROBST, A., VIVILLE, D., BIRON, P., GARBAYE, J., DEVEVRE, O., 1991.– Influence of various stresses on Ca and Mg nutrition of a spruce stand developed on acidic soil. *In* : TELLER, P., MATHY, P. & JEFFERS, J.N.R. (eds), *Responses of Forest Ecosystems to Environmental Changes.* Elsevier Applied Science, London & New York : 465-472.

EL GH'MARI, A., 1995.– *Étude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France) : Mécanismes, bilans et modélisation.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I : 199 p.

FICHTER, J., DAMBRINE, E., TURPAULT, M.P., RANGER, J., 1996.– Base cation supply in spruce beech ecosysthems of the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Water, Air, Soils Pollut.* (Soumis)

JOHNSON, D.W., CRESSER, M.S., NILSSON, S.I., TURNER, J., ULRICH, B., BINKLEY, D., COLE, D.W., 1991.– Soils changes in ecosystems : evidence for and probable causes. *In :* LAST, F.T. & WALTING, R. (eds), *Acidic deposition. Its nature and impacts.* Proceedings of the Royal Society of Edinburgh : 81-116.

LANDMANN, G., 1995.– Forest decline and air pollution effects in the french mountains : a synthesis. *In* : LANDMANN, G. & BONNEAU, M. (eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York : 82-119.

LE GOASTER, S., DAMBRINE, E., RANGER, J., 1991.– Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'épicéa sur sol pauvre. I-Évolution de la biomasse et dynamique d'incorporation d'éléments minéraux. *Acta Œcologica*, 12(6): 771-789.

LEFEVRE, Y., 1997.– Essai de mise en évidence d'une évolution récente du pH et de la teneur en bases échangeables de quelques sols forestiers des Vosges. *Annales des Sciences Forestières*, 54 : 483-492.

PROBST, A., DAMBRINE, E., VIVILLE, D. & FRITZ, B., 1990.– Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and minéral fluxes in a decline spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *J Hydrol.*, 116 : 101-124.

SVERDRUP, H. & WARFVINGE, P., 1988b.– Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. *Water, Air and Soil Pollution*, 38 : 387-408.

THIMONIER, A., 1994.– *Changements de la végétation et des sols en forêt tempérée Européenne au cours de la période 1970-1990. Rôle possible des apports atmosphériques.* Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay : 177 p.

UGOLINI, F.C., 1995.– *In* : Université de Florence (eds), *Role of exchange processes in controlling ion transport in forest soils and catchments.* Rapport CEC REPITISC : 256 p.

Article 5

Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges mountains, North-Eastern France.

Dambrine E, Pollier B, Poszwa A, Ranger J, Probst A, Viville D, Biron P & Granier A

(1998)

Water Air Soil Pollut. 105: 43-52.

EVIDENCE OF CURRENT SOIL ACIDIFICATION IN SPRUCE STANDS IN THE VOSGES MOUNTAINS, NORTH-EASTERN FRANCE

ETIENNE DAMBRINE[1], BENOIT POLLIER[1], ANNE POSZWA[1], JACQUES RANGER[1], ANNE PROBST[2], DANIEL VIVILLE[3], PHILIPPE BIRON[3], and ANDRE GRANIER[4]

[1]INRA, Equipe Cycles Biogéochimiques, 54280 Seichamps, France; [2]CGS-CNRS, 67084 Strasbourg, France; [3]CEREG-ULP, 67083 Strasbourg, France; [4]INRA, Equipe Ecophysiologie, 54280 Seichamps, France

Abstract. To demonstrate directly soil acidification under spruce stands in the Strengbach catchment, soils from two adjacent stands aged 40 and 90 years were sampled intensively in 1990 and resampled in 1996. Soils already were very acid in 1990. Between 1990 and 1996, soils had experienced a significant decrease in exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} at all depths at the two sites except in the 0-10 cm layer, for which base saturation remained constant. Losses of Ca^{2+} calculated from a budget study at the same sites and from the comparison of exchangeable stores were similar. In contrast, the loss of Mg^{2+} from the exchange complex was higher than that computed from the field budget. Various reasons, including most probably uncertainties linked to the extremely low levels of Mg in the ecosystem, may explain this discrepancy. Since 1987, a general decrease of the $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Al^{3+}$ ratio in soil solution was observed at both sites. These results are consistent with present day acidification of soils poor in weatherable minerals under spruce stands in the Vosges Mountains.

Key words: Soil acidification, soil solution, spruce, Ca/Al ratio, Strengbach catchment, Vosges Mountains

1. Introduction

Soil acidification has been studied in Europe and North America for many years in the contexts of fish decline in low alkalinity lakes or coniferous forest decline on acidic substrates (Reuss and Johnson, 1986). In the Vosges Mountains (northeastern France), several studies have suggested that soil and stream acidification have occurred during this century as a result of acidic deposition and land use changes (cf. Landmann and Bonneau, 1995), but direct evidence has been lacking. In the Strengbach catchment, an integrated study of soil and stream acidification was initiated 10 years ago in the context of forest decline (Probst *et al.*, 1990). Mineral budgets calculated in 1990 after three years of investigation suggested that the soil under spruce forest was losing exchangeable base cations rapidly, and that given the low reserves of exchangeable base cations in the soils, losses could be detected by measuring the changes in soil base saturation after five years (Bonneau *et al.*, 1991). Therefore, soils were intensively sampled in 1990-91 and resampled in 1996. In addition, detailed investigations on soil mineralogy were initiated and weathering rates were calculated. Finally, soil solution monitoring was extended until 1996. In this paper, we compare results obtained by these different methods and discuss possible causes for discrepancies.

2. Materials and Methods

The sites studied are two spruce stands, 40 (S40) and 90 (S90) year old, located side by side at an elevation of 1,050 m. Mean annual air temperature is 5 °C and precipitation is 1,300

Water, Air, and Soil Pollution **105:** 43–52, 1998.
© 1998 *Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.*

mm. Soils are coarse textured Typic Dystrochrepts underlain by a Ca-poor granite. Soil exchangeable base cation contents were very low and not statistically different between the two sites (Table I). At both sites, stands are second generation spruce plantations that have replaced the native mixed fir and beech forest. Needle yellowing and needle losses were first recorded at that site in 1983. Yellowing has been related to Mg deficiency, but Ca concentrations in the needles also are low (Le Goaster *et al.*, 1991). At S90, deficiency symptoms as well as needle loss (on average 30 %) have remained more or less stable since 1986. At S40, 20 % of the trees had lost needles and showed yellowing symptoms in 1988 (Le Goaster *et al.*, 1990). In spring 1988, a storm felled a large proportion of trees in the upper part of S40, including in the area where lysimeters were located. Broken trees were removed manually. Yellowing and needle loss increased significantly in autumn 1990 in response to a very severe drought. Since then, tree foliage has returned to the level observed in 1988.

TABLE I

Soil characteristics at S40 and S90; asterisks indicate significant differences between the two sites ($p = 0.05$); CEC = cation exchange capacity, BS = base saturation.

Layer or Depth (cm)	Gravel (% > 2 mm)	Density (g cm^{-3})	Clay (% < 2 mm)	C/N	pH (in water)	CEC cmol$_c$kg^{-1}	BS (%)
			Site S90				
L + F				23.9	3.8		
0 - 10 cm	45.7	1	20.2	15.5	3.5	13.3	7.5
10 - 30 cm	47.1	1.3	20.2	14.3	3.9	13.0	4.3
30 - 50 cm	49.9	1.3	19.9	13.9	4.2	10.9	4.2
50 - 70 cm	56.0	1.3			4.4	8.0	5.2
			Site S40				
L + F				25.4	4*		
0 - 10 cm	41.7	0.8	14.3*	16.7	3.5	11.1	8.4
10 - 30 cm	44.4	1.3	15.2*	16.5	3.8	11*	4.2
30 - 50 cm	54.1	1.1	17*	15.7 *	4.2	10	3.7
50 - 70 cm	61.4	1.4			4.4	7.7	4.8

Open field precipitation (P), temperature, light and wind speed, were monitored in a clearing adjacent to the studied stands. Transpiration (Lu *et al.*, 1995) and soil water content monitoring at each site were used to calibrate a water model (Biron, 1994). Beginning in December 1986 in S90 and December 1987 in S40, soil solution was collected monthly using eight (S90) or two (S40) zero tension lysimeters per sampling depth. Open field precipitation and throughfall also also collected. Solutions from replicate collectors were bulked on a volume basis, filtered (0.45 μm), analyzed for pH, and stored at 4 °C. Ca, Mg, K, Na, Si, Al, S were analyzed by ICP (Jobin Yvon 38+) and NH_4^+, NO_3^- and Cl^- by automated colorimetry (Technicon) generally within the week. Base cation dry deposition was computed using Na as a dry deposition index (Ulrich, 1983).

In March 1990, soils in S90 were sampled at five plots. At each plot (15 × 15 m), we sampled five replicates of the litter layer (L+F) using a 30 × 30 cm frame, and mineral soil at four depths using a hand auger (0-10, 10-30, 30-50, 50-70 cm). Soils in S40 were sampled in March 1991 using the same sampling scheme, but only three replicate samples were taken at each plot. Sampling plots in S40 were chosen in areas where trees had not been damaged by windthrow. The five (S90) or three (S40) replicates of mineral soil collected at each plot were bulked in the field. Litter and soil samples were air-dried, weighed, sieved, and the coarse fraction (>2 mm) was weighed. Soils were resampled at both sites in January 1996, and soils from S90 (0-10, 10-30 and 30-50 cm) were sampled again in March 1996. Exchangeable Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} and H^+ were extracted from all soil samples in 1996 using 1 M KCl; extract concentrations of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} and Al^{3+} were analyzed by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP). Al^{3+} and H^+ were determined by titration (Espiau and Peyronnel, 1976). Exchangeable K^+ was displaced by 1 M NH_4Cl using the same procedure and analyzed by ICP. Cation exchange capacity was calculated by summing up exchangeable cations. For each soil layer, significant changes in exchangeable cations between 1990/91 and 1996 were checked by pairwise comparisons using Student's *t* test.

The annual increment of nutrients in biomass was determined in 1988 after a biomass and mineral content inventory (Le Goaster *et al.*, 1991). Mineralogical investigations were conducted on a representative soil profile to determine the quantitative mineralogy of the different particle size fractions (Fichter *et al.*, 1997a). Present weathering rate was calculated with the geochemical model PROFILE (Sverdrup and Warfvinge, 1988), using mineralogical and chemical data from the site (Fichter *et al.*, 1997b). The historical weathering rate also was calculated using isotitanium and isoquartz balances and dividing soil losses in base cations by 10,000 yr, i.e. the approximate age of the soil.

3. Results

3.1. Soil Exchangeable Cations

No significant change in the mass of L + F horizons was measured between 1990/91 and 1996 at either site. At S90, except in the 0-10 cm layer, exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations were statistically lower in 1996 than in 1990/91 (Table II). Exchangeable Mn^{2+} concentrations decreased in all layers, but changes in exchangeable Al^{3+} and K^+ concentrations were not significant. At S40, exchangeable Mg^{2+} concentrations decreased significantly below 10 cm depth. Exchangeable Ca^{2+} concentrations decreased significantly only in the 10-30 cm layer, whereas exchangeable K^+ concentrations decreased significantly in the 10-30 cm and 50-70 cm layers. Exchangeable Al^{3+} concentrations decreased significantly in the 30-50 cm layer.

Concentrations of exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} at S90 were lower in March than in January 1996, especially in the 0-10 cm layer, and differences in total soil exchangeable amounts were almost significant ($p = 0.07$ and 0.08 for Ca and Mg, respectively) (Poszwa 1996). Total amounts in exchangeable base cations in the top 70 cm of mineral soil were significantly lower ($p < 0.05$) in 1996 than in 1990/1991, except for exchangeable K^+ ($p = 0.8$) at S90 and exchangeable Ca^{2+} ($p = 0.1$) at S40 (Table III).

TABLE II

Mean concentrations of exchangeable cations and cation exchange capacity (CEC) ($cmol_c\ kg^{-1}$) at S90 and S40 and the difference in concentrations between 1996 and 1990 (or 1991); * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

	Mn^{2+}		Mg^{2+}		Ca^{2+}		K^+		Al^{3+}		H^+		CEC	
Depth	90/91	diff.	90/91	diff.	90/91	diff.	90/91	diff.	90/91	diff.	90/91	diff.	90/91	diff.
							S 90							
0-10 cm	0.27	-0.19**	0.19	-0.04	0.40	-0.08	0.40	0.13	9.89	-0.99*	2.12	0.13	13.27	-1.04*
10-30 cm	0.34	-0.21*	0.09	-0.03**	0.14	-0.06**	0.33	-0.04	11.12	-1.09*	0.92	0.01	12.94	-1.42*
30-50 cm	0.25	-0.18**	0.07	-0.04**	0.09	-0.05**	0.30	-0.02	9.67	-1.38	0.48	-0.28*	10.86	-1.95
50-70 cm	0.20	-0.14*	0.06	-0.04**	0.08	-0.04**	0.29	-0.04	7.14	-0.64	0.24	-0.08*	8.01	-0.98
							S 40							
0-10 cm	0.03	0.01	0.20	-0.06	0.28	-0.11	0.46	-0.18	7.37	0.61	2.81	-0.63**	11.15	-0.36
10-30 cm	0.03	0.07	0.09	-0.03**	0.09	-0.05*	0.28	-0.09**	9.11	0.10	1.36	-0.47**	10.96	-0.47
30-50 cm	0.06	-0.01	0.06	-0.02**	0.07	-0.04	0.24	-0.04	9.02	-1.22*	0.56	-0.12	10.01	-1.45*
50-70 cm	0.06	0.00	0.05	-0.02	0.05	-0.01	0.27	-0.09*	7.03	-0.65	0.23	-0.01	7.69	-0.89

TABLE III

Comparison between the annual decrease (*: significant at $p < 0.05$) of exchangeable base cations between 1990-1991 and 1996, and the loss of base cations calculated from mass balance (deposition - drainage - biomass) during the same period, the weathering rate and the total soil store (0 - 70 cm) of exchangeable base cations in 1990/1991.

	S 40			*S 90*		
	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K
			kg ha⁻¹ yr⁻¹			
Deposition - drainage	2.7	0.4	-3.1	-3.8	-0.4	-6.2
Biomass	14.3	1.9	11.3	5.1	0.5	2.4
Mass balance	-11.6	-1.5	-14.4	-8.9	-0.9	-8.6
Weathering rate (modeled/historical)	0.2/1.2	1.2/0.3	8.0/1.2	0.2/1.2	1.2/0.3	8.0/1.2
Loss of exchangeable cations	-7.6*	-2.8*	-27.6*	-7.6	-3.3*	-7.1
			kg ha⁻¹			
Exchangeable cation store	79.6	41.7	449.3	122.1	46.5	539.2

3.2. Time Variation of Soil Solution Composition

The temporal patterns (1988-1995) of concentrations in soil solutions at S40 reveal two distinct time periods (Figure 1). From 1988 to the autumn of 1990, NO_3^-, Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations were high and SO_4^{2-} concentration increased. Nitrate, Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations decreased abruptly in winter and spring 1990, then slightly and continuously toward low levels until the end of the study period, except for a brief increase in the autumn of 1994. Concentrations of Al^{3+} and H^+ remained stable or increased irregularly in comparison with the previous period. Sulfate concentration decreased slightly or increased (60 cm depth). Over the whole time period, the $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Al^{3+}$ ratio decreased at all depths, independently of the variations in anion concentration (Poszwa, 1996), as a result of both the decrease in base cations and the increase in Al^{3+} concentration. The temporal patterns (1987-1995) of concentrations in soil solutions at S90 reveal three time periods (Figure 2). From 1987 to winter 1988/89, peaks of Ca^{2+}, Mg^{2+} and Al^{3+} concentration corresponded to NO_3^- pulses. From 1989 to 1993, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H^+, and NO_3^- concentrations decreased. From winter 1993 to the end of the study period, concentrations generally rose as peaks of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H^+ and NO_3^- concentrations occurred. Over the whole time period, SO_4^{2-} cncentrations decreased. Over the study period, the $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Al^{3+}$ ratio of soil solutions decreased at the 10 cm depth, but no change occured at the 60 cm depth.

3.3. Budgets

Annual mean losses in total or exchangeable base cations from 1990/1991 to 1996 were calculated either from the flux budget, or from the decrease of soil exchangeable base cations (Table III). The decrease of exchangeable Ca^{2+} concentration was similar to losses calculated from the flux budget. This is in agreement with the very low weathering rate

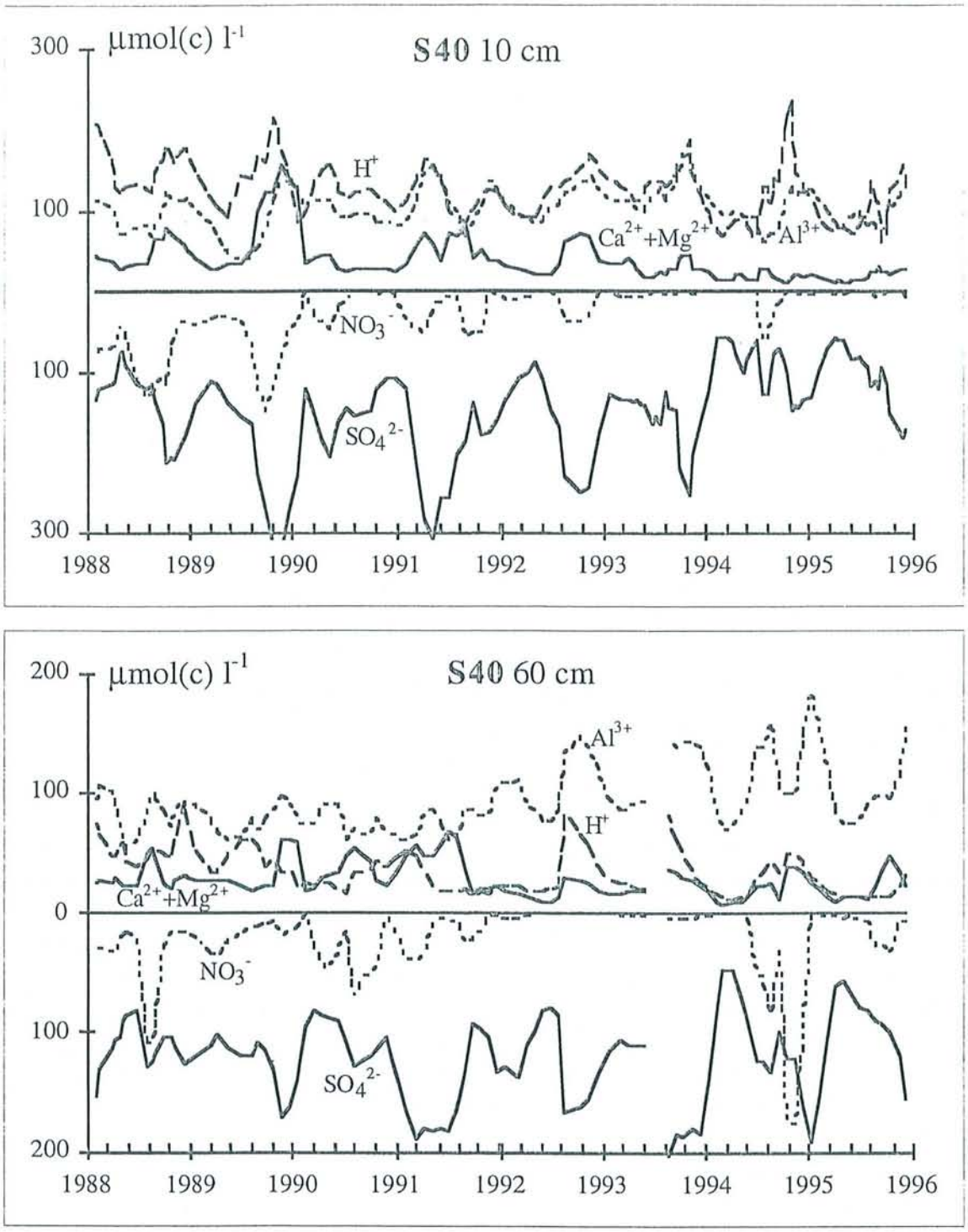


Fig. 1. Time variation (3rd order moving average) of soil solution composition at two soil depths (10, 60 cm) in S40 ($\mu mol_c L^{-1}$). $Al^{3+} = 3 \times$ (Al molar concentration). Notice that the *y*-axes for anions and cations are reversed.

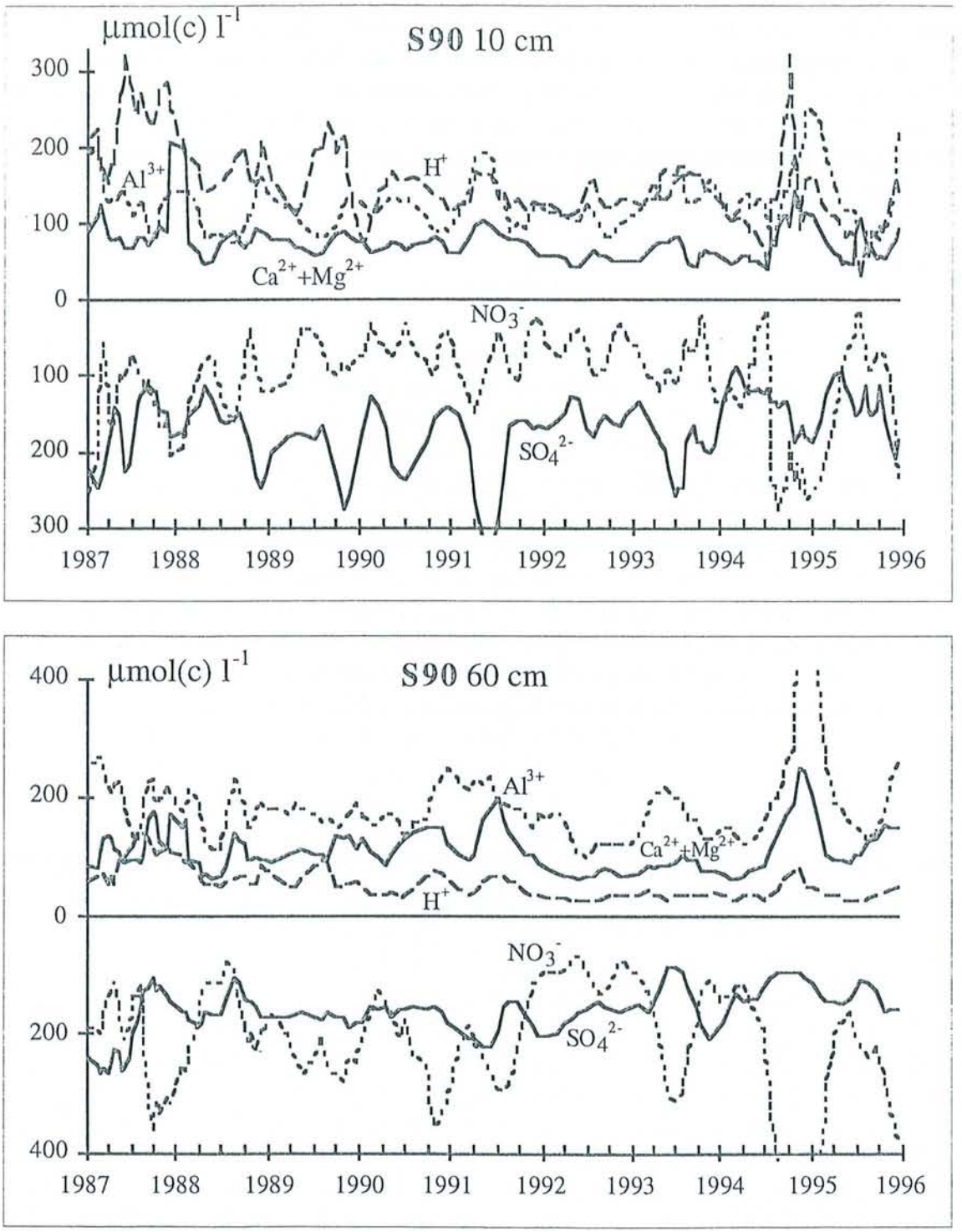


Fig. 2. Time variation (3rd order moving average) of soil solution composition at two soil depths (10, 60 cm) in S90 ($\mu mol_c L^{-1}$). $Al^{3+} = 3 \times$ (Al molar concentration). Notice that the *y*-axes for anions and cations are reversed.

computed for Ca^{2+}. The decrease in exchangeable Mg^{2+} concentration was 2 to 3 times higher than the Mg^{2+} loss computed from the flux budget. Moreover, a part of this loss should be compensated for by weathering. The decrease in exchangeable K^+ concentration at S40 was much higher than the flux of K^+ calculated from mass balance. If the modeled value for K^+ release by weathering was considered, the ion budget at S90 agreed with the fact that exchangeable K^+ was close to steady state (no significant change), but losses of exchangeable K^+ at S40 could not be explained.

4. Discussion

The different techniques used provided a strong evidence for an ongoing soil acidification. But discrepancies between the results remain, and might have several origins. First, uncertainties in the weathering rates are high. Release of Ca^{2+} depends on the accessibility of apatite inclusions in K- and Na-feldspars to roots and soil solutions, which is unknown. Incongruent transformation of micas into vermiculites, which releases K^+ and keeps Mg^{2+} in the structure of the vermiculite, is not taken into account by PROFILE, although it is presently occurring in the soil (Fichter *et al.*, 1997a). However, losses of exchangeable Mg^{2+} remain much higher than those computed from mass balance, even considering a Mg^{2+} release rate by weathering close to 0. On the other hand, because of the particular binding of K^+ in clay interlayers, the extraction by NH_4^+ is not the best way to measure changes in plant available K. Secondly, mineral immobilization has been taken in consideration only for wood. This simplification implicitly supposes that needle, branch and fine root biomass are in steady state. This assumption probably is acceptable for S90, where defoliation level has remained stable during the study period, but certainly is erroneous in S40, where yellowing and defoliation varied widely during the study period. An estimate of net annual uptake associated with leaf biomass and concentration can be obtained assuming that foliage biomass increased by the equivalent of one year litterfall, and that 20 % of the trees recovered a normal needle concentration between 1991 and 1996 (Le Goaster *et al.*,1991). These changes could contribute to explaining soil losses of 5.4, 0.4, 3.7 and 1.1 kg ha^{-1} yr^{-1} of Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ and Mn^{2+} respectively over the study period. These amounts are insufficient to explain Mg losses from the soil exchange complex on the one hand, and would imply a high weathering rate for Ca^{2+} on the other hand. Ugolini (pers. comm., 1996) found large amounts of exchangeable Ca^{2+} in the coarse (>2 mm) particles at S90. Trees might have access to this source, which was not taken into account in the budget, but this access is probably limited as Ca^{2+} concentrations in the needles remain fairly low.

Nutrient accumulation or release by the litter layer also might contribute to the change in exchangeable cations. Net mineralization of the litter layer in S90 is suggested by high drainage of NO_3^-. Although we were not able to detect it, litter probably has accumulated in S40. Accumulation of K^+ in this layer might explain the decrease in exchangeable K^+ concentration. Another explanation for discrepancies in base cation losses estimated by different approaches is suggested by seasonal variation in exchangeable base cations. Although not statistically significant, exchangeable $Ca^{2+}$and Mg^{2+} concentrations were lower in March than in January, especially in the upper horizon, and large changes in exchangeable Mn^{2+} occurred also at several depths. Microbial immobilization is the most likely process to originate such changes.

At both sites, large and often abrupt temporal variations in NO_3^- concentrations in soil water occurred, reflecting shifts in NO_3^- deposition, nitrification and immobilization. High NO_3^- concentrations in 1987-90 may be attributed in the old stand to the mineralization of the large amount of litter that had fallen since the begining of forest decline, i.e. 1983, as well as to the poor health of the trees. Additionally, in the young stand, the storm that occurred in 1988 may have enhanced N mineralization. Soil rewetting after the severe drought in summer 1990 did not induce any further nitrification. The second NO_3^- peak, which occured in winter 1994/95, could not be related to any simple environmental parameter. The decrease in soil solution $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Al^{3+}$ over the study period probably illustrates the decrease in exchangeable base cations, as it did not result from a simple change in the anion concentration (Reuss and Johnson, 1986). However, this ratio did not decrease at 60 cm depth at S90 although exchangeable base cation decreased, while it decreased at 10 cm depth at S40 although exchangeable base cation remained unchanged. Additional work is needed to explain these discrepancies.

5. Conclusion

Globally, the ongoing soil acidification hypothesized from dynamic budget calculations and modeling was confirmed by the decrease of exchangeable base cation contents in the fine earth fraction as well as by the reduction in the ratio of $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Al^{3+}$ in soil solutions. However, rates of base cation losses estimated from these independant approaches were rather different. Using the same combination of techniques, similar results and discrepancies were obtained over a 10 year time period at the Solling site (FRG) (Matzner, 1988), while a better agreement was obtained by Richter *et al.* (1994) over 30 years at the Calhoun Experimental Forest (South Carolina). Risks of discrepancies increase as soils poor in exchangeable base cations and short time series are considered (Mandoli, 1997). Microbial cycles of nutrient immobilization or release directly or undirectly linked to root growth as well as annual variations in plant uptake and litterfall are the main likely causes for these discrepancies (Johnson *et al.*, 1991). Process-oriented investigations on the microbial immobilization of base cations should be developed to understand such changes.

References

Biron, P.: 1994, *Le Cycle de l'Eau en Forêt de Moyenne Montagne : Flux de Sève et Bilans Stationnnels,* Thèse, Université Strasbourg.

Bonneau, M., Dambrine, E., Nys, C. and Ranger, J.: 1991, *Sci. Sol* **29**, 125.

Espiau, P. and Peyronnel, A.: 1976, *Sci. Sol* **3**, 161.

Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger, J.: 1997a, *Geoderma* (in press).

Fichter, J., Dambrine, E., Turpault, M. P. and Ranger, J.: 1997b, *Water, Air, Soil Pollut.* (in press).

Johnson, D.W., Cresser, M.S., Nilsson, S.I., Turner, J., Ulrich B., Binkley, D. and Cole, D.W.: 1991, *Proc. Royal Soc. Edinburg* **97B**, 81.

Landmann, G. and Bonneau, M.: 1995, *Forest Decline and Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains*, Springer-Verlag, Berlin.

Le Goaster, S., Dambrine, E. and Ranger, J.: 1991, *Acta Œcologica* **12**, 771.

Le Goaster, S., Dambrine, E. and Ranger, J.: 1990, *Water, Air, Soil Pollut.* **54**, 269.

Lu, P., Biron, P., Breda, N. and Granier, A.: 1995, *Ann. Sci. For.* **53**, 117.

Matzner E.: 1988, *Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solling*, Doctorarbeit, Universität Göttingen.

Mandoli, N.: 1997, *Boletin Investigacion Suelos España* **1**, 27.

Poszwa, A.: 1996, *Mise en Evidence de l'Acidification des Sols d'Aubure*, DEA, INRA Nancy.

Probst, A., Dambrine, E., Viville, D. and Fritz, B.: 1990, *J. Hydrol.* **116**, 101.

Reuss, J.O. and Johnson, D.D.: 1986, *Acid Deposition and the Acidification of Soil and Waters*, *Ecological Studies 59*, Springer-Verlag, Berlin.

Richter, D.D., Markevitz, D., Wells, C.G., Allen, H.L., April, R., Heine, P.R., Urrego, B.: 1994, *Ecology* **75**, 1463.

Sverdrup, H. and Warfvinge, P.: 1988, *Water, Air, Soil Pollut.* **38**, 387.

Ulrich, B.: 1983, 'Interaction of Forest Canopies with Atmospheric Consituents: SO_2, Alkali and Earth-Alkali Cations and Chloride', in B. Ulrich, and J. Pankrath (eds.), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, D. Reidel, Dordrecht, pp. 33-45.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

université HENRI POINCARÉ NANCY 1

Mademoiselle **POSZWA Anne**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en SCIENCES DE LA TERRE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 27 NOV. 2000 n° 431

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I
LE PRÉSIDENT
C. BURLET

Université Henri Poincaré, Nancy-I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY CEDEX
Tél. : 03 83 85 48 00 - Fax : 03 83 85 48 48

Abstract

First, we have studied the relations between the dynamics of calcium (Ca) and strontium (Sr) in different ecosystems on acid and calcareous soils, in order to evaluate if Sr could be used as a tracer of Ca. Variations of Ca and Sr concentrations were strongly and linearly correlated at each level of the ecosystems. However, the slope of the correlations varied in each compartment of each ecosystem. In general, root Sr/Ca ratio was lower to leaf Sr/Ca ratio, because of a preferential upward transfer of Ca versus Sr. Hence leaf litterfall was enriched in Ca in comparison to root litter. This process, together with a preferential adsorption of Ca on the exchange sites of organic horizons, determined a preferential accumulation of Ca versus Sr in the soil surface horizons. In acid soils, the Sr/Ca ratio of spruce roots was lower than the Sr/Ca ratio of the soil exchange complex, which suggested a preferential uptake of Ca. This study confirmed the general analogy between Ca and Sr, but underlined the limitations of its use in ecosystem studies.

Then, we have used the variations of Sr isotopic ratio to evaluate the dynamics of mineral elements in forest ecosystems under boreal, tropical and temperate climate.

In French Guyana, in two soil units differing in soil texture, we have measured the Sr isotopic ratio of three forest species differing by their rooting depth and pattern. In the two units, the isotopic signature of bioavailable Sr increased strongly with soil depth. But the isotopic signatures of all species were similar to that of bioavailable Sr in the uppest soil horizon, which demonstrated that deep roots did not provide nutrients to the tropical rain forest.

In the North of Sweden, we have measured the isotopic ratio of trees and soils in a pine and spruce mixed stand growing on a peat and a podzol. Root isotopic signatures were higher at depth. Pine organs isotopic ratios were lower than that of spruce. Moreover spruce root in the podzol E horizon had much higher isotopic ratio than pine roots. A model of Sr circulation was used and showed that the interspecific differences in Sr isotopic ratio were related to the intensity of Sr cycling in litterfall, and to a specific weathering in the rhizosphere of spruce. Measurements also showed a deeper water and Sr uptake of pine roots.

In the Vosges Mountains, we have studied the time development of water and mineral stress in a spruce plantation. Between 1950 and 1980, before forest decline, tree ring $\Delta^{13}C$ decreased continuously, suggesting an increase of water stress. After 1980, $\Delta^{13}C$ values stabilised and direct measurements showed a decrease in transpiration and water stress in relation to needle loss. During the last ten years, a set of budget showed a decrease in soil base saturation at that site. Between 1950 and 1990, tree ring Sr isotope ratio decreased. A model was used and simulated a similar decrease when the leaching of exchangeable Sr was increased, or when roots were allowed to take up nutrients in more superficial soil layers. These two mechanisms are very likely to have caused the mineral deficiencies of the stand and may have increased its sensitivity to water stress.

These results show the advantage of combining isotopic measurements and dynamic modelling in order to understand the dynamics of mineral elements in forest ecosystems.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Résumé.

Dans un premier temps, nous avons étudié les relations entre les dynamiques du strontium (Sr) et du calcium (Ca) dans différents écosystèmes forestiers sur sol acide et calcaire, afin d'évaluer dans quelle mesure le Sr pouvait être utilisé comme un traceur du Ca. Les variations des concentrations en Ca et Sr dans différents compartiments de l'écosystème apparaissent fortement et linéairement corrélées. Cependant, la pente de la droite de corrélation varie en fonction du compartiment considéré. De manière générale, le rapport Sr/Ca des arbres diminue des racines aux feuilles, ce qui reflète un transfert préférentiel du Ca par rapport au Sr vers les feuilles. Ainsi, la plante dépose à la surface du sol une litière de feuilles proportionnellement plus riche en Ca comparée aux litières racinaires. Ce mécanisme, combiné a une plus grande affinité des échangeurs organiques acides des horizons superficiels pour le Ca, conduit à une accumulation préférentielle de Ca par rapport au Sr à la surface du sol. Sur sol acide, le rapport Sr/Ca des racines de certaines espèces forestières comme l'épicéa est plus faible que le rapport Sr/Ca sur le complexe d'échange. Ces résultats suggèrent un prélèvement racinaire préférentiel de Ca par rapport au Sr. Notre étude confirme donc l'analogie générale entre Sr et Ca mais en souligne également les limites.

Dans une deuxième étape, les isotopes du Sr ont été utilisés pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical.

En Guyane, nous avons mesuré sur deux types de sols, les rapports isotopiques de 3 espèces forestières, caractérisées par des profondeurs d'enracinement différentes. Sur les deux types de sols, la signature isotopique des racines des arbres augmente fortement en fonction de la profondeur. Par contre, les feuilles des trois espèces forestières ont des signatures semblables, très proches de celles des litières, ce qui démontre le rôle quasi négligeable joué par les racines profondes dans l'alimentation de ces arbres en Sr, et à fortiori en Ca.

Au Nord de la Suède, nous avons mesuré les rapports isotopiques de pins et d'épicéas croissant en mélange sur deux sites, une tourbe et un podzol. Comme en Guyane, le rapport isotopique des racines des arbres augmente avec la profondeur. Cependant les rapports isotopiques des racines et des feuilles de pins sont plus faibles que ceux des épicéas. De plus, le rapport isotopique des racines d'épicéa dans l'horizon éluvial du podzol est particulièrement élevé, ce qui n'est pas le cas pour les racines de pin. L'utilisation d'un modèle simple de circulation à compartiments et à flux de Sr a permis de montrer que les différences isotopiques interespèces reflétaient d'une part, un prélèvement et un recyclage biologique du Sr beaucoup plus fort par l'épicéa, et d'autre part une altération rhizosphérique plus forte par les racines d'épicéa. Les mesures ont par ailleurs confirmé un prélèvement minéral et hydrique plus profond par le pin.

Dans les Vosges, une étude rétrospective de l'évolution des conditions de stress hydrique et minéral au cours de la vie d'un peuplement dépérissant d'épicéas a été menée. Entre 1950 et 1980, c'est à dire avant que le peuplement ne dépérisse, le $\Delta^{13}C$ des cernes a diminué continûment, ce qui traduit le vieillissement du peuplement mais aussi une très probable augmentation du niveau de stress hydrique. Après 1980, le $\Delta^{13}C$ des cernes se stabilise et les mesures hydriques directes indiquent le faible niveau de stress hydrique des peuplements défoliés. Au cours de la dernière décennie, un ensemble de mesures de flux et de bilans indique une acidification actuelle des sols. De 1950 à 1990, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des cernes diminue et la baisse est d'autant plus prononcée que le rapport isotopique initial était élevé. Comme précédemment, le rapport isotopique des racines augmente avec la profondeur. L'utilisation d'un modèle simulant la variation du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction des variations de flux de Sr montre que les rapports isotopiques diminuent au cours du temps lorsque le drainage de Sr échangeable est augmenté, ce processus correspondant à une acidification accrue des sols. Une diminution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ est également obtenue en forçant le système racinaire à s'alimenter près de la surface. Ces deux mécanismes, acidification sur le long terme et éventuellement remontée des racines, paraissent être responsables de l'augmentation du stress hydrique subi par le peuplement. La combinaison de ces stress pourrait avoir déclenché le dépérissement.

Ces résultats montrent l'intérêt d'associer les mesures isotopiques à un modèle de circulation pour interpréter la dynamique des éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers.