



HAL
open science

Approche isotopique pour tracer la dynamique des éléments dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain, développés sur des sols polycycliques

Léa Bedel

► **To cite this version:**

Léa Bedel. Approche isotopique pour tracer la dynamique des éléments dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain, développés sur des sols polycycliques. Sylviculture, foresterie. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0074 . tel-01751712

HAL Id: tel-01751712

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751712>

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.



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>



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences

APPROCHE ISOTOPIQUE POUR TRACER LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS DANS DEUX ECOSYSTEMES FORESTIERS DU PLATEAU LORRAIN, DEVELOPPES SUR DES SOLS POLYCYCLIQUES

par LEA BEDEL

Soutenue publiquement le 7 juillet 2015

MEMBRES DU JURY

M. THOMAS DROUET	Pr., Université libre de Bruxelles	Rapporteur
M. LAURENT AUGUSTO	D.R., INRA Bordeaux	Rapporteur
Mme SYLVIE DOUSSET	Pr., Université de Lorraine	Examinatrice
Mme ISABELLE TECHER	M.C.F., Université de Nîmes	Examinatrice
Mme NOEMIE POUSSE	Ingénieure R&D, ONF	Examinatrice
Mme ANNE POSZWA	M.C.F., Université de Lorraine	Co-directrice de thèse
M. JACQUES RANGER	D.R., INRA Nancy	Directeur de thèse

INRA centre de Nancy
Biogéochimie des écosystèmes forestiers
UR 1138 – Route d'Amance
54280 Champenoux

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements
Continentaux
UMR 7360 CNRS-UL - Bd des Aiguillettes
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

A Théo,

Résumé étendu

Le détail des processus participant au cycle biogéochimique des cations nutritifs dans les écosystèmes forestiers demeure mal connu, en particulier dans les sols à structure complexe, développés aux dépens de plusieurs matériaux parents. Dans ces conditions, les fonctions sources et puits d'éléments sont difficiles à identifier, par ailleurs la caractérisation de la biodisponibilité et sa traduction en termes de fertilité du sol demeure un verrou.

Les objectifs de mon projet de thèse étaient d'appréhender le fonctionnement actuel de deux écosystèmes forestiers à travers les cycles du calcium (Ca) et du magnésium (Mg) et de clarifier l'origine des éléments disponibles pour la végétation. Pour cela, deux approches complémentaires ont été utilisées, l'établissement de bilans utilisant les stocks et flux, et le traçage isotopique naturel multiéléments.

Deux écosystèmes forestiers lorrains (Clermont-en-Argonne CA et Azerailles AZ) développés sur des sols polycycliques ont servi de support à mon étude. Leur structure physique est analogue. De plus, ils possèdent chacun des stocks faibles de Ca et Mg échangeables dans la couche de limon de surface [50 cm] et très élevés dans l'argile profonde. Malgré la faible fertilité de surface, toutefois significativement plus élevée à AZ qu'à CA, les peuplements (hêtre et chêne) ne semblent souffrir d'aucune limitation en nutriments, puisque leur hauteur dominante avoisine les 40 mètres à 100 ans, les plaçant parmi les fortes classes de production.

Les pools de Ca et Mg disponibles en surface à CA sont plus faibles que ceux à AZ malgré des apports atmosphériques plus importants et une minéralisation des litières plus rapide, au moins les premiers mois. La différence de richesse minérale dans les horizons de surface des sites peut s'expliquer en partie par une agrégation moins bonne à CA qu'à AZ. Dans les horizons de surface, les agrégats les plus abondants à CA sont des agrégats pauvres en matières organique et en minéraux argileux, ils ne possèdent donc pas une forte capacité d'échange cationique (CEC). Ainsi, le sol de CA retient moins bien Ca et Mg que celui d'AZ. Les horizons de sol de surface à AZ possèdent une meilleure structure avec des agrégats ayant une plus forte CEC, s'opposant à la lixiviation.

La richesse en Ca et Mg échangeables des horizons profonds des deux sites ne peut pas s'expliquer par les entrées classiques seules (dépôts atmosphériques et altération des minéraux). Les isotopes du Sr ont permis de montrer que la contribution de l'altération est faible dans les sols des deux sites, surtout pour libérer du Ca (analogue de Sr), car les minéraux porteurs de Ca sont très peu abondants.

La recherche d'une troisième source de nutriments et la mesure des variations isotopiques naturelles du Sr, Ca et Mg dans les sols, les arbres et les eaux ont permis de mettre en avant le rôle d'une nappe souterraine relativement minéralisée sur chaque site. Celle-ci envahit (directement ou par remontée capillaire) les horizons profonds du sol, surtout en hiver. Cette source infinie d'éléments par rapport au stockage potentiel sur la CEC permet la recharge, par simple échange d'ions, du complexe d'échange des horizons profonds du sol. Sur les deux sites, les arbres ont mis en place une stratégie de prélèvement profond, dont la contribution est importante, pour pallier la pauvreté des niveaux de surface. Entre les deux sites, la différence de fertilité des horizons superficiels ne se traduit qu'au niveau de processus intimes du fonctionnement de l'écosystème, tels que la translocation plus forte de Mg interne à la plante avant la sénescence, une concentration plus faible en Ca et Mg dans les feuilles et des fractionnements isotopiques plus faibles dans l'écosystème le plus pauvre (CA).

En conclusion, le couplage des approches classiques et isotopiques a permis de répondre à la question posée, démontrant la complexité du fonctionnement des écosystèmes et suggérant que cette source rarement évoquée pourrait avoir un rôle significatif dans de nombreux écosystèmes.

Extended abstract

The detailed processes participating to the biogeochemical cycle of cations in forest ecosystems remain poorly understood, especially in soils developed from several parent materials. In this context, the sources of elements for tree nutrition are difficult to identify. Characterizing the nutrient bioavailability and its definition in terms of soil fertility remains a challenge.

The aims of my PhD project were to understand the current functioning of calcium (Ca) and magnesium (Mg) cycles in two forest ecosystems and to clarify the origin of available Ca and Mg for trees. I developed two complementary approaches, both ecosystems budget calculation using stocks and flows, and a natural multi-element isotopic tracing

Two forest ecosystems in Lorraine, France (Clermont-en-Argonne CA and Azerailles AZ) developed on polycyclic soils were studied. Their physical structure is similar. But they have very low exchangeable stocks of calcium (Ca) and magnesium (Mg) in the loamy surface [0-50 cm] layer and very large the in deeper clayey horizons [>50 cm]. Despite the low fertility in surface horizons, the stands (beech and oak) are healthy and do not seem to suffer any nutrient limitation, since their dominant height is about 40 meters at 100 years old, placing them among the forests with the highest production of the country.

At CA, the available pool of Ca and Mg is significantly lower in the soil surface layer than at AZ, despite the larger atmospheric inputs and the faster litter decomposition. The differences in fertility of the surface layer between the two sites can be partly explained by a lower aggregation in CA than AZ. The dominant aggregate size i.e. [50-200 μ] at CA, is characterized by low organic matter and clay contents, and consequently a low cation exchange capacity (CEC). Thus, the soil retains less Ca and Mg in CA than in AZ. Besides that, the CA soil structure leads to a stronger cation leaching. At AZ, the soil has a better structure, more resistant, with aggregates having higher CEC, maintaining slightly bigger Ca and Mg exchangeable pools.

The high Ca and Mg reserves observed in the deep soil horizons on both sites cannot be explained by the atmospheric deposition and the mineral weathering fluxes. Moreover Sr isotopes suggest that the contribution of the

weathering flux is low in the two soils, especially for Ca, because the Ca-bearing minerals are very rare.

A mineralized groundwater was highlighted as a third source of nutrients using Sr, Ca and Mg isotopes variations in soils, trees and water allowed define the role of a relatively mineralized groundwater at each site. This groundwater circulates in depth (up to around 2 m depth) on both sites. This boundless third source of elements relatively to the potential storage on the CEC, allows the exchange complex supply by a simple ion exchange process. At both sites, the trees have developed a deep nutrient uptake strategy. This process is essential to counterbalance the exchangeable element leaching in surface. The difference in soil fertility of the topsoils in the two sites only appears in intimate processes of ecosystem functioning, such as an internal translocation of Mg into the plant before senescence, stronger in the poorest ecosystem at CA.

Coupling classical and isotopic approaches, allowed me to answer the question of the origin of nutrients in the studied ecosystems, demonstrating the complexity of their functioning. These observations suggest that this rarely mentioned source could have a significant role in many ecosystems.

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier la région Lorraine et l'INRA pour le financement de ma bourse de thèse et les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Les BEF...

Merci à Etienne puis Laurent pour m'avoir accueilli au BEF !!! Merci à tous pour l'accueil durant ces ... euh... 5 années (entre stages et thèse) passées au BEF !!!

Merci à Jacques Ranger... Pour sa disponibilité, ses conseils, sa patience... Jacques tu as su être un encadrant parfait et un « papa » de substitution (je pense notamment au terrain à Azerailles ou encore à tes remarques paternalistes durant ma grossesse. Merci pour ta bonne humeur et tes blagues, même si j'avoue ne pas toujours comprendre tout de suite... Comme Mélanie Zetteaufrais !!! Merci aussi pour tes corrections toujours très rapides « Jacques l'homme qui corrige plus vite que son ombre ! »...

Pascal pour son aide bien sûr !!!! Et aussi pour la bonne ambiance (et la bonne cuisine ;-)) du terrain. Merci aussi pour ta patience car je t'en ai demandé des services en 3ans et demi...

Merci à Gilles pour les analyses... et surtout pour toutes ses petites histoires qui ne peuvent arriver qu'à lui (roue crevée avant d'aller sur le terrain, chien, problème de téléphone...).

Emile Bolou-Bi pour ta patience lors de mes formations « salle blanche » et « chimie Mg » et pour tous tes précieux conseils...

Boris, Carine, Claire, Jean Chrichri : Merci pour l'ambiance !!!

L'alsacien, merci d'avoir été là quand j'ai eu un petit coup de mou... Et encore désolé pour avoir délocalisé ton bureau pour une matinée dans les toilettes avec la complicité de Mélanie... Merci Mélanie on a bien bossé et on a bien rigolé aussi... Bon courage pour ta thèse !

Charline, morue, merci pour ta bonne humeur, tes délires (j'ai encore le poussin piou dans la tête lol...) et tes coups de gueule... Ton départ à fait un vide au labo...☺

Marie-Clo, coloc de bureau très sympa, merci pour tes petites histoires, ta bonne humeur et les repas gamelles dans le bureau!!!

Les Liec (a), enfin les Ex-LIMOS... :

Merci à tous pour votre accueil chaleureux, bien que je ne fus pas très souvent dans les murs...

Merci à Anne Poszwa et son rôle depuis 2009... Merci pour tout...
Pour ce cours de pédologie en licence (L3) qui a été un déclic pour moi... Merci pour tous tes conseils pour intégrer le master GPRE... Ensuite, merci encore pour m'avoir fait rentrer au BEF pour mes deux stages de Master (Avec Bernd)... Et que dire pour la suite, un énorme merci pour m'avoir permis de faire une thèse, d'avoir cru en moi et de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet... Merci pour ta patience... Et pour m'avoir confortée sur ma préférence pour les PC ;-) (un Mac ne plante jamais, mais on va quand même, « faire un petit pomme S »)...

Un merci particulier à Hervé pour sa bonne humeur, son humour (bien que Belge et militaire...) tant au terrain qu'au labo...

Une pensée particulière à Christine pour ses coups de mains nombreux...

Merci à Romain pour les années Master, les pauses café sympas, les kebabs et les Mc Do...

Perso :

Un énorme merci à ma moitié, pour son soutien entier (enfin ça dépend un peu des jours) !!! Ces quatre années ont été riches en événements pour nous deux avec la maison, le chien, le p'tit Théo et le monospace ;-) !!! Mais tu as su me supporter dans les moments difficiles et il y en a eu... Merci

Un coucou et mille MERCIS à mes parents !!!!

Table des matières

Avant-propos	17
1. Introduction	21
1.1. Cycles biogéochimiques : approche classique	21
1.2. Cycle biogéochimiques : apport de l'outil isotopique	29
1.2.1. Les isotopes du Sr	30
1.2.2. Les isotopes du Ca	32
1.2.3. Les isotopes du Mg	35
1.3. Contexte de la thèse	36
1.4. Objectifs de la thèse	38
2. Matériels et Méthodes	41
2.1. Sites expérimentaux	41
2.1.1. Azerailles (Az) – Forêt des « Hauts Bois », Meurthe et Moselle (48° 29' 19" N, 6° 41' 43" E)	41
2.1.2. Clermont-en Argonne – Forêt de « Grand Pays », Meuse (49° 06' 23" N, 5° 04' 18" E)	43
2.2. Collecte et traitement des échantillons	44
2.2.1. Les sols	44
2.2.1.1. Analyses classiques – terre fine – Fosse 2011	45
2.2.1.2. Pour analyses des effets de l'agrégation – Fosses 2012	46
2.2.2. Les végétaux	50
2.2.3. Les eaux	52
2.3. Analyses élémentaires	53
2.4. Préparation des échantillons pour l'isotopie	53
2.4.1. Séparation et purification du strontium Sr	53
2.4.2. Séparation et purification sur colonne du calcium Ca	53
2.4.3. Séparation sur colonne chromatographique et purification du Mg	54
2.5. Analyses isotopiques	55
2.5.1. Analyse des isotopes du Sr	55
2.5.2. Analyse des isotopes du Ca	56
2.5.3. Analyse des isotopes du Mg	57
2.6. Analyse minéralogique par diffraction de rayons X	58
3. Synthèse des résultats	59
3.1. Approche classique	59
3.1.1. Caractérisation des sols par leur minéralogie	59
3.1.2. Caractérisation des réserves en calcium et magnésium des sols	60
3.1.3. L'agrégation est-elle un facteur discriminant de la fertilité des sols?	61

3.1.4. Caractérisation des peuplements par quantification de la biomasse et de la minéralomasse sur les deux sites	68
3.1.4.1. Site de Clermont en Argonne (CA)	68
3.1.4.2. Site d'Azerailles (AZ)	70
3.1.4.3. Comparaison des sites : AZ vs. CA	71
3.1.5. Les apports atmosphériques et interactions avec la canopée	72
3.1.6. Cinétique de dégradation de litières <i>in-situ</i>	76
3.1.7. Nappe souterraine minéralisée : 3 ^{ème} source de l'écosystème ?	79
3.2. Approche isotopique	80
3.2.1. Les isotopes du Sr comme traceur de source et comme proxy du calcium	80
3.2.1.1. Les dépôts atmosphériques	80
3.2.1.2. L'altération des minéraux du sol	81
3.2.1.3. La contribution des dépôts atmosphériques et de l'altération au pool échangeable du sol	84
3.2.1.4. Le rôle des eaux souterraines dans les horizons profonds du sol	84
3.2.1.5. Contribution des trois sources de Sr dans les arbres et les sols et profondeur de l'absorption racinaire : l'apport de la simulation	86
3.2.2. Les variations isotopiques du calcium entre compartiments de l'écosystème	87
3.2.2.1. Les isotopes du calcium : traceur de processus	88
3.2.2.2. Les isotopes du calcium : traceurs de sources ?	89
3.2.2.3. Le pool de calcium échangeable des sols : mélange de sources ou fractionnement ?	91
3.2.2.4. Sources de calcium vs. sources de strontium	91
3.2.2.5. Différences de dynamiques du calcium dans les sols des deux sites	93
3.2.2.6. Différences de dynamique du calcium dans les feuilles entre les deux sites	94
3.2.3. Les variations isotopiques du magnésium entre compartiments : processus et mélanges de sources	95
3.2.3.1. Les isotopes du magnésium : traceurs de processus	95
3.2.3.2. Les isotopes du magnésium : traceurs de sources ?	96
3.2.3.3. Le pool de magnésium échangeable des sols : peut-on identifier des sources avec les variations en $\delta^{26}\text{Mg}$ quand les réactions biophysiques fractionnent les isotopes du Mg ?	97
3.2.3.4. Différences de dynamique du magnésium dans les sols des deux sites	99
3.2.3.5. Différences de dynamiques du magnésium dans les feuilles des deux sites	101
3.2.3.6. Similitudes de sources avec Ca	102
3.2.3.7. Traceur de source le plus puissant : isotopes du Ca ou isotopes du Mg ?	104
4. Conclusions et perspectives	106
Références bibliographiques	113
ARTICLES	123
Article 1	125
Unexpected calcium and magnesium sources in low fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, Eastern-France)	125
2.1. Site description	128
2.3.1. Sample preparation	131
2.3.2. Analysis	132

2.4.1. Ca, Mg and Sr stores and fluxes in both ecosystems _____	132
2.4.2 Partitioning the atmospheric deposits _____	133
2.4.3. Strontium isotope ratio of the “non-exchangeable” fraction of total soil _____	133
2.5. Modelling strontium uptake and mineral weathering flux _____	134
2.5.1. Estimating the distribution of strontium uptake in the soil profile _____	134
2.5.2. Estimating the contribution of strontium weathering sources in the soil profile _____	135
3.2. Total and exchangeable Sr, Ca and Mg stocks in soils _____	137
3.3. Bulk deposition and throughfall fluxes _____	138
3.4. Forest-floor and litterfall biomass: bio-degradation kinetics _____	138
3.5. Isotopic variations in soils, trees and water _____	139
3.6. Distribution of strontium uptake in the soil profile _____	140
3.7. Potential contribution of mineral weathering to strontium pools in the soil profile _____	141
4.1. Atmospheric deposition inputs _____	143
4.2. Biological cycling of Ca and Sr _____	144
4.3. Calcium sources in the mineral soil profile _____	145
4.3.1. Distribution of strontium uptake in the soil profile _____	145
4.3.2. Soil mineralogy _____	146
4.3.3. Potential nutrient sources to the soil exchangeable pool _____	147
Article 2 _____	165
2.1. Collecte des échantillons _____	169
2.2. Préparation des échantillons _____	170
2.2.1. Prétraitement des échantillons _____	170
2.2.2. Approche conventionnelle _____	171
2.2.3. Séparation du calcium, purification et analyses des isotopes du calcium _____	171
2.2.3. Séparation du magnésium et analyses des isotopes du magnésium _____	171
3.1. Teneurs en Ca et Mg dans les compartiments sol-plante _____	172
3.2. Variations des $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les écosystèmes étudiés _____	172
3.3. Variation des $\square^{26}\text{Mg}$ dans les deux écosystèmes étudiés _____	173
4.2.1 Dans les sols _____	176
4.2.2 Dans les feuilles _____	177
Article 3 _____	197
Dynamique des cations dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain installés sur des sols sensibles à la dégradation physique : approches classique et isotopique _____	197
Article 3 bis _____	203

The dynamics of cations in two forest ecosystems located on the Lorraine plateau on soils susceptible to physical degradation - Conventional and isotopic approaches	203
Article 4	207
Avancées récentes dans le domaine de la physique et physico-chimie des sols. Traçage de la dynamique de l'eau et des nutriments dans les sols forestiers	207
Article 4 bis	231
Isotopic approach to trace water and nutrient dynamics in forest soils	231
PLANCHES	246
Planche 1 : Mise en place des sites expérimentaux	248
Planche 2 : Suivi des sites expérimentaux	254
Planche 3 : Effet du tassement sur les caractéristiques des sols	255
Planche 4 : Effet du tassement sur les propriétés des sols	259
Planche 5 : Suivi des forêts natives de chaque site expérimental	266
ANNEXES	268
Annexe n° 1 : Caractérisation du compartiment « sol » : Chimie et agrégation	270
Annexe 2 : DRX sur argiles fines	280
Annexe 3 : Biomasse – Minéralomasse des forêts mature et de la végétation spontanée des sites expérimentaux	284
Annexe 4 : Les apports atmosphériques	292
Annexe 5 : Dégradation de litières <i>in-situ</i>	294
Annexe 6 : Sources et nappe souterraine	296
Annexe 7 : Utilisation des isotopes du Sr	298
Annexe 8 : Isotopes du Ca et du Mg	300

Liste des figures

Figure 1 : Cycle biogéochimique des éléments dans les écosystèmes forestiers. Le flux d'entrée (en bleu), le flux de sortie (en rouge) et le recyclage biologique (en vert) contribuent au pool disponible du sol (gris foncé).	22
Figure 2 : Localisation des sites - France	37
Figure 3 : Vue aérienne du site (à gauche) et représentation schématique de la parcelle avec localisation des lieux (figurés étoiles) de prélèvements de sols (à droite).....	41
Figure 4 : Profils de sol à Azerailles – A gauche le sol initial : 0-10cm : Horizon organo-minéral, 10-30cm : horizon éluvial, 30-60cm : horizon limoneux et >60cm horizon argileux (argiles bleues et structurées) – A droite le même sol 7 ans après une dégradation physique : plus d'horizons nettement visible, la structure est devenue massive, la couleur est devenue grise avec des traits hydromorphes généralisés (zones blanchies, tâches rouilles, concrétions plus ou moins rigides, présence vers 30cm d'un fin liseré de couleur rouille soulignant un premier niveau de retard à l'écoulement dans la partie limoneuse du profil (nappe perchée temporaire) ; elle correspond très bien à un premier enrichissement d'argile d'origine pédologique, dans le matériau limoneux ; le second niveau correspond au plancher constitué par la rupture granulométrique à la partie supérieure du matériau argileux.(deuxième nappe perchée temporaire). Le tassement du sol a nettement accentué l'effet de ces deux planchers.....	42
Figure 5 : Vue aérienne du site (à gauche) et représentation schématique de la parcelle avec localisation des lieux (figurés étoiles) de prélèvements de sols (à droite).....	43
Figure 6: Répartition des agrégats, de leurs	65
Figure 7 : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Ca échangeable par rapport au Ca total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuse ainsi que C et N en forêt natives à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).	66
Figure 8 : Comparaison des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des compartiments des deux sites expérimentaux. Clermont en Argonne CA en blanc et Azerailles AZ en noir.	83

Figure 9 : Variations des rapports Sr/Ca en fonction des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les différents compartiments de l'écosystème à Clermont en Argonne CA à gauche et à Azerailles AZ à droite. 86

Figure 10 : Variation des $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les différents compartiments de l'écosystème. A : Clermont en Argonne et B : Azerailles. 92

Figure 11 : Relations entre les signatures isotopiques Sr et Ca dans les différents compartiments des écosystèmes sur les sites de Clermont-en-Argonne (noir) et d'Azerailles (blanc). Apport des trois sources (cercles gras) au pool échangeable (cercles pointillés) et à l'arbre (cercle en trait fin) 93

Figure 12 : Variation des $\delta^{26}\text{Mg}$ dans les différents compartiments de l'écosystème. A : Clermont en Argonne et B : Azerailles 99

Figure 13 : relations entre les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction des $\delta^{44}\text{Ca}$ (noir) et des $\delta^{26}\text{Mg}$ (rouge) des différents compartiments étudiés à Clermont en Argonne (symbole pleins) et à Azerailles (symbole vide). Les cercles permettent de visualiser les relations qui existent entre ces trois éléments. 103

Figure 14 : A - Relations entre les $\delta^{44}\text{Ca}$ et les $\delta^{26}\text{Mg}$ des différents compartiments de l'écosystème à Clermont en Argonne (CA) et Azerailles (AZ). B- Représentation schématique des fractionnements, sens et intensité pour les isotopes Ca et Mg ; des signatures isotopiques des sources pluie, altération et nappe souterraine pour CA et AZ afin de comprendre la composition du pool échangeable de surface. 105

Figure 15 : Fonctionnement des écosystèmes de Clermont en Argonne (gauche) et Azerailles (droite) vis à vis du Ca– Les traits horizontaux représentent les argiles du sol, les traits se resserrent quand la concentration en argile augmente. Les teneurs en Ca du pool échangeable du sol sont représentées par un dégradé de couleur dont la teinte se fonce avec l'augmentation de la richesse. La largeur des flèches augmente proportionnellement aux quantités de Ca de chaque flux. Les agrégats sont figurés pour chaque horizon, leur nombre est proportionnel à leur abondance pour chaque classe. 111

Figure 16 : Fonctionnement des écosystèmes de Clermont en Argonne (gauche) et Azerailles (droite) vis à vis du Mg– Les traits horizontaux représentent les argiles du sol, les traits se resserrent quand la concentration en argile augmente. Les teneurs en Mg du pool échangeable du sol sont représentées par un dégradé de couleur dont la teinte se fonce avec l'augmentation de la richesse. La largeur des flèches est corrélée avec les quantités de Mg de chaque flux. Les agrégats sont figurés pour chaque horizon, leur nombre est proportionnel à leur abondance pour chaque classe. 112

Figure 17 : Stocks et flux sur les deux écosystèmes étudiés. Clermont-en-Argonne à gauche et Azerailles à droite. In soils : Ca-Stocks and Mg-Stocks (exchangeable Ca-Stocks and Mg-Stocks) expressed in $t.ha^{-1}$. Ca-Fluxes and Mg-Fluxes in rainfall, throughfall and litterfall expressed in $kg.ha^{-1}.an^{-1}$. Forest floor Ca-stocks and Mg-stocks expressed in $kg.ha^{-1}$ 184

Liste des tableaux

Tableau 1: Isotopes stables du Ca et abondance naturelle 34

Tableau 2 : Epaisseur des phyllosilicates (nm) des sols en fonction des « tests de comportement » (Caner, 2011; Robert and Tessier, 1974) 50

Tableau 3 : Séparation du Sr sur colonne chromatographique..... 53

Tableau 4 : Séparation et purification du Ca sur colonne chromatographique en deux étapes. 1ère étape de séparation à gauche et 2ème étape de purification à droite (Caro et al., 2010)..... 54

Tableau 5 : Séparation et purification du Mg en 3 étapes sur colonne chromatographique (Bolou-Bi et al., 2009). La 1ère étape (gauche) permet l'élimination du Fe, Zn, Ti, Cu et Cr, la 2ème étape (milieu) la séparation du Mg et la troisième étape (droite) la purification du Mg. 55

Avant-propos

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité du travail réalisé par Noémie Goutal-Pousse (2012) intitulé « modifications et restauration de propriétés physiques et chimiques de deux sols forestiers soumis au passage d'engin d'exploitation ». Cette première étude a été réalisée après la mise en place de deux sites expérimentaux dans des peuplements forestiers (hêtres et chênes) en Lorraine (en forêt domaniale de Grand pays à Clermont en Argonne - 55 et en forêt des Hauts Bois à Azerailles - 54) pour étudier les effets de tassements sévères par des engins forestiers sur les sols. Les deux sites ont été choisis pour leurs sols polycycliques qui présentaient de fortes similitudes au plan physique (horizons limoneux en surface sur horizons très argileux en profondeur). Ces sols sont dits sensibles à la dégradation physique. Cependant les caractérisations chimiques de ces sols ont montré des différences notables entre les deux sites, avec une plus faible fertilité dans les horizons superficiels à Clermont en Argonne, mais une similitude importante si l'on considère l'horizon argileux sous-jacent, riche en Ca et Mg. Après le travail de Noémie Goutal-Pousse, axé principalement sur le suivi des propriétés physiques des sols, il était important de compléter les connaissances sur le fonctionnement chimique actuel des sols et plus généralement des écosystèmes et comprendre les similitudes et différences entre sites.

Mon travail de thèse a ainsi pour objectif global de caractériser les cycles biogéochimiques du calcium et du magnésium sur ces deux sites, dans des peuplements matures non perturbés par les coupes et tassements des sites expérimentaux et de déterminer les fonctionnements spécifiques des sites non perturbés.

Le manuscrit de thèse débute tout d'abord par une partie introductive qui présente un « état de l'art » sur les cycles biogéochimiques et leurs rôles dans les écosystèmes forestiers. Cette partie présente également l'approche isotopique (systèmes isotopiques Sr, Ca et Mg) et un état de l'art qui précise l'intérêt de ces outils à une meilleure connaissance des cycles.

La deuxième partie est intitulée « matériels et méthodes » et présente toutes les techniques utilisées pour collecter et préparer les échantillons aux différents types d'analyses réalisées.

La troisième partie est la partie principale de ce manuscrit. Elle est rédigée sous forme d'une « synthèse et discussion des résultats », en trois sous-parties, où ne sont présentés que les résultats principaux (les détails étant spécifiés dans les différents articles placés à la fin du document). Chaque sous-partie de cette synthèse est guidée par des questions clés et une démarche spécifique mise en place :

1. Comment expliquer la pauvreté en calcium et en magnésium échangeables de surface (plus marquée encore à CA qu'à AZ) malgré la richesse des horizons profonds et des peuplements sains et productifs ?

Les résultats issus d'une approche classique visant à déterminer les stocks de Ca et Mg dans les sols et dans la végétation, les flux apportés par les dépôts atmosphériques et les dégradations des litières seront présentés.

2. L'agrégation est-elle un facteur discriminant dans les sols ? Peut-elle permettre d'expliquer des différences de rétention de calcium et magnésium échangeable entre horizons et entre les deux sites ?

L'étude du sol est ici menée non pas directement sur la terre fine totale, mais sur 3 classes d'agrégats. L'objectif vise une meilleure approche du compartiment « éléments disponibles des sols » pour la végétation, qui est encore mal connu ou mal appréhendé. Les agrégats sont séparés en fonction de leur taille et de leur stabilité sur tout le profil de sol, pour l'étude des éléments totaux et échangeables (C, N et cations). Les profils de sol sont étudiés verticalement selon trois types de milieux : le domaine organique de surface, le domaine limoneux peu organique intermédiaire et le domaine argileux profond non organique. Les résultats permettent de discuter les sources de calcium et magnésium en fonction de leur labilité potentielle en tenant compte de l'agrégation, des formes chimiques de l'élément dans les entités isolées et de la minéralogie associée, sur tout le profil de sol.

3. Quelles sont les sources de Sr au pool échangeable du sol et à quelle profondeur l'arbre prélève-t-il son Sr ?

L'approche isotopique est utilisée ici pour mieux comprendre l'origine des éléments et leurs dynamiques au sein de l'écosystème. Ce point est original car il combine l'étude de trois systèmes isotopiques avec d'un côté le strontium qui est utilisé comme traceur de source. Et de l'autre côté, les isotopes du calcium et du magnésium habituellement utilisés comme traceurs de processus, mais que l'on va

tenter d'utiliser comme traceurs de sources, en prenant en compte le mélange de différentes sources et les fractionnements au cours des mécanismes biophysiques les plus importants. Cet axe de recherche est crucial et les résultats nous permettent de discuter des processus régissant la dynamique du Ca et du Mg et la fertilité naturelle potentielle de ces deux sites.

Les principaux résultats de ce travail de thèse sont repris dans une conclusion générale.

A la suite de la conclusion sont présentés quatre « articles » parus, en révision ou en cours de rédaction. Un cinquième article est en cours de préparation, qui sera consacré à l'étude de l'agrégation des sols de ces deux sites.

Article 1 - Unexpected calcium and magnesium sources in low fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, Eastern-France)

Article 2 - Utilisation des variations isotopiques naturelles pour tracer la dynamique du calcium et du magnésium dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain développés sur des sols à texture fine.

Article 3 - Dynamique des cations dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain installés sur des sols sensibles à la dégradation physique : approches classique et isotopique

Article 3 bis - The dynamics of cations in two forest ecosystems located on the Lorraine plateau on soils susceptible to physical degradation - Conventional and isotopic approaches

Article 4 - Avancées récentes dans le domaine de la physique et physico-chimie des sols. Traçage de la dynamique de l'eau et des nutriments dans les sols forestiers

Article 4 bis - Isotopic approach to trace water and nutrient dynamics in forest soils

Afin de mieux caractériser les sites expérimentaux, des « planches » dédiés aux sites expérimentaux sont ajoutées à la suite des articles. La première planche présente la mise en place des sites expérimentaux. La deuxième planche est une synthèse des résultats principaux obtenus lors du suivi des dispositifs expérimentaux. La troisième planche illustre l'effet du tassement sur les sols. La quatrième planche précise l'effet du tassement sur les propriétés des sols. La

dernière planche présente le dispositif de suivi des forêts natives de chaque site expérimental.

La rédaction sous forme de synthèse ne permet pas de présenter l'intégralité des illustrations dans le corps du texte, c'est pourquoi différentes « annexes » ont été ajoutées à la fin du manuscrit. La première annexe intitulée « Caractérisation du compartiment « sol » : Chimie et agrégation » présente les sols des deux sites expérimentaux. La deuxième annexe présente les résultats de l'étude des argiles par DRX. La troisième annexe traite des résultats de calculs des biomasses – minéralomasses des forêts matures et de la végétation spontanée des sites expérimentaux. La quatrième annexe présente les résultats sur les apports atmosphériques collectés et analysés sur les deux sites. La cinquième annexe est dédiée à l'expérience de dégradation de litière in-situ réalisée sur chaque site. La sixième annexe traite des sources à flanc de coteaux prélevées à proximité des sites et des eaux de nappe souterraine collectées à une profondeur de 2 mètres sur chaque site. L'annexe n°7 est consacrée à l'utilisation des isotopes du Sr et la dernière annexe aux isotopes du Ca et du Mg.

1. Introduction

1.1. Cycles biogéochimiques : approche classique

Les écosystèmes forestiers se développent sur des milieux généralement pauvres, mais la végétation s'est parfaitement adaptée à ces conditions peu favorables. Ces écosystèmes ont par le passé, et devront dans le futur, faire face à des sollicitations de plus en plus fortes, dans un contexte climatique changeant et dans le cadre général d'un recours de plus en plus fort aux éco-produits issus de la filière bois, incluant le « bois énergie » (Grenelle-Environnement-2, 2010; Landmann and Nivet, 2013; Puech, 2009; Royal, 2014).

Les sols forestiers sont, dans une région donnée, les plus pauvres chimiquement, les plus acides, souvent hydromorphes, pierreux, situés sur des reliefs pentus. Ils sont rarement « améliorés » par des apports exogènes, si on les compare aux sols agricoles (Badeau et al., 1999b).

L'adaptation des écosystèmes à des sols peu fertiles s'est réalisée en particulier via la végétation qui les colonise, par le développement d'une autosuffisance très grande. Celle-ci conduit à la satisfaction de besoins non négligeables en éléments nutritifs, par un fonctionnement complexe et très efficient souvent caractérisé par un recyclage massif et rapide des éléments prélevés (prélèvement direct d'apports atmosphériques dans la canopée, transferts internes dans la plante, prélèvement radiculaire dès les horizons holorganiques par le mat racinaire - *e.g.* (Laclau et al., 2003; Legout, 2008; Lequy et al., 2012; Marques and Ranger, 1997; Ranger et al., 1994)).

Ce fonctionnement complexe est connu sous le terme générique de cycle biogéochimique des éléments (Switzer et al., 1968).

Pour estimer la fertilité de ces sols forestiers et la durabilité des écosystèmes, la mesure des stocks d'éléments nutritifs disponibles dans les différents horizons n'est pas suffisante. Elle doit être complétée par la compréhension de la dynamique des cycles des nutriments entre les différents compartiments de l'écosystème et ses connexions avec l'extérieur (Figure 1).

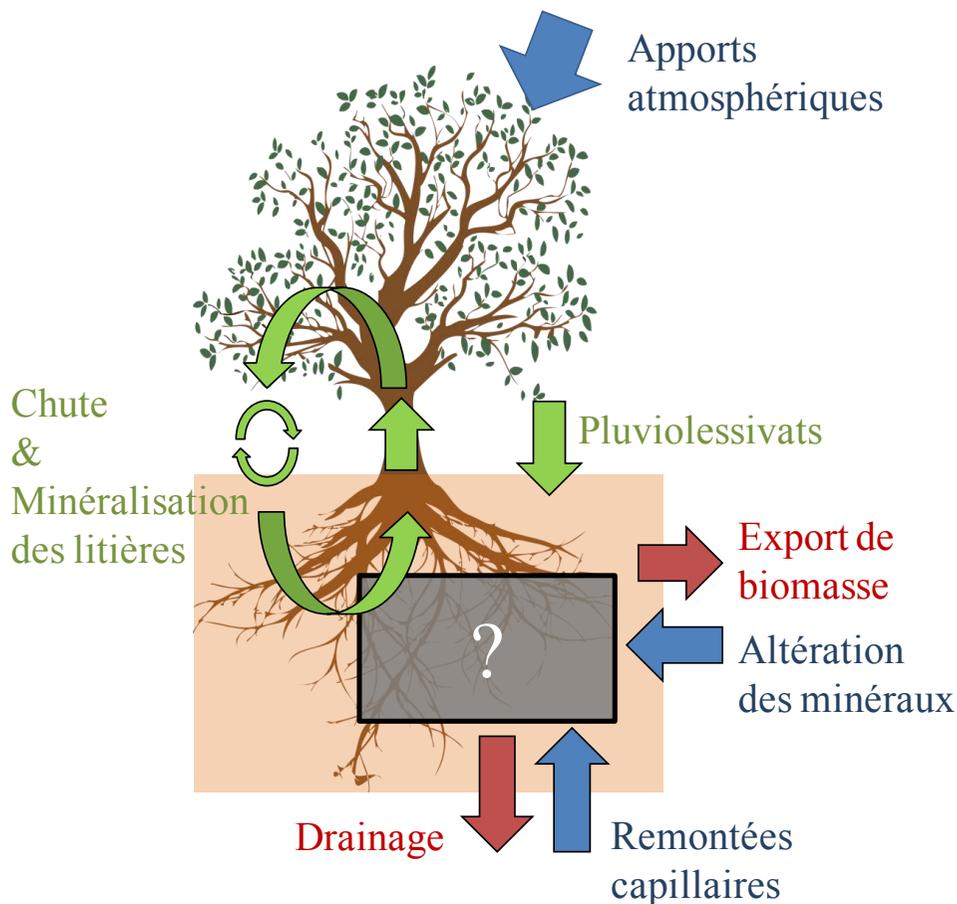


Figure 1 : Cycle biogéochimique des éléments dans les écosystèmes forestiers. Le flux d'entrée (en bleu), le flux de sortie (en rouge) et le recyclage biologique (en vert) contribuent au pool disponible du sol (gris foncé).

Un cycle biologique efficace, en particulier par le retour rapide d'éléments nutritifs prélevés en profondeur et restitués à la surface des sols (via les chutes et la minéralisation des litières) soutient la nutrition des arbres et peut limiter les dégradations de sols sensibles : (i) Le retour d'éléments nutritifs permettrait de contrebalancer l'acidification des sols qui débute toujours dans les horizons de surface et résulte des effets combinés des apports atmosphériques plus ou moins acides, de la minéralisation des matières organiques (production de nitrates, d'acides organiques simples ou complexes) et du prélèvement racinaire de cations alcalins et alcalino-terreux, processus se développant souvent mais non exclusivement dans ces horizons de surface, où sont majoritairement localisés les éléments biodisponibles et les racines, (ii) Le retour à la surface du sol de cations divalents comme le calcium qui stabilise la structure ou augmente sa vitesse de restauration si une contrainte la

dégrade. (iii) Plus indirectement l'augmentation de la réserve en éléments nutritifs pourrait stimuler l'installation d'une faune et microfaune dont l'activité aurait pour effet de contrebalancer les dégradations (meilleure minéralisation, meilleure structure du sol...).

Les dépôts atmosphériques et les éléments qu'ils contiennent peuvent provenir de sources naturelles marine et continentale ou de poussières d'origine anthropique (Allen et al., 1968). Ces éléments en se déposant forment une partie des dépôts secs sur le feuillage (Caspers, 1978) ; une partie peut être prélevée par l'arbre directement à ce niveau (van der Heijden et al., 2013a). Ces dépôts, lessivés par la pluie, arrivent au sol où ils représentent un apport de nutriments important dans un bilan entrées/sorties (Ranger and Turpault, 1999) et contrebalancent l'acidité des précipitations (Hedin and Likens, 1996; Loÿe-Pilot et al., 1986). Cet apport est d'autant plus important que l'écosystème est pauvre : par exemple, le flux de Ca issu de l'altération des minéraux du sol développé sur granite dans le bassin versant du Strengbach est de l'ordre de grandeur de $1\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ alors que les apports atmosphériques sont de l'ordre de $5\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ (Girard et al., 2011). Le même schéma a été observé sur les tufs volcaniques consolidés des Monts du Beaujolais (Marques and Ranger, 1997; Marques et al., 1997; Ranger et al., 2002). Un cycle biologique efficace, via le recyclage rapide des éléments par la chute et minéralisation des litières permet également d'alimenter les stocks d'éléments disponibles et de soutenir la nutrition des arbres (comme c'est le cas en forêt de Breuil Chenue dans le parc naturel régional du Morvan (Moukoui, 2006)) et de limiter la dégradation des sols (Ballard, 2000).

La composition chimique de la pluie est fortement modifiée par les interactions avec la canopée avant d'atteindre le sol. Les pluviollessivats (eau arrivant au sol après avoir traversé le couvert végétal) représentent un flux important, supérieur à celui des précipitations incidentes pour l'apport de nutriments biodisponibles (Parker, 1983). La surface foliaire (LAI) qui intercepte les précipitations dans un écosystème forestier augmente la charge en éléments par rapport à la pluie incidente par le lessivage des éléments récrétés par les feuilles et/ou celui des dépôts secs (Eaton et al., 1973; Lindberg and Lovett, 1985; Tukey, 1970). Les pluviollessivats représentent en général une part très importante des précipitations : 79% en moyenne en Europe (Llorens and Domingo, 2007) par rapport aux écoulements de tronc (qui ne représentent que quelques % de la pluie incidente mais dont l'importance varie en fonction des essences, par exemple autour de 10% pour le hêtre contre 0,5% pour l'épicéa (Polkowska et al., 2005)), et ils sont en général plus concentrés que la pluie hors couvert (e.g.(Forgeard et al., 1980; Marques and Ranger, 1997; Polkowska et al., 2005; Scheer, 2011). La détermination des compositions chimiques de pluviollessivats est importante pour estimer les apports totaux au sol (Chiwa et al.,

2003). Marques et Ranger (1997) ont montré dans le Beaujolais (France) que la majorité des éléments sont 2 à 5 fois plus concentrés dans les pluviollessivats que dans la pluie et plus encore pour Mn^{2+} et K^+ . Cet enrichissement est dû au lessivage (lavage et lixiviation) et à la dissolution des matériaux atmosphériques déposés sur la canopée (Eaton et al., 1973) ou aux échanges entre la pluie et les éléments contenus dans les tissus végétaux (récrétion) (Tukey, 1970). Herrmann et al. (2006), ont montré que les dépôts secs de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+} sont influencés par le lessivage foliaire et donc par l'essence forestière et par la saison, mais pas par l'étendue de la canopée qui n'influence que la récrétion de $N-NH_4$, K^+ , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le potassium est l'ion le plus typiquement et communément issu de la récrétion, compensant les absorptions directes de cations au niveau de la canopée, mais il peut être remplacé par Na dans des écosystèmes très pauvres en K (Almeida et al., 2010a). Cette partition complexe des dépôts atmosphériques est très importante, car les dépôts secs constituent une véritable entrée d'éléments dans l'écosystème, tandis que la récrétion, n'est qu'un simple processus de recyclage interne à l'écosystème.

L'altération correspond aux processus de dissolution ou de transformation des minéraux primaires, qui libèrent généralement des cations alcalins ou alcalino-terreux et produisent de l'alcalinité. Le flux de cations libérés dépend de la composition des minéraux et de leur vitesse d'altération. Pour un minéral donné, la vitesse de dissolution dépend (Madé, 1991) de l'accessibilité de la solution au minéral ; de la taille du minéral ; de la capacité de diffusion de l'élément à l'interface minéral-solution ; de l'acidité et de la composition de la solution ; des propriétés complexantes des acides présents ; de la vitesse d'élimination des produits de la réaction (Ezzaïm et al., 1997; Fichter et al., 1997). Même si le flux venant de l'altération est plus élevé dans la rhizosphère (Hinsinger et al., 2005), ce flux est souvent modeste par rapport aux flux apportés par les pluviollessivats dans les sols pauvres en minéraux altérables quelle qu'en soit l'origine, roche mère pauvre (Fichter et al., 1997) ou combinaison d'une roche mère riche et d'un âge important du sol, tropical par exemple (Laclau et al., 2010; Maquère, 2008).

Dans ces écosystèmes forestiers généralement pauvres, le recyclage biologique, à travers la décomposition des chutes de litières annuelles représente, également une source importante de nutriments disponibles pour la nutrition des arbres (Groffman et al., 1996; Johnson, 1995). Selon Tenney and Waksman (1929), elle est contrôlée par quatre facteurs : (1) la composition chimique du substrat, (2) une quantité d'azote suffisante pour les décomposeurs, (3) la présence et la nature des microorganismes impliqués et (4) les conditions environnementales (humidité,

température et aération). La décomposition et la minéralisation libèrent les nutriments (carbone, azote, phosphore, cations tels le calcium, le magnésium, le potassium) présents dans les organes de la plante au moment de la chute des litières (bois, feuilles, fruits). De nombreux auteurs ont décrit la dynamique de décomposition des litières en concluant à une rapide lixiviation du potassium, une diminution de la teneur en Ca parallèle à celle du C, quant au Mg il aurait un comportement intermédiaire - *e.g.*(Adams and Angradi, 1996; Blair, 1988; Takeda and Osono, 2004; Ventura et al., 2010)). Ils s'accordent sur l'importance de la lixiviation des éléments solubles en début de décomposition qui influence les concentrations en K et Mg notamment. Takeda et Osono (2004) indiquent que la concentration finale en éléments contenus dans les litières dépend moins de la concentration initiale que des conditions du site.

Dans les sols, le compartiment « éléments échangeables » est considéré comme représentatif du compartiment « disponible » pour la végétation. Il correspond aux cations nutritifs sous forme ionique (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) ; leurs teneurs mesurées sur le complexe d'échange des sols permet d'estimer leur fertilité actuelle en ces éléments (Bonneau, 1995). Ce compartiment est facilement mesurable à un instant donné, mais cette mesure ne renseigne pas sur sa dynamique, associée à des processus créant des flux entrant et sortant. Les teneurs en éléments disponibles des sols forestiers diminuent notamment à cause des phénomènes de prélèvement par les végétaux et de lixiviation par les eaux drainantes (Attiwill and Adams, 1993). Leur maintien dans le système dépend donc de l'efficacité de l'échange d'ions et du recyclage biologique (prélèvements/restitutions par les plantes, transfert par les vers de terre anéciques, rares cependant aux pH acides, activité des microorganismes...). L'affinité des cations et leur rétention par les constituants du sol, dépend des types et de la réactivité des argiles et de la matière organique (Johnson, 2002; Kalisz and Stone, 1980; Khanna et al., 1986), de la force ionique de la solution (Dufey et al., 1979) et des ratios entre cations présents. L'affinité moyenne d'absorption sur le complexe d'échange du sol suit cet ordre $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Cependant, ce compartiment échangeable ou disponible n'est pas encore bien connu aujourd'hui, peut être parce qu'il est mal appréhendé et difficile à caractériser. Aujourd'hui le pool échangeable du sol est extrait à partir de la terre fine (sol tamisé à 2 mm). Or il est peut être pertinent d'étudier les éléments échangeables en fonction des conditions *in-situ* de l'agrégation des particules. L'agrégation piégeant plus ou moins fortement des éléments, elle les rend ainsi plus ou moins facilement disponibles (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Chenu et al., 1998).

Les éléments peuvent être présents dans le sol sous diverses formes chimiques et associés à des constituants : (i) organiques : éléments de structure des

matières organiques (MO) vivantes ou mortes du sol, ou éléments adsorbés sur la MO ; (ii) minéraux : éléments de structure des minéraux, ou éléments adsorbés sur la matière minérale, présentant une labilité dépendante de l'énergie de liaison chimique. Ces formes déterminent la disponibilité potentielle des éléments pour les plantes. Cette biodisponibilité dépend de nombreux paramètres dont la mobilité des différents éléments et du caractère plus ou moins sélectif de l'absorption par les organismes vivants. Les espèces adsorbées, ioniques, sont les plus disponibles. Cependant, la structure du sol peut largement modifier la disponibilité potentielle d'un élément : c'est ainsi qu'un même élément adsorbé sur des surfaces réactives piégées au cœur d'un agrégat très stable aura une disponibilité réelle beaucoup moins forte que le même élément placé sur une surface réactive libre, c'est la notion d'accessibilité (Girard et al., 2011). Les composés humifiés et les argiles du sol forment des complexes organo-minéraux qui cimentent entre elles les particules de toutes tailles (Andreux et al., 1980). La disponibilité des éléments est donc influencée par la stabilité de ces agrégats qui serait inversement proportionnelle à leur taille (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Balesdent et al., 1991; Jolivet et al., 2003). Les études précédemment citées, menées sur des sols agricoles, présentent des traitements mécaniques qui permettent de séparer les agrégats : tamisage avec des billes de verre ou d'agate, sédimentation, centrifugation en continu, pour étudier ces effets sur des sols agricoles de surface (0-20cm). Sur ces sols cultivés, riches (fertilisation) et donc possédant une bonne structure, les traitements sont relativement violents pour isoler au mieux des micro-agrégats stables et étudier ainsi leur rôle dans la biodisponibilité des cations nutritifs. Très peu d'étude de ce type ont été réalisées sur des profils de sols entiers, ni sur des sols forestiers (Barré et al., 2008a; Barré et al., 2007a; Barré et al., 2007b; Barré et al., 2008b).

La stabilité biologique des matières organiques serait inversement proportionnelle à la taille des agrégats (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Jolivet et al., 2003). Ainsi le carbone des fractions grossières serait très labile, contrairement à celui des fractions fines, réputées plus stables. En effet les substances humiques (anciennement humines, acides humiques et fulviques) sont très peu représentées dans les agrégats grossiers alors qu'elles constituent l'essentiel de la matière organique dans les agrégats fins (Berthelin et al., 1999).

Les fractionnements d'agrégats réalisés uniquement sur l'horizon organo-minéral de sol donc sur les 20 premiers centimètres (Adesodun et al., 2007; Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Britzke et al., 2012; Jolivet et al., 2003; Kuhn et al., 2012; Leguëdois and Le Bissonnais, 2004; Qin et al., 2010; Stemmer et al., 1998) servent souvent à l'étude du carbone et de l'azote organique. Peu d'auteurs se sont intéressés à la distribution des cations échangeables en fonction de la taille des agrégats. Parmi eux, Adesodun et al. (2007), montrent que sur un sol non cultivé en

zone forestière, pour des agrégats <2 mm, la concentration en Ca échangeable diminue quand la taille de l'agrégat augmente alors que la concentration en Mg reste la même dans l'horizon de surface [0-20 cm].

En forêt, les éléments dits biodisponibles ont pour origine deux sources primaires principales, les dépôts atmosphériques et l'altération des minéraux du sol (voir Figure 1), cependant les transferts latéraux et verticaux (diffusion, remontées capillaires, transferts biologiques) dans le profil sont également à considérer (Grigal and Ohmann, 2005). Ces sources moins conventionnelles proviennent du sous-sol et alimentent les sols par diffusion ou par remontées capillaires des éléments. Par exemple, le calcium peut diffuser d'une source profonde vers les horizons de surface (Grigal and Ohmann, 2005). Grigal et Ohmann (2005) estiment que la diffusion de sources profondes devrait être examinée comme une source à part entière lors de l'étude des bilans de cations dans un écosystème. Outre la diffusion physique stricte, il pourrait aussi s'agir d'un échange ionique entre une nappe temporaire minéralisée et l'échangeur d'ions que constitue le sol. En envahissant temporairement les horizons du sol, le processus très rapide d'échange d'ions en modifierait significativement la saturation.

La rétention des cations échangeables dans les sols dépend de la qualité et de la quantité des matières organiques et des argiles du sol. La fraction argileuse des sols, représente par définition des particules de taille inférieure à 2 μm , appartenant aux colloïdes minéraux, caractérisées par une réactivité de surface variable mais souvent forte (les argiles minéralogiques des sols tempérés du groupe des vermiculites ou smectites sont des minéraux à forte CEC). Cette fraction est à l'origine de la formation des complexes argilo-humiques très caractéristiques des sols. Ces minéraux influent sur leurs propriétés physiques (agrégation, retrait/gonflement, rétention d'eau) et physico-chimiques (échange d'ions, absorption/désorption, etc...). Ils sont hérités, issus de transformation du matériau parental voire néoformés (Meunier, 2005). Ils présentent donc une hétérogénéité importante de composition chimique, de taille granulométrique (quelques dizaines de nm à quelques dizaines de μm) et de structure cristalline (Hubert et al., 2009). La diversité des minéraux argileux simples ou composites (interstratifiés) rend leur identification complexe, d'autant que le milieu sol conduit à une forte amorphisation et que la teneur en eau a une influence complexe (Caner, 2011; Ferrage, 2014). Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets construits par empilement de couches tétraédriques (polyèdres composés d'un atome central de silicium et quatre atomes d'oxygène) et de couches octaédriques (polyèdres composés d'un atome central d'aluminium, le plus souvent, et d'atomes d'oxygène). Des substitutions, contrôlées par le diamètre des ions (règles de Pauling), peuvent intervenir au niveau de l'atome central : substitution de Si^{4+} par Al^{3+} (parfois Fe^{3+}) dans les tétraèdres et substitution

d'Al³⁺ par Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ dans les octaèdres, conduisant à deux propriétés fondamentales : le caractère plus ou moins expansible des structures et la compensation des charges (Caner, 2011).

(1) Les feuillets de type 1:1 ou TO correspondent à l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique dont l'épaisseur est d'environ 0,7 nm sans variation par hydratation ou solvatation à l'éthylène glycol.

(2) Les feuillets de type 2:1 correspondent à l'empilement d'une couche octaédrique centrale encadrée par deux couches tétraédriques. Rencontrés dans les sols, ils présentent des substitutions cationiques, situées soit dans les tétraèdres, soit dans les octaèdres, qui induisent un excès de charges négatives du feuillet qui n'est pas compensé par les cations octaédriques et tétraédriques, mais par une couche de cations interfoliaires. L'épaisseur des feuillets varie en fonction de l'humidité relative ou de la présence de molécules polaires et elle représente un réservoir d'éléments échangeables dont la dimension dépend de la surface spécifique accessible du minéral et de la densité de charge correspondant aux substitutions isomorphiques (charges fixes) auxquelles il faut ajouter les charges liées à la rupture des feuillets (charge variables, dépendant du pH du milieu).

(3) Les feuillets de type 2 :1 :1 correspondent à des feuillets 2 :1 avec une couche octaédrique interfoliaire qui ne partage pas de sommets (liaisons ioniques) avec les couches tétraédriques des feuillets 2 :1. Elle ne présente pas le caractère d'élément échangeable et empêche la variation de la dimension de l'espace interfoliaire ; l'épaisseur des feuillets de chlorite est d'environ 1,4 nm.

(4) Dans les sols acides, la majorité des minéraux 2:1 peut posséder une couche octaédrique interfoliaire plus ou moins complète qui résulte de l'hydroxylation et de la polymérisation de cations adsorbés tels que l'aluminium ou le fer. Ces minéraux complexes sont dénommés «intergrades» et sont caractéristiques des sols modérément acides. Ils ont été appelés « Chlorite-like minerals » par (Rich, 1968) compte tenu de leur comportement aux prétraitements. Tamura (1957; 1958) a défini un protocole pour déstabiliser spécifiquement cette couche aluminique.

Dans les sols en climat tempéré, la fraction argileuse est un mélange complexe, avec différentes phases de minéraux argileux et de minéraux interstratifiés de différents types et tailles, qui rendent leur caractérisation difficile. La diffraction de rayons X est une technique utilisée depuis de nombreuses années pour la détermination qualitative des phyllosilicates (Hubert et al., 2009; Robert, 1975; Wilson, 1987). Malgré l'existence de protocoles, basés sur la migration de la position des pics 00 λ en DRX, Brindley et al. (1980) ne parviennent pas à prendre en compte la totalité des interstratifiés complexes et les structures mal cristallisées. Les analyses par diffraction de rayons X des argiles (<2 μ m) sont souvent limitées par l'influence des particules les plus grossières (1/3 de la masse de l'échantillon)

qui sont dominées par les phases discrètes de la chlorite, de l'illite et de la kaolinite (Hubert et al., 2012). Dans cette étude, les auteurs mettent en avant l'importance des argiles fines, souvent mal cristallisées et interstratifiées qui sont peu visibles au sein de la fraction argileuse totale ($<2 \mu\text{m}$) en DRX. Pour essayer de les caractériser il est nécessaire de séparer préalablement les fractions les plus fines ($<0.1 \mu\text{m}$). Les argiles fines ($<0.1 \mu\text{m}$) sont plus réactives que les argiles plus grossières ($0.1-2 \mu\text{m}$) et possèdent une plus grande surface spécifique. D'où un nombre assez important d'études portant sur ces argiles fines, avec différents découpages de classes de taille - e.g. (Brindley and Brown, 1980; Jackson, 1969; Laird et al., 1991; Laird and Nater, 1993; Righi et al., 1999; Righi et al., 1993) pour l'identification en diffraction de rayons X, utilisent la déconvolution mathématique (Lanson and Besson, 1992), voire la simulation (Ferrage, 2014).

1.2. Cycle biogéochimiques : apport de l'outil isotopique

Le fonctionnement des écosystèmes forestiers étant caractérisé par des interactions fortes et variables au cours du temps, il demeure complexe à étudier et à simuler. Ainsi, la mise en évidence du rôle des cycles biogéochimiques sur le fonctionnement de ces écosystèmes, la fertilité des sols, leur capacité à répondre à certaines contraintes (naturelles et anthropiques) et leur capacité à maintenir, voire à restaurer leur qualité, reste aujourd'hui encore très incomplète. La compréhension de la dynamique des nutriments entre les différents compartiments de l'écosystème par l'approche classique utilisant la mesure des stocks et des flux et le calcul de bilans (Ranger and Turpault, 1999) doit être améliorée.

Parmi l'ensemble des méthodes d'étude des cycles biogéochimiques, une approche innovante, complémentaire des études plus conventionnelles, consiste à utiliser des traceurs isotopiques. Dans les études environnementales, ces traceurs (isotopes stables) permettent de suivre le cheminement d'éléments spécifiques ou groupes d'éléments dans l'écosystème et d'identifier des sources alimentant le compartiment échangeable des sols, les eaux et les nutriments absorbés par les êtres vivants. Les isotopes stables, selon les contextes environnementaux et les éléments considérés, peuvent être utilisés comme traceurs de sources (Sr) et / ou de processus (Ca et Mg). Est appelé isotope, chacun des différents types de noyaux atomiques d'un même élément, différant par leur nombre de neutrons mais ayant le même nombre de protons et d'électrons. Les isotopes d'un même élément ont des propriétés chimiques quasi identiques, par contre, leurs masses sont différentes. Ceci induit des comportements différents suivant que l'on considère au noyau ou à la garniture électronique de l'atome.

1.2.1. Les isotopes du Sr

Pour qu'un système isotopique soit un bon traceur de sources, celles-ci doivent avoir des compositions chimiques ou isotopiques très distinctes et mesurables. Ainsi, la contribution de chaque source au remplissage des réservoirs de ces éléments dans l'écosystème, qui sont un mélange de ces sources, pourra être quantifiée. Par ailleurs, leur composition isotopique doit être le moins possible modifiée lors de réactions bio-physico-chimiques (fractionnements entre isotopes). C'est ainsi que les variations isotopiques naturelles du strontium (rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sont largement utilisées pour étudier les processus à la surface de la terre, tels que l'altération des minéraux, la formation des sols, l'origine des cations et leur mobilité, car aucun fractionnement entre les deux isotopes n'est mesurable à ce jour. Les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ résultent de mélanges entre différentes sources.

Le strontium est un des éléments traces les plus abondants appartenant au groupe des alcalino-terreux (numéro atomique 38 et masse atomique 87,62u). Il est présent en grande quantité dans certains minéraux comme la strontianite (SrCO_3) ou la célestine (SrSO_4). Cependant son rayon ionique (0.113nm) proche de celui du calcium (0.099nm) lui permet de se substituer dans les minéraux calciques. Le strontium n'est pas un élément essentiel pour les plantes, cependant il est prélevé, mobilisé et accumulé par les végétaux parallèlement au calcium. Le strontium possède 4 isotopes naturels stables ; le ^{88}Sr (abondance naturelle : 82.58%), le ^{87}Sr (7.0%), le ^{86}Sr (9.86%), le ^{84}Sr (0.56%), utilisés depuis une vingtaine d'années dans les études environnementales. Le ^{87}Sr provient de la désintégration radioactive du ^{87}Rb . Le rubidium (rayon ionique : 0.148nm) peut se substituer à K (rayon ionique : 0.133nm) dans tous les minéraux potassiques (biotite, muscovite, phlogopite, feldspaths potassiques, lépidolite) (Faure, 1986). La désintégration radioactive du rubidium ^{87}Rb en ^{87}Sr permet ainsi au Sr d'être également présent dans des minéraux potassiques.

Dans un écosystème naturel le strontium, comme les cations alcalins alcalino terreux majeurs (Figure 1), provient de deux sources primaires : les dépôts atmosphériques et l'altération des minéraux primaires des sols. Dans des conditions favorables, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sr de ces sources diffère suffisamment pour mesurer la contribution de chacune de ces sources au Sr de la végétation, sur le complexe d'échange des sols, dans les solutions de sol, des rivières... (Åberg et al., 1989). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des dépôts atmosphériques varie peu car il est contrôlé par celui des océans. La signature isotopique du strontium de l'océan peut être considérée comme stable sur une échelle de temps courte (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ actuel = 0.709). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des précipitations varie cependant en fonction des rapports isotopiques des poussières minérales ou organiques émises localement. Les roches ont un rapport isotopique variable en fonction de leur âge et de leur richesse

en minéraux potassiques : plus une roche est ancienne et riche en minéraux potassiques, plus elle contient de rubidium Rb qui se désintègre en ^{87}Sr , plus sa signature est radiogénique (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevé) (Faure, 1986).

Les réactions biologiques ne fractionnent pas les isotopes stables du Sr car la différence de masse entre isotopes est faible par rapport à sa masse atomique élevée ((87-86)/86). Cette absence de fractionnement n'est remise en cause que par certains auteurs et uniquement pour les études utilisant les isotopes ^{88}Sr et ^{86}Sr (Fietzke and Eisenhauer, 2006 ; Halicz et al., 2008 ; de Souza et al., 2010). Les sols, les eaux de surface et souterraines et les végétaux ont des signatures en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ correspondant à un mélange venant de deux sources (apports atmosphériques et altération des minéraux). Il est donc possible de déterminer les proportions de strontium venant de chaque source, en utilisant une équation de mélange isotopique, à condition que les rapports isotopiques des deux sources soient différents, et que les signatures des sources ainsi que leurs teneurs en strontium soient mesurables. La contribution des sources au flux de strontium ainsi calculée, peut être appliquée à un élément X si ces deux éléments possèdent des dynamiques semblables et ou si les rapports Sr/X sont définis.

Les minéraux constituant une roche ont des rapports Rb/Sr et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variables. Ainsi, le rapport isotopique du strontium 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 (Åberg et al., 1989; Graustein and Armstrong, 1983; Miller et al., 1993; White et al., 1992). 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 certains minéraux les plus altérables ou les plus accessibles. 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 signature isotopique peu radiogénique (plagioclase calciques) va enrichir relativement le sol en ^{87}Sr au cours du temps. Cependant, la signature isotopique du strontium libéré par altération d'un minéral peut être très influencée par la dissolution d'inclusions minérales à rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ différent de celui du minéral total (Taylor et al., 2000). La signature du strontium libéré dans un sol par altération est donc délicate à estimer car elle dépend 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. Un certain nombre d'études tentent de l'estimer par un lessivage acide des sols avec de l'acide relativement concentré (HCl 1M), cette technique semble éloignée des conditions réelles de l'altération *in-situ*. Dans un système simple et idéal, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du pool échangeable d'un sol provient du mélange des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'altération et des précipitations. La contribution de ces dernières étant plus importante en surface, un gradient à travers

le profil de sol peut être créé si la signature de l'altération est plus radiogénique (cas en général des vieilles roches riches en potassium comme les granites) : peu radiogénique en surface et de plus en plus radiogénique en profondeur. Cependant, le recyclage biologique complique ce gradient en apportant, via la récrétion et la chute puis minéralisation des litières, un Sr plus radiogénique (prélevé en profondeur) au Sr des dépôts atmosphériques dans les horizons de surface.

Le développement récent de nouvelles techniques analytiques (spectromètre de masse à multi-collection MC-ICP-MS ou TIMS) permet maintenant d'analyser précisément, dans différents compartiments environnementaux, le fractionnement entre les isotopes stables d'éléments minéraux majeurs naturellement présents comme le Mg, Si, Ca, et Zn. Ces systèmes peuvent être classés en deux catégories en regard de leur mobilité dans les plantes (Bolou-Bi et al., 2009) : d'un côté des éléments comme Si et Ca, plutôt immobiles car en partie piégés dans les parois cellulaires pour le Ca et de l'autre des éléments comme Mg et Zn, cations plus mobiles, constamment recyclés et impliqués dans la synthèse de composés organiques dans les plantes.

1.2.2. Les isotopes du Ca

Le calcium Ca (numéro atomique $Z = 20$ et masse atomique : 40,078) est le 5^{ème} élément par son abondance tant dans la croûte continentale (4,57 %) que dans le manteau supérieur (2,40 %). Il est le 6^{ème} élément le plus abondant dans l'océan ($4,14.105 \mu\text{g.l}^{-1}$) et le premier dans les rivières ($2.104 \mu\text{g.l}^{-1}$) (Albarède, 2001). Il appartient à la famille des alcalino-terreux. D'après la classification de Goldschmidt, le calcium est un élément lithophile. Il présente ainsi une affinité pour les phases silicatées, ce qui explique sa concentration dans la croûte et le manteau. De ce fait, le calcium est un constituant majeur de nombreux composés géologiques et biologiques. Il n'est cependant jamais trouvé en tant que corps pur dans la nature ; il s'y trouve principalement sous forme de calcaire (CaCO_3), de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), de phosphate tricalcique (dans les os) et de fluorite (CaF_2) et n'est présent qu'en quantité limitée dans les roches acides et dans les minéraux primaires silicatés (amphiboles, pyroxènes, péridots et plagioclases). Le calcium est un élément vital pour les plantes : c'est un élément de structure et un élément qui permet différentes régulations au sein de la plante (stabilité paroi cellulaire, maintien structure des membranes, régulation enzymatique, du pH ou encore de la croissance en longueur) mais la présence de carbonates actifs est souvent préjudiciable pour les végétaux dits calcifuges. Il est également un élément clé de l'activité biologique, directement (effet propre) ou indirectement (détoxifiant) (Hobbie et al., 2006; Wallace et al., 1966).

Dans les sols, les apports de calcium disponible (ou échangeable) se font principalement via l'altération de la roche mère (roches métamorphiques ou ignées comprenant des minéraux porteurs de Ca tels que pyroxènes, amphiboles, grenat, plagioclases ou biotite) et le recyclage, qui représentent, d'après Likens et al. (1998) environ 50% du calcium disponible : 6% proviennent des dépôts atmosphériques, 24% du lessivage de la canopée et 20% des exsudats racinaires. Likens et al. (1998) ne différencient pas l'apport par l'altération du recyclage pouvant être très différents d'un écosystème à l'autre et ne prend pas en compte d'autres sources de Ca comme la recharge de la CEC par diffusion ou remontée de nappe souterraine minéralisée. Les teneurs en calcium biodisponible des sols diminuent notamment à cause des phénomènes de lixiviation. En effet, il peut être entraîné avec le flux d'eau venant de la pluie vers des horizons plus profonds (lessivage et lixiviation) dans des réactions de dissolution de sels ou d'échange ionique. Les concentrations en calcium échangeable dans le sol sont fonction de la teneur et de la qualité des matières organiques et des argiles. En sol acide, il n'y a pas de minéral secondaire porteur de calcium et son maintien dans le système dépend donc de l'échange d'ions et le recyclage biologique est essentiel, en particulier par les plantes, car les vers de terre anéciques y sont peu abondants.

La dégradation des litières représente un flux annuel de calcium important. La concentration en calcium dans les feuilles augmente tout au long de la saison et atteint son maximum à l'automne au moment de la chute des feuilles (contrairement à l'azote et au phosphore qui diminuent avant la chute des feuilles : c'est le processus de translocation interne, très caractéristique des plantes pérennes (Mengel and Kirkby, 2001) dont l'autosuffisance augmente avec le temps pour les éléments fortement recyclés (N, P et K) mais dont la dépendance vis-à-vis du sol est toujours forte pour d'autres, tel que le calcium (Likens et al., 1998). Le retour du calcium se fait donc par la litière qui tombe au sol et se décompose, et, secondairement par la récrétion. La couche supérieure du sol ne contient pas seulement de la matière organique morte mais également des éléments issus des apports atmosphériques (solubles ou solides) et des éléments venant des horizons plus profonds qui sont remontés à la surface par bioturbation de vers de terre anéciques (comme l'ont montré par exemple Giesler et al. (2000) ou Cornelis et al. (2010) avec des remontées de silice dans les horizons holorganiques).

La décomposition de la matière morte (feuilles, branches, racines) contribue à la formation de l'humus et permet le retour d'un flux de calcium aux horizons plus profonds du sol où il est de nouveau prélevé par les racines (Johnson et al., 2000). La majorité (61%) des racines fines (Hêtre, érable, bouleau) se trouvent dans l'horizon hémiorganique (Johnson et al., 2000; Likens et al., 1998), le calcium est donc souvent majoritairement assimilé dans les horizons de surface (0 à 20 cm de

profondeur) (Poszwa, 2000; Poszwa et al., 2000). Le calcium issu du recyclage des litières est ainsi rapidement remobilisé par l'arbre.

Le calcium possède vingt-quatre isotopes ayant des masses comprises entre 34 et 57. Seuls six isotopes, avec des masses allant de 40 à 48, sont stables (Tableau 1). Il ressort notamment des abondances de ces isotopes que l'isotope 40 (radiogénique) est prépondérant, l'isotope 45 étant pour sa part négligeable.

Tableau 1: Isotopes stables du Ca et abondance naturelle

Isotope	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca
Abondance naturelle	96.94%	0.65%	0.14%	2.09%	0.19%

Les plantes prélèvent préférentiellement les isotopes légers du calcium, il en résulte un enrichissement en isotopes lourds du calcium dans les solutions et le pool échangeable du sol (Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010; Page et al., 2008; Wiegand, 2005). Wiegand (2005) a rapporté que les plantes prélèvent préférentiellement le ⁴⁰Ca par rapport à ⁴⁴Ca, mais que l'absorption de ⁴⁴Ca est relativement plus grande dans des sols pauvres en Ca disponible. Certains travaux suggèrent que l'absorption préférentielle de ⁴⁰Ca par les racines suit les gradients électrochimiques et fait intervenir les canaux calcium (protéines de transport spécialisées) qui catalysent le flux de Ca²⁺ à travers la membrane plasmique (White, 2000; White et al., 2002). Cobert et al. (2011) démontrent les mêmes enrichissements dans des expériences de croissance de plantes en conditions contrôlées. Ils observent deux types de fractionnement : (1) d'adsorption à la surface des racines, (2) d'échange ionique lors du transfert de Ca dans les tiges puis dans les organes reproducteurs. Durant le prélèvement et le transport du calcium via le xylème, les isotopes du calcium sont fractionnés en faveur de l'isotope léger dans les racines et dans les tissus du tronc de -1 à -2‰ par rapport au pool de calcium disponible ; tandis que les branches et les feuilles contiennent du calcium plus lourd +0.5 à +0.7‰ par rapport au tronc et aux racines (Wiegand, 2005). Page et al. (2008) appuient cette théorie, en indiquant aussi une différence de 2‰ de δ⁴⁴Ca entre les litières et les racines. Ils suggèrent un mécanisme de fractionnement au moment de la transpiration. Ce fractionnement dans le flux de transpiration, est confirmé par Holmden et Bélanger (2010) avec des δ⁴⁴Ca faibles dans les racines fines (<2 mm), intermédiaires dans le bois de tige et fortes dans les feuilles. Un gradient positif δ⁴⁴Ca caractérise les tissus formés au long de la chaîne de transpiration. Donc la translocation du calcium dans les arbres cause des fractionnements isotopiques. D'après Cobert (2011) le fractionnement isotopique du calcium intervient à trois niveaux en fonction de la solution nutritive : (i) A l'entrée dans les racines latérales (durant l'adsorption sur les sites d'échange cationiques de

l'apoplasme) ; (ii) Au moment de la liaison avec les pectines de la lamelle moyenne de la paroi cellulaire du xylème ; (iii) Dans les organes de reproduction, également causé par des échanges de cations avec les pectines.

Les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les solutions du sol sont faibles dans l'horizon holo-organique de surface et forts dans les sols minéraux plus profonds (Holmden and Bélanger, 2010). Les sols (fraction totale) sous douglas ont des rapports $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ plus faibles en surface qu'en profondeur ce qui indique que le recyclage des isotopes légers du calcium des litières a lieu et permet potentiellement de satisfaire la demande des arbres (Perakis et al., 2006). Platzner (1990) et Cobert et al. (2011) ont proposé dans leurs études que le recyclage du calcium par la végétation entraîne un fractionnement isotopique et joue un rôle majeur sur la composition isotopique des eaux de percolation de l'écosystème. Les faibles $\delta^{44}\text{Ca}$ des solutions du sol en surface du sol par rapport à la profondeur reflèteraient la composition des litières.

1.2.3. Les isotopes du Mg

Le magnésium Mg est le 8^{ème} élément de la croûte continentale (2.1%), il appartient à la famille des alcalino-terreux. Il a pour numéro atomique 12, une masse atomique de 24,305. C'est un élément important dans les océans et dans les systèmes hydrologiques et biologiques. Le magnésium est essentiel aux plantes, il joue un rôle essentiel dans la photosynthèse et assure des fonctions de régulations (abondant dans la chlorophylle et d'autres enzymes).

Les apports en magnésium se font par les précipitations (dépôts humides, secs et occultes) mais surtout par l'altération des minéraux magnésiens. L'apport dû aux précipitations peut s'avérer très important dans les écosystèmes où la roche mère est pauvre en minéraux magnésiens altérables. Contrairement au calcium, il existe des minéraux secondaires retenant le magnésium en sol acide (argiles). Le magnésium est mal retenu dans le sol par les complexes argilo-humiques en raison du rayon d'hydratation de l'ion magnésium et surtout du fait d'une affinité nettement inférieure à celle du calcium pour la matière organique (Sposito, 1989) ce qui conduit à une augmentation du risque de lixiviation.

Le transfert du magnésium et des cations des racines aux feuilles est un processus interne à la plante, désigné sous le nom de translocation. Il est associé à la distribution des éléments dans les différents compartiments des plantes. Les plantes n'assimilent le magnésium à partir de la solution du sol que sous forme d'ion Mg^{2+} (Bolou-Bi, 2009). Celui-ci, contrairement au calcium, est très mobile dans la plante et joue un rôle clé dans différents domaines du métabolisme végétal. Les écosystèmes forestiers représentent un réservoir important de magnésium situé

principalement dans les feuilles qui sont le constituant principal de la litière et par conséquent une importante proportion de magnésium retourne aux sols lors de sa décomposition. Le magnésium est facilement retransloqué des tissus vieux aux tissus jeunes, dans les feuilles en pleine croissance ou dans les organes reproducteurs. Cette translocation a lieu à travers le phloème (même voie que les sucres) à partir des feuilles vers les racines et les autres organes (Black et al., 2006).

Le magnésium possède trois isotopes naturels stables (abondance naturelle %) : ^{24}Mg (78.992%), ^{25}Mg (10.003%) et ^{26}Mg (11.005%). Black et al. (2008) et Boulou-Bi (2010) indiquent que les plantes supérieures sont enrichies en isotopes lourds du magnésium par rapport à la solution à partir de laquelle les éléments nutritifs sont prélevés (solution de sol ou cultures expérimentales). Le magnésium des feuilles est enrichi en isotopes légers par rapport à celui des racines (Bolou-Bi et al., 2010). Les fractionnements isotopiques des solutions vers les racines (enrichies en isotopes lourds) et les feuilles (enrichies en isotopes légers) peuvent être expliqués par différents types de processus : (i) physico-chimiques d'absorption à la surface des racines favorisant l'isotope lourd, (ii) biologiques qui influencent différemment les compositions isotopiques des organes comme la formation des complexes organomagnésiens tels la chlorophylle et du recyclage interne par le transport du magnésium dans la plante, (iii) le magnésium est facilement transloqué des tissus vieux aux tissus jeunes, surtout dans les milieux carencés en magnésium. Ce processus favorise le ^{26}Mg car le magnésium est mobilisé sous forme de complexes organiques (Bolou-Bi, 2009; Bolou-Bi et al., 2012a). Cette translocation a lieu à travers le phloème (même voie que les sucres) à partir des feuilles vers les racines et les autres organes (Black et al., 2006). D'autres auteurs ont aussi fait cette hypothèse (Augusto et al., 2011; Proe et al., 2000; Weatherall et al., 2006).

Les résultats de ces différentes études démontrent que ces nouveaux traceurs permettent une identification précise de certains mécanismes spécifiques aux végétaux ou aux associations plantes / microorganismes, bien que les domaines d'application de ceux-ci soient loin d'être tous connus et exploités.

1.3. Contexte de la thèse

Un projet de recherche (« dégradation physique des sols agricoles et forestiers liée au tassement », DST) cofinancé par l'agence nationale pour la recherche (ANR) et le ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire (MEEDDAT) a permis l'installation, avec le soutien financier de l'office national des forêts (ONF), de la Région Lorraine et de la DRAF Lorraine, du Ministère en charge de l'Agriculture et de la Forêt, de deux dispositifs

de suivi à court et long terme de la dégradation physique de sols forestiers suite au passage d'un débardeur (Ranger et al., 2010) (Planches 1,2&3).

Deux sites d'études ont été choisis en Lorraine (Figure 2 – Planche 1) car ces sols, de type néoluvisols polycycliques et certainement polyphasés (deux phases de pédogénèse à différentes époques géologiques), présentaient des paramètres physiques similaires, leur donnant une sensibilité particulière au tassement mécanique, et sont largement représentés sur le « plateau lorrain ». Cette sensibilité est liée à une texture très limoneuse en surface (>50% de limons sur les 50 premiers centimètres) et argileuse en profondeur qui forme un plancher moins perméable qui occasionne la formation d'une nappe perchée temporaire par retard à l'écoulement.

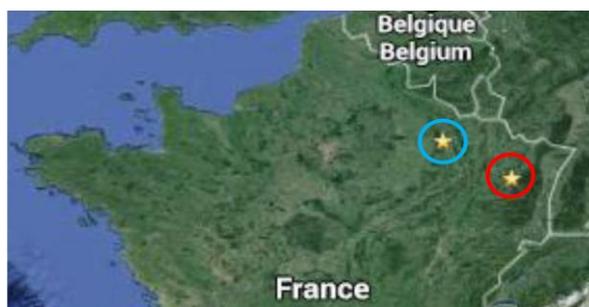


Figure 2 : Localisation des sites - France

(En bleu : Clermont en Argonne, Meuse, 55. En rouge : Azerailles, Meurthe et Moselle, 54)

Les deux sites d'étude (Azerailles AZ et Clermont en Argonne CA) présentent des sols très similaires au plan physique (limon reposant sur argile structurée, conduisant à la présence d'une nappe perchée temporaire) : ils ne sont pas hydromorphes, mais peuvent évoluer rapidement, ils sont donc qualifiés de «sensibles au tassement». Des études antérieures (Goutal, 2008; Goutal, 2012) ont montré que la richesse chimique est cependant assez différente (pH >4.5 d'un côté AZ, pH<4,5 de l'autre CA) liée à des roches mères et /ou des processus de nature différente, mais la richesse relative des horizons profonds de sol (>50 cm) en Ca est élevée dans les deux cas. La minéralogie des argiles est également différente dans les deux situations. Ces études ont mis en avant des différences significatives de teneurs en Ca et Mg échangeables en surface entre les sols des deux sites, avec des teneurs plus faibles à Clermont en Argonne, qui suggèrent différentes hypothèses : (i) le calcium ne serait pas recyclé à Clermont en Argonne, (ii) le calcium serait recyclé à Clermont en Argonne, mais pas retenu par le sol de surface, (iii) le calcium ne serait pas recyclé à Clermont en Argonne et il n'y aurait pas de flux d'altération non plus, (iv) le calcium recyclé viendrait d'une autre source externe (peut être d'une remontée de la nappe calcique profonde).

1.4. Objectifs de la thèse

L'identification et la quantification des mécanismes à l'origine de la dynamique des éléments sont complexes, le fonctionnement des écosystèmes forestiers étant caractérisé par des interactions fortes et variables au cours du temps entre facteurs physiques, chimiques et biologiques (Ranger et al. 2005). Ainsi, la mise en évidence du rôle de certains processus clé des cycles biogéochimiques sur le fonctionnement de ces écosystèmes, sur la fertilité des sols, sur leur sensibilité à répondre à certaines contraintes (climat, anthropiques) et sur leur capacité à restaurer leur qualité reste aujourd'hui encore très incomplète.

Parmi l'ensemble des méthodes d'étude des cycles biogéochimiques, la mesure de la composition isotopique naturelle d'un élément dans les différents compartiments d'un écosystème de type «Sol» permet de contraindre les sources de cet élément.

Dans des écosystèmes forestiers tempérés développés sur roches acides, les stocks de Ca et Mg disponibles sont faibles, l'essentiel étant habituellement situé dans les horizons de surface (riches en matière organique). L'absorption des nutriments peut être influencée par deux paramètres clés : l'architecture des racines (selon l'espèce végétale) et la circulation de l'eau dans le sol. Or, ces paramètres sont fortement modifiés suite à des tassements par des engins lourds utilisés dans l'exploitation forestière (Horn et al., 2007).

L'étude portera sur deux peuplements forestiers matures d'environ 80 ans à proximité des sites expérimentaux d'Azerailles (AZ) et Clermont en Argonne (CA) qui correspondent à l'état de la forêt avant la mise en place des sites expérimentaux pour le suivi de la restauration du tassement des sols forestiers [en mai 2007 à Azerailles et mars 2008 à Clermont en Argonne].

Le premier objectif de ma thèse consistera à déterminer les caractéristiques spécifiques des sites (stocks dans les sols et la végétation, apports atmosphériques et dégradation des litières) contrôlant en partie les teneurs plus ou moins élevées en calcium et magnésium échangeables dans les sols des peuplements non perturbés. Il vise à répondre aux questions suivantes :

Comment expliquer la pauvreté en calcium et en magnésium échangeables de surface (plus marquée encore à CA qu'à AZ) malgré la richesse des horizons profonds et des peuplements sains et productifs ?

Pour répondre à cette question, plusieurs hypothèses seront testées (aspects biologiques ou physico-chimiques) :

- Les apports atmosphériques sont-ils suffisants pour alimenter le pool échangeable de surface ? La différence en surface entre les sites peut-elle s'expliquer par des apports plus importants à Azerailles ?
- La dynamique de dégradation des litières est-elle la même sur les deux sites ? La différence de qualité des horizons de surface entre les sols des deux sites peut-elle s'expliquer par une cinétique de dégradation des litières plus rapide à Azerailles ?
- Quelle est l'origine de ces éléments échangeables dans les horizons profonds ? La CEC de ces horizons peut-elle être rechargée par une source externe comme une nappe souterraine minéralisée ?

Le deuxième objectif de cette étude vise une meilleure approche du compartiment élément disponible des sols pour la végétation, qui est encore mal connu ou mal appréhendé. L'étude du sol sera ici menée non pas directement sur la terre fine, mais sur 3 classes d'agrégats. Les agrégats sont séparés en fonction de leur taille et de leur stabilité sur tout le profil de sol, pour l'étude des éléments totaux et échangeables (C, N et cations). Les profils de sol seront caractérisés verticalement par trois types de milieux : le domaine organique de surface, le domaine limoneux peu organique intermédiaire et le domaine argileux profond non organique.

Le but est de séparer les sources de calcium et magnésium en fonction de leur labilité potentielle en tenant compte de l'agrégation, des formes chimiques de l'élément dans les entités isolées et de la minéralogie associée, sur tout le profil de sol. Cette partie de l'étude est guidée par la question suivante :

L'agrégation est-elle un facteur discriminant dans les sols ? Peut-elle permettre d'expliquer des différences de rétention de calcium et magnésium échangeable entre horizons et entre les deux sites ?

Le dernier objectif sera d'utiliser une approche isotopique pour mieux comprendre l'origine des éléments et pour identifier les processus responsables de leurs dynamiques au sein de l'écosystème. Ce point est original car il combine l'étude de trois systèmes isotopiques avec d'un côté le strontium qui est utilisé comme traceur de source. Et de l'autre côté, les isotopes du calcium et du magnésium habituellement utilisés comme traceurs de processus, mais que l'on va tenter d'utiliser comme traceurs de sources, en prenant en compte le mélange de différentes sources et les fractionnements au cours des mécanismes bio-physiques les plus importants. Cet axe de recherche est crucial et doit permettre d'expliquer les processus régissant la dynamique du Ca et du Mg et la fertilité naturelle potentielle de ces deux sites.

Les questions suivantes sont posées dans cette troisième et dernière partie de l'étude :

Quelles sont les sources de Sr alimentant le pool échangeable du sol et à quelle profondeur l'arbre prélève-t-il son Sr ?

- Quelles sont les contributions de l'altération et des apports atmosphériques au pool échangeable ?
- Le recours à une 3^{ème} source externe est-il nécessaire ?
- A quelle profondeur les arbres prélèvent-ils leur calcium et magnésium dans ces sols ?

Les sources de Ca sont-elles les mêmes que celle du Sr ? Qu'en est-il pour le Mg ?

- Malgré les fractionnements des isotopes du calcium et magnésium, peuvent-ils tracer des sources ?
- Existe-t-il des corrélations entre ces traceurs ?

Quels sont les processus mis en évidence par les isotopes du calcium et du magnésium ? Sont-ils les mêmes sur les deux sites ?

- Existe-t-il des marqueurs de la pauvreté en calcium et magnésium échangeables ?

Le couplage des méthodes classiques de bilans aux isotopes du Sr, bon traceur de source et à ceux du Mg et du Ca dont les sens de fractionnement dans les plantes sont opposés revêt une importance essentielle pour la compréhension du fonctionnement des écosystèmes forestiers et pour l'identification des sources et des processus biologiques dans les sols.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Sites expérimentaux

2.1.1. Azerailles (Az) – Forêt des « Hauts Bois », Meurthe et Moselle (48° 29' 19" N, 6° 41' 43" E)

Le premier site se trouve sur la commune d'Azerailles en Meurthe et Moselle (54) en forêt Domaniale des Hauts Bois (Figure 3), situé sur un plateau à 300 m d'altitude en moyenne (planche n°1 (Pasquier, 2007-2008)). Le sol de ce site est caractérisé par une texture très limoneuse en surface puis très argileuse en profondeur.

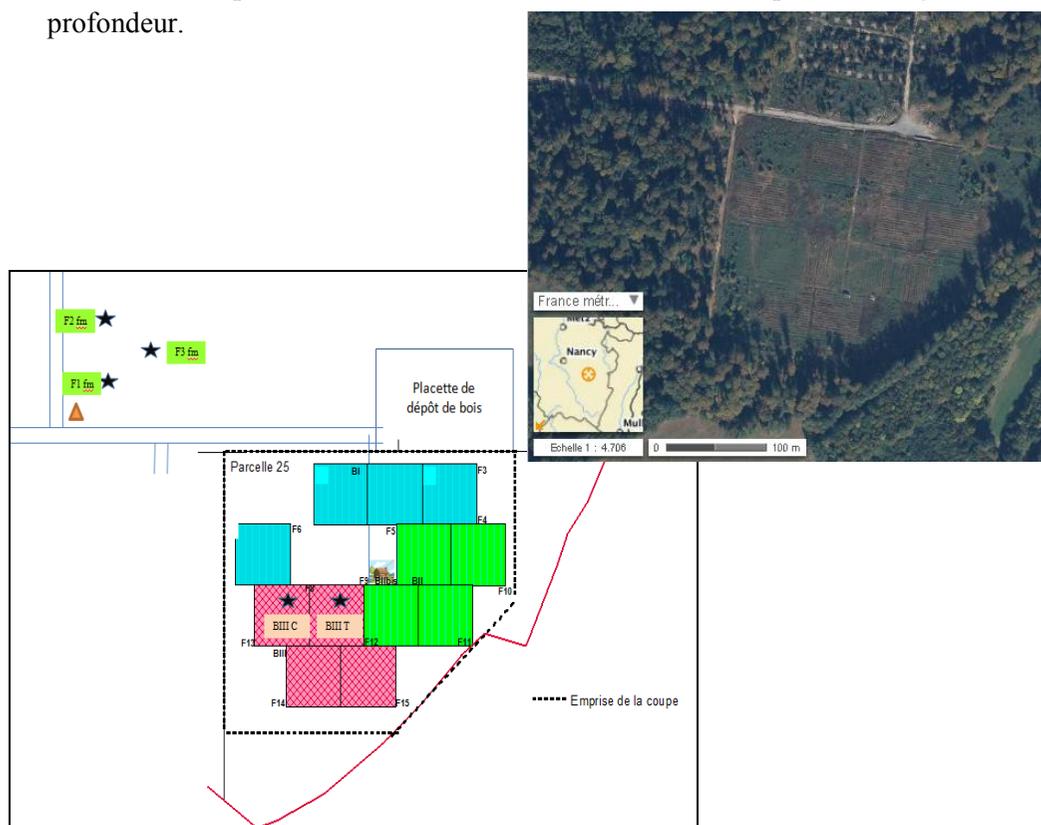


Figure 3 : Vue aérienne du site (à gauche) et représentation schématique de la parcelle avec localisation des lieux (figurés étoiles) de prélèvements de sols (à droite)

Le « plancher » argileux, partie inférieure des profils de sol (Figure 4), est issu de l'altération de marnes du Keuper. Cette argile est surmontée par des alluvions plus ou moins grossières, provenant de la Meurthe. La Meurthe prend sa

source à proximité du sommet du col de la Schlucht dans les Vosges où le substrat est granitique. Sur son trajet, elle traverse essentiellement des substrats gréseux (avec 90% de silice). Les alluvions déposées sur les marnes à Azerailles et retrouvées dans les sols sont donc de nature siliceuse.

Les teneurs en argile varient de 220 à 631 g.kg⁻¹ entre 0 à 120 cm de profondeur.

Le pH eau des sols est acide (4.8 sur 0-10cm) mais supérieur au premier pK de l'aluminium (pK_{Al}=4.5).



Figure 4 : Profils de sol à Azerailles – **A gauche** le sol initial : 0-10cm : Horizon organo-minéral, 10-30cm : horizon éluvial, 30-60cm : horizon limoneux et >60cm horizon argileux (argiles bleues et structurées) – **A droite** le même sol 7 ans après une dégradation physique : plus d'horizons nettement visible, la structure est devenue massive, la couleur est devenue grise avec des traits hydromorphes généralisés (zones blanches, tâches rouilles, concrétions plus ou moins rigides, présence vers 30cm d'un fin liseré de couleur rouille soulignant un premier niveau de retard à l'écoulement dans la partie limoneuse du profil (nappe perchée temporaire) ; elle correspond très bien à un premier enrichissement d'argile d'origine pédologique, dans le matériau limoneux ; le second niveau correspond au plancher constitué par la rupture granulométrique à la partie supérieure du matériau argileux.(deuxième nappe perchée temporaire). Le tassement du sol a nettement accentué l'effet de ces deux planchers.

2.1.2. Clermont-en Argonne – Forêt de « Grand Pays », Meuse (49° 06' 23" N, 5° 04' 18" E)

Le second site se trouve sur la commune de Clermont en Argonne (55) en forêt Domaniale de Grand Pays (Figure 5), situé sur un plateau à 270 m d'altitude en moyenne (planche n°1 (Pasquier, 2007-2008)). Le sol de ce site est caractérisé par une texture très limoneuse en surface puis très argileuse dans les horizons profonds. Les teneurs en argiles varient de 130 à 330 g.kg⁻¹ entre 0 et 120 cm de profondeur.



Figure 5 : Vue aérienne du site (à gauche) et représentation schématique de la parcelle avec localisation des lieux (figurés étoiles) de prélèvements de sols (à droite)

Le plancher argileux est issu de l'altération de la Gaize d'Argonne datée de l'Albien supérieur (Crétacé inférieur). La gaize est une roche sédimentaire détritique majoritairement siliceuse constituée de quartz, glauconie et d'éléments d'origine biologique, perméable, formée dans des mers peu profondes.

D'après des données géologiques du BRGM (Zornette et al., 2008), les limons présents dans les horizons de surface pourraient être des limons d'altération. Ils correspondent à « une formation argilo-limoneuse, jaune à rousse, à matrice très finement sableuse, parfois micacée, à concrétions ferrugineuses résultant de la

décalcification-argilisation sur place des calcaires ». Leur composition dépend étroitement de la nature du substrat comme les unités « sables verts » par exemple. Ces unités sont constituées de sables extra-fins, verdâtres à noirâtres, plus ou moins argileux au sommet et compacts, micacés, à lentilles de glauconie passant à des grès fins très glauconieux plus ou moins marneux (Zornette et al., 2008).

Cependant, les limons pourraient également ne pas être hérités et donc ne pas provenir de l'altération de la Gaize mais avoir une origine continentale (éolienne ou fluviale). En effet, certains indicateurs suggèrent une origine allochtone des matériaux limoneux comme (i) la rupture granulométrique très marquée, (ii) des discontinuités de teneurs en sodium (Na), en Titane (Ti) ou en éléments traces comme le Praséodyme (Pr) ou l'Yttrium (Y) dont les teneurs sont multipliées par deux dans les 60 premiers centimètres par rapport aux horizons profonds ou encore (iii) la nature des argiles qui varie avec la profondeur. En effet, en surface il y a des vermiculites et un peu d'argiles expansibles qui sont de type Beidelite (probablement des nontronites car ferrifères) alors qu'en profondeur il n'y a plus de vermiculites et les argiles expansibles sont abondantes et majoritairement de type montmorillonite.

Le sol polycyclique se développe aux dépens des deux matériaux parents ci-dessus décrits. Le pH_{eau} des sols est acide (4.4 sur 0-10 cm) et inférieur au pK de l'aluminium. A ce pH, l'aluminium sous forme Al^{3+} dominante est soluble et peut donc passer en solution.

2.2. Collecte et traitement des échantillons

Les dispositifs de collecte, localisés à proximité des fosses de prélèvement de sols (figures 4 et 5) sont présentés en Planche 5.

2.2.1. Les sols

Sur chaque site, les sols ont été prélevés à partir de trois fosses pédologiques, en juillet 2011. L'échantillonnage a été réalisé par profondeur systématique (0-5 cm ; 5-10 cm ; 10-15 cm ; 15-20 cm ; 20-30 cm ; 30-40 cm ; 40-50 cm ; 50-60 cm et pour certaines fosses à 60 et plus). Ces fosses ont été creusées dans la forêt mature et sur le site expérimental (modalité Tassé et Témoin où de nombreuses données sont déjà disponibles dans la base de données des sites tassements (Ranger and Bonnaud, 2008)). En forêt mature, pour chaque horizon, les racines fines (diamètre inférieur à 1 mm) ont été séparées du sol sur le terrain par tamisage et tri manuel. Sur les parcelles expérimentales, les racines des chênes sont difficiles à séparer de celles des joncs et des ronces, c'est pourquoi seules les racines de chêne de la forêt mature seront étudiées dans un premier temps.

Trois nouvelles fosses par site sont ouvertes en juin 2012, plus profondes pour l'étude de l'agrégation (cf. 2.2.1.2.). Les sols de chaque site ne sont pas tamisés et sont prélevés par tranches régulières de 10 cm jusqu'à 30cm puis par tranche de 15cm.

Enfin, certains horizons de sols profonds ont été collectés à la tarière pédologique au moment de l'installation des piézomètres (entre 1 et 2 m par tranche de 10 cm).

2.2.1.1. Analyses classiques – terre fine – Fosse 2011

Remarque : tous les échantillons sont traités comme s'ils allaient être analysés en isotopie, c'est-à-dire de manière très « propre », en évitant les contaminations et en n'utilisant que des produits Suprapur®, des acides bi-distillés et des récipients en Téflon®. Le traitement des échantillons se fait en salle blanche, sous hotte à flux laminaire.

Analyse du sol total (terre fine < 2 mm)

Le sol est tamisé à 2 mm. Par pesée est déterminé le taux de terre fine et d'éléments grossiers. La terre fine est séchée à 105°C en étuve pendant une semaine (durée nécessaire pour atteindre l'équilibre). Elle est ensuite broyée (broyeur à anneaux Sodemi). Ce sol broyé (200 mg) est digéré par une attaque acide, avec 1 ml HF (bi-distillé - distillateur DST-1000 Savillex®) et 6 ml HNO₃ (bi-distillé - distillateur DST-1000 Savillex®) à 130°C, la solution est évaporée à sec et le résidu est repris dans HCl 7M bi-distillé (distillateur DST-1000 Savillex®).

Analyse de la fraction échangeable

Une partie du sol tamisé à 2 mm afin d'obtenir la terre fine est séchée à l'air libre au laboratoire pendant une semaine (durée pour atteindre l'équilibre). Une aliquote est séchée à 105°C de façon à disposer de l'humidité du sol au moment de la mesure afin d'exprimer les résultats de manière normalisée. La fraction échangeable est recueillie après deux extractions successives de 4 g de terre fine avec 40 ml d'acétate d'ammonium (NH₄OAc, Fractopur® Merck, 1M, pH7) en agitation pendant 24 h, puis pendant 1 h. Les surnageants sont collectés après centrifugation (1500 tr/min – 15 min, Jouan), filtrés à 0.45 µm (Nylon Millipore®) et évaporés à sec dans des Savillex®. Les résidus secs sont dissous dans 2 ml HNO₃ concentré bi-distillé (distillateur DST-1000 Savillex®).

2.2.1.2. Pour analyses des effets de l'agrégation – Fosses 2012

Séparation des agrégats

Cette partie de l'étude vise à rechercher les minéraux porteurs de calcium et magnésium structural en fonction de l'agrégation, et déterminer leur réactivité réelle. L'instabilité relative des agrégats des sols forestiers conduit à éviter les traitements violents habituellement mis en œuvre pour les sols agricoles comme dans le protocole mis en place par Andreux et al. (1980) que nous avons donc adapté.

Remarque : Il est indispensable de travailler le plus « proprement » possible en utilisant de l'eau ultra pure et du matériel neuf (Téflon®) pour réaliser des analyses isotopiques par la suite. Ceci complique encore les protocoles initiaux.

La séparation des agrégats les plus stables par classe de taille est réalisée dans l'eau (ultra pure, Millipore, 18.2 mΩ) pour déstructurer les agrégats non stables. Le volume d'eau utilisé doit être relativement faible, car cette eau est conservée et analysée pour quantifier le calcium et le magnésium labiles. Pour contrôler *a posteriori* un éventuel fractionnement isotopique, il est nécessaire par ailleurs de conserver toute l'eau ultra pure (EUP) utilisée qui contient les éléments labiles et solubles.

La première phase consiste à déterminer l'humidité de l'horizon du sol et à peser l'équivalent de 200 g de sol sec dans un bécher de 250 ml. Le sol est ensuite humidifié lentement par capillarité et ensuite tamisé dans l'eau sur une série de tamis (2000 ; 200 et 50 μm), le protocole détaillé est présenté en annexe 1. Les classes recueillies sont 2000-200 μm, 200-50 μm et <50 μm. Les deux premières classes contiennent des agrégats stables et la fraction <50μm quant à elle contient des micro-agrégats stables et les particules ou parties d'agrégats non stables détachées des agrégats des classes plus grossières.

Les 3 classes d'agrégats (2000-200 μm ; 200-50 μm ; <50 μm) récupérées dans des boîtes en Polypropylène à large ouverture sont mises à l'étuve à 65°C pour éliminer l'excès d'eau. Dans un deuxième temps, le séchage des différentes fractions se fait à 35°C, dans des piluliers, pour éliminer l'eau présente entre les agrégats sans aller totalement à sec et permettre une réhumectation facile (réalisée pour l'étape suivante où la matière organique des agrégats sera détruite avant une séparation granulométrique des particules individuelles des agrégats, réalisée par mise en allonge dans de l'eau UP, et suivi du protocole classique de séparation de phase). Au cours de l'évaporation, le nettoyage régulier des bords du récipient permet de récupérer les particules fines qui adhèrent aux parois lorsque le niveau d'eau baisse. L'eau ultra pure utilisée pour la séparation initiale (contenant les éléments labiles) est évaporée à sec sur une plaque chauffante dans des Savillex en Téflon. Le résidu est repris dans 2 ml HNO₃ concentré et 1 ml H₂O₂ pour détruire la matière

organique. Après une nouvelle évaporation à sec, le résidu est repris dans 2 ml HNO₃ concentré pour être stocké.

Puis chaque classe d'agrégat est préparée de la même manière que la terre fine pour subir des analyses totales et de la fraction échangeable ainsi que la cohorte de traitements détaillés ci-dessous.

Fraction facilement altérable

Outre les éléments échangeables, relativement bien caractérisés sur le plan physico-chimique, il existe une fraction intermédiaire entre celle-ci et les éléments strictement de structure, anciennement dénommée « complexe d'altération ». Cette fraction facilement altérable, comprenant les éléments liés aux oxydes (Fe, Al) et ceux provenant des bordures de minéraux altérés (souvent sous forme de phases plus ou moins amorphes), est extraite du sol en séquence, après élimination de la fraction échangeable.

Pour déstabiliser les oxydes de fer, il serait idéal de jouer sur les conditions d'oxydoréduction pour libérer les éléments piégés, ce qui libérerait aussi les phases liées aux oxydes mixtes Fe-Al. Cependant, les analyses isotopiques réalisées par la suite nécessitent un milieu très propre, éliminant de fait les attaques classiques par les réactifs de Tamm (1922), de Mehra et Jackson (1960), de Tamura (1958) voire au NaTPB (Bonneau, et Souchier, 1979). Cette fraction sera extraite par deux attaques modérées successives, la première à l'acide nitrique bi-distillé puis une deuxième à l'acide citrique (TraceSelect®) pour ajouter l'effet d'un complexant à celui du proton, dont on suppose qu'elle déstabilisera ce « complexe d'altération ».

La première attaque est réalisée sous agitation (24 h) avec 40 ml de HNO₃ 10⁻³N pour 4 g de terre fine initiale (où la fraction échangeable a déjà été éliminée). La solution est récupérée après centrifugation. Puis le culot est repris pour la deuxième attaque, auquel il faut ajouter 40ml d'acide citrique à 10⁻³N et l'extraction se fait là aussi par agitation (24 h) et la solution est récupérée après centrifugation.

Les solutions de chaque extraction sont évaporées à sec dans des récipients de type vials en Téflon® (Savillex®). Le résidu est repris dans 2 ml HNO₃ bi-distillé concentré et 1 ml H₂O₂ Suprapur®, puis évaporé de nouveau. Le résidu final est repris dans 2 ml HNO₃ bi-distillé concentré pour être analysé et conservé avant analyse.

Séparation des phases granulométriques dans chaque classe d'agrégats

Afin de réaliser une séparation des phases granulométrique (sables, limons et argiles), il est nécessaire d'éliminer la matière organique qui cimente les agrégats stables des différentes classes d'agrégats obtenues.

Pour ce faire, 20 g de chaque échantillon « classe d'agrégat » sont placés dans un bécher sur plaque chauffante pour détruire la matière organique. Celle-ci est réalisée par ajout quotidien de 20 ml d'H₂O₂ diluée à 20 volumes (6%), avec une agitation régulière (toutes les heures avec une tige de verre) et un chauffage modéré (40°C) jusqu'à élimination complète de la matière organique (environ 2 mois : il est nécessaire d'éviter tout dessèchement local à la base du bécher qui altérerait les particules les plus fragiles).

Lorsque cette étape est terminée, les échantillons sont placés en allonges pour séparer les particules par sédimentation (méthode internationale utilisant la loi de Stokes). La chute des particules est fonction de la hauteur de l'allonge, de la température et de leur taille. Par cette méthode sont séparés les argiles <2 µm (à 20°C, prélèvement par siphonage à 22 cm après 19 h 39 min de sédimentation), et les limons fins 2-20 µm (à 20°C, prélèvement par siphonage à 20 cm après 9 min 38 sec). Les autres fractions granulométriques sont obtenues par tamisages successifs sous l'eau des particules restantes dans l'allonge après extraction des argiles (<2 µm) et limons fins (2-20 µm). Un premier tamisage à 200 µm permet de récupérer les sables grossiers (200-2000 µm) dans le refus de tamis, un second à 50 µm permet de récupérer les sables fins (50-200 µm) dans le refus de tamis et la fraction inférieure à 50µm contient les limons grossiers (20-50µm). Chacune des manipulations se fait dans de l'eau ultra pure.

A noter que cinq fractions granulométriques (argiles Arg, limons fins Lf, limons grossiers Lg, sables fins Sf et sables grossiers Sg) sont récupérées pour la classe d'agrégats 200-2000µm ; quatre (Arg, Lf, Lg et Sf) pour la classe d'agrégat 50-200µm et seulement trois (Arg, Lf et Lg) pour la classe <50µm. Les argiles n'ont pas pu être saturées en calcium, magnésium, ou strontium, agents flocculants couramment utilisés, car ce sont ici les éléments d'intérêt. Un autre cation a du être choisi : le Baryum (Ba).

Argiles fines (< 0,1 µm)

La séparation est réalisée par centrifugation de la fraction argile (< 2 µm). Le temps et la vitesse de centrifugation sont déterminés d'après la loi de (Hathaway, 1958):

$$t = \frac{9}{2} * \frac{\eta}{\omega^2 R p^2 (\rho - \rho_0)} * \ln \frac{R_{max}}{R_{min}}$$

où t représente le temps de centrifugation (s) ; η la viscosité dynamique de l'eau (g/cm.s) ; ω la vitesse angulaire (rad.sec⁻¹) ; Rp le rayon maximal de la particule (m) ; ρ la densité eau (g.cm⁻³) ; ρ0 la densité particule (g.cm⁻³) ; Rmax le rayon de rotation minimal (m) et Rmin le rayon de rotation maximal (m).

Ici pour séparer les argiles < 0.1 µm des argiles 0.1-2 µm, il est nécessaire de centrifuger 1 h 40 à 3000 tr.min⁻¹, avec Rmax = 28 cm et Rmin = 16 cm.

Les argiles sont dispersées par ultrasons avant le passage en centrifugeuse, le surnageant est récupéré par siphonage. Il est nécessaire de répéter plusieurs fois les étapes : dispersion-centrifugation-siphonage (ici 8 fois). Les surnageants sont évaporés en étuve à 35°C.

Préparation des échantillons pour l'analyse par Diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) permet d'effectuer une détermination qualitative des minéraux présents dans un échantillon. Tous les diffractogrammes sont réalisés dans une atmosphère à humidité contrôlée (Bonnaud, 1987).

Les sols (terre fine <2 mm finement broyée) ainsi que les argiles, issues du tri granulométrique (saturation baryum) ou de prétraitements (cf. ci-après), sont déposées sur une lame en verre. Les lames sont séchées à l'air libre pendant plusieurs heures pour réaliser un dépôt orienté, améliorant la caractérisation des phyllosilicates aux petits angles en diffraction des rayons X (Robert and Tessier, 1974). Une série de prétraitements chimiques établie par (Robert, 1975; Robert and Tessier, 1974), appelée « tests de comportement », permet de mettre en évidence les propriétés structurales et comportementales des feuillets.

Pour cette étude, une saturation au baryum des échantillons permet de remplacer les différents ions présents dans les espaces interfoliaires par des ions Ba^{2+} , cette saturation monoionique est nécessaire pour identifier plus aisément le comportement des phyllosilicates.

Une saturation à l'éthylène glycol (EG), sur les échantillons préalablement saturés au baryum, permet de mettre en évidence des propriétés d'expansion des feuillets (identification des argiles dites « gonflantes » comme la smectite ou les interstratifiés contenant ce type de minéral).

Une saturation par l'ion K^+ peu hydratante entraîne la « fermeture » des feuillets, cet ion se logeant dans la cavité hexagonale, ce qui permet de différencier la vermiculite et la smectite d'un feuillet plus rigide comme la chlorite. Une série de chauffages progressifs (cinq paliers de 110° à 550°), sur les échantillons saturés par KCl, permet la déshydratation et la déshydroxylation (déstabilisation des hydroxydes dont ceux d'aluminium) des minéraux, amenant ces derniers à se « fermer » (retour à un espace inter foliaire de 0,1 nm), voire à être détruits.

Les hydroxydes d'aluminium inter foliaires (constituants difficiles à déstabiliser) sont dissous par réaction de complexation avec du tricitrate de sodium : extraction Tamura (Tamura, 1957; Tamura, 1958), facilitant ainsi la caractérisation des minéraux intergrades. A la suite de ce traitement, et si la déstabilisation n'est pas suffisante, un chauffage progressif (quatre paliers de 220° à 550°) est appliqué (Tableau 2).

Tableau 2 : Epaisseur des phyllosilicates (nm) des sols en fonction des « tests de comportement » (Caner, 2011; Robert and Tessier, 1974)

	Illite	Kaolinite	Smectite	Chlorite	Intergrades
Saturation	10	7.1	14	14	
Cation	10	7.1	14-18	14	
Cation-EG	10	7.1	10-12	14	
KCl	10	7.1	10-12	14	
KCl 110°C	10	7.1	10	14	
KCl 220°C	10	7.1	10	14	
KCl 330°C	10	7.1	10	14	
KCl 440°C	10	7.1	10	14	
KCl 550°C	10	Destruction	10	Destruction	
KCl+ Tamura					10

Afin de caractériser au mieux les smectites, le test de Green-Kelly (1953) qui consiste à saturer l'échantillon d'argile par le lithium puis à le chauffer à 300°C avant de réaliser une saturation à EG, a été réalisé. Deux cas de figures peuvent être observés (i) quand la substitution est octaédrique, le déficit de charges positives est comblé par Li qui diffuse dans l'octaèdre, rendant cette structure rigide, sans expansion à EG : le minéral est une montmorillonite et (ii) quand la substitution est tétraédrique, Li ne peut combler le déficit, l'argile reste expansible à EG : le minéral est une beidellite.

La présence de smectites dans les argiles fines, notamment dans les sols d'Azerailles, a été mise en évidence par J.-C. Viennet à l'aide d'un protocole qu'il a développé pour analyser les spectres DRX (Viennet et al., 2015).

2.2.2. Les végétaux

Les racines fines (<1mm) sont prélevées en même temps que les sols de chaque horizon et séparées par tamisage modéré sur le terrain, puis manuellement au laboratoire à la pince avant d'être lavées plusieurs fois dans l'eau ultra pure, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de minéraux à leur surface (vérification sous loupe binoculaire).

Sur chaque site, la végétation spontanée des dispositifs expérimentaux est prélevée par collecte de deux quadrats (1m²) pour les traitements tassés et témoins de chaque bloc afin de quantifier les biomasses des différents taxons. Les végétaux ligneux quand ils existent sont inventoriés (nombre de tige par unité de surface et hauteur en classe), puis un échantillon d'une quinzaine de tiges est prélevé pour

établir les relations allométriques entre le paramètre inventorié et la variable à expliquer (biomasse et minéralomasse compartimentées).

La biomasse compartimentée des arbres des forêts native est estimée à partir de données d'inventaires exhaustifs (essence, hauteur, circonférence à 1,30 m) sur plusieurs parcelles de 10 ares par site (Lukas, 2014) à partir d'équations allométriques du modèle Fagacées disponible sur la plateforme Capsis (Genet et al., 2011). L'estimation de la minéralomasse a été réalisée à partir de concentrations mesurées sur des échantillons prélevés par nos soins sur nos sites d'étude.

Sur chaque site, autour des 3 fosses, les litières au sol sont prélevées à partir de 5 cadres de 33x33cm. Le contenu est trié par essence (feuilles, bois, fruits, ...), séché et pesé afin de déterminer une biomasse moyenne à l'hectare.

Les chutes annuelles de litières sont collectées dans des bacs spécifiques (3 répétitions de 3 bacs de 0.5m²) implantés sous les deux essences principales présentes (hêtre et chêne). Les litières ont été recueillies tous les 28 jours durant la période de chute des litières (octobre à décembre) puis tous les trois mois le reste de l'année de façon à prendre en compte tous les autres compartiments (fleurs, fruits, écailles de bourgeons) et les chutes accidentelles sur une année (octobre 2012 à octobre 2013).

La dégradation de litières *in-situ* a été suivie sur chaque site par la méthode des litter-bags (Zeller et al., 2000). Pour ce faire, les litières prélevées en novembre 2011 sur chaque site ont été homogénéisées au laboratoire (mélanges des litières provenant des 9 bacs par site). Une quantité précise de litières (5.2 g MS dont 0.5 g de feuilles de chêne et 4.7 g de feuilles de hêtre à Azerailles et 4.2 g MS dont 2.4 g de feuille de chêne et 1.8 g de feuille de hêtre à Clermont en Argonne) a été placée dans des cadres de 25 cm x 25 cm x 2 cm avec une maille de 0.5 cm x 0.5 cm (de sorte à laisser passer les racines, la microfaune du sol et les vers de terre, acteurs importants de la décomposition des litières). Sur chacun des 2 sites, 12 cadres proches de chacune des trois fosses ont été replacés sur le terrain les 5 et 6 décembre 2011. L'hiver 2011-12 ayant été doux, le premier prélèvement (échantillons « T₁ ») a été réalisé fin janvier 2012 (30/01 à Clermont en Argonne et 31/01 à Azerailles).

Les végétaux sont rincés (eau ultra pure, 18.2 mΩ, Millipore®), séchés à 65°C, broyés (broyeur à anneaux rotatifs, Sodemi) et minéralisés (pour 200 mg de poudre : 1ml H₂O₂ 30%, Suprapur® Merck + 6 ml HNO₃ bi-distillé - distillateur DST-1000 Savillex®) dans des réacteurs en Téflon® et introduits dans un four à microondes (Multiwave 3000, Anton Paar).

2.2.3. Les eaux

Les pluies et pluviolessivats sont collectés, toutes les 4 semaines pendant un an (juillet 2012 à juillet 2013), grâce à un dispositif comprenant un entonnoir de 471.2cm², dans lequel de la toile à bluter (500µm) sert de filtre et un tuyau le relie à un bidon pour stocker l'eau collectée. Trois répétitions de deux dispositifs de collecte de pluviolessivats sont placés à proximité de chacune des fosses pédologiques, et un lot de deux dispositifs pour récolter les précipitations en milieu ouvert est placé sur le site expérimental. Il représente une clairière suffisamment grande de 6 ha par site, pour être représentatif des pluies incidentes peu perturbées quantitativement et qualitativement par les canopées. Le volume total est mesuré et les analyses chimiques sont réalisées après filtration. Le ruissellement de tronc, bien que pouvant apporter une contribution significative pour le hêtre, entre 5 et 10 % de la pluie incidente (Edwards and Grubb, 1982; Parker, 1983) est peu étudié dans la littérature (Llorens and Domingo, 2007) et n'a pas été caractérisé dans cette étude. L'UR BEF dispose de bases de données suffisamment importantes sur le hêtre pour estimer correctement ce flux mineur (Legout, 2008; Legout et al., 2008).

Des eaux de nappe sont prélevées grâce à des piézomètres installés sur les sites pour effectuer des prélèvements à une profondeur de 2 mètres. Ces piézomètres ont été installés suite à une campagne de prélèvement de sources, réalisée au printemps 2013 sur les deux sites, afin de disposer rapidement d'analyses chimiques des eaux souterraines.

Outre ces eaux collectées spécifiquement pour cette étude, les solutions du sol sont suivies régulièrement à partir de deux dispositifs. Le premier récolte les eaux libres de la nappe perchée temporaire du sol quand elle existe (attention, celle-ci est différente de la nappe (souterraine) dont nous parlerons beaucoup dans la suite de notre étude et qui est collectée par les piézomètres). Le second récolte les solutions peu fixées du sol à l'aide de bougies poreuses gérées par un automate de prélèvement, maintenant une dépression constante de -700 hPa. Les récoltes sont mensuelles depuis 2008. La base de données sera utilisée ponctuellement dans cette étude pour comparer les compositions chimiques des eaux à tous les niveaux de l'écosystème (Ranger and Bonnaud, 2008).

Toutes les solutions sont filtrées à 0.45 µm (Nylon Millipore®) avant analyses élémentaires et celles destinées aux déterminations isotopiques sont concentrées par évaporation dans des Savillex®. Le résidu est repris dans HNO₃ concentré bi-distillé (distillateur DST-1000 Savillex®). Les solutions sont filtrées de la même manière puis directement analysées.

2.3. Analyses élémentaires

Les cations totaux de tous les échantillons sont ensuite dosés à l'ICP-OES (Agilent 700 series), les anions dosés par Chromatographie ionique (Dionex ICS 2100), le carbone organique dissout (DOC) par Analyseur Shimadzu (TOC-L), carbone et azote total par CHNS (Thermo Flash EA1112).

2.4. Préparation des échantillons pour l'isotopie

Les analyses isotopiques sont réalisées après séparation et purification de l'élément d'intérêt. Pour ne pas risquer de fausser la mesure (notamment du fait d'interférences et fractionnements instrumentaux) l'échantillon doit être exempt de tout autre élément que la cible.

2.4.1. Séparation et purification du strontium Sr

Un aliquote de minéralisât, contenant au maximum 0.5 µg de Sr, est introduit dans des colonnes contenant 6ml de résine BioRad AG 50Wx8 H⁺ cationique, 200-400 mesh. Cette chimie de séparation est assez simple et se fait en un seul passage. Les différentes étapes de l'éluion sont précisées dans le Tableau 3. Des blancs d'analyses sont passés lors de chaque série de chimie en même temps que les échantillons pour contrôler la « propreté » de la séparation chromatographique

Tableau 3 : Séparation du Sr sur colonne chromatographique

AG 50Wx8 H ⁺		
Conditionnement	HCl 2N	2ml
Echantillon	HCl 2N	1ml
	HCl 2N	1ml
Elution	HCl 2N	1ml
	HCl 2N	3ml
	HCl 2N	46ml
Récup Sr	HCl 2N	20ml
Lavage	HCl 6N	45ml
Pré-conditionnement	HCl 2N	45ml

2.4.2. Séparation et purification sur colonne du calcium Ca

Une aliquote de minéralisât, contenant 10 µg de Ca (pour 2 dépôts sur filament TIMS, 5 µg de Ca de l'échantillon par dépôt) est prélevée. A cette aliquote, il faut ajouter le marqueur double Spike ^{42/43}Ca. Le Ca venant du double Spike doit représenter 90% du Ca de l'échantillon (ainsi pour 1µg de Ca venant de l'échantillon ajouter 25 mg de spike, ⁴²Ca = 57.28952 nM.g⁻¹ et ⁴³Ca = 11.90956 nM.g⁻¹).

Les colonnes cationiques pour la séparation du calcium sont préparées avec la résine cationique Ag® 50W-X8, 200-400 mesh (20cm de long et 1cm de diamètre – Tableau 4) et les colonnes pour la purification du calcium sont préparées avec 2ml

de résine cationique AG® 50W-X12, 200-400 mesh (Caro et al., 2010). Les différentes étapes de l'élution, types et volumes d'éluants, sont précisés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Séparation et purification du Ca sur colonne chromatographique en deux étapes. 1ère étape de séparation à gauche et 2ème étape de purification à droite (Caro et al., 2010).

Séparation du Ca			Purification Ca		
Ag® 50W-X8, 200-400 mesh	Eau UP	8mL	AG® 50W-X12, 200-400 mesh	Eau UP	2ml
Conditionnement	HCl 1,5N	5mL	Conditionnement	HCl 4N	2ml
Chargement echantillon	HCl 1,5N	2mL	Echantillon	HCl 4N	200µl
Elution K	HCl 1,5N	5mL	Rincage	HCl 4N	0,5ml
	HCl 1,5N	95mL		HCl 4N	4,5ml
Elution Mg et Fe	HCl 2N	25mL	Récup Ca	HCl 4N	6ml
Elution Ca et Al	HCl 2N	20mL	Lavage	HCl 6N	10ml
Lavage	HCl 6N	100mL			

Purification Ca		
AG® 50W-X12, 200-400 mesh	Eau UP	2ml
Conditionnement	HCl 4N	2ml
Echantillon	HCl 4N	200µl
Rincage	HCl 4N	0,5ml
	HCl 4N	4,5ml
Récup Ca	HCl 4N	6ml
Lavage	HCl 6N	10ml

2.4.3. Séparation sur colonne chromatographique et purification du Mg

Une aliquote de minéralisât contenant 50 µg de Mg doit être passée sur colonne chromatographique pour séparer et purifier le Mg. La procédure utilisée est celle décrite par Bolou-Bi et al. (2009) (Tableau 5). Cette préparation des échantillons pour l'analyse des isotopes du magnésium se fait en 3 étapes successives. La première permet d'éliminer le fer, le zinc, le titane, le cuivre et le chrome. La deuxième étape permet de récupérer le magnésium de l'échantillon, cependant une troisième étape de purification est nécessaire pour éliminer d'éventuelles traces d'autres éléments dont les pics d'élution auraient pu se chevaucher lors de la précédente étape.

Tableau 5 : Séparation et purification du Mg en 3 étapes sur colonne chromatographique (Bolou-Bi et al., 2009). La 1ère étape (gauche) permet l'élimination du Fe, Zn, Ti, Cu et Cr, la 2ème étape (milieu) la séparation du Mg et la troisième étape (droite) la purification du Mg.

Elimination : Fe, Zn, Ti, Cu, Cr			Séparation du Mg			Purification du Mg	
Ag® MP-1M	Eau UP	10ml	AG® 50W-X12	HCl 6M	20ml	AG® 50W-X12	HCl 6M
	HNO ₃ 0,5M	10ml	Lavage	Eau UP	10ml	Lavage	Eau UP
Lavage	Eau UP	10ml	Conditionnem	HCl 1M	10ml	Conditionnem	HCl 0,5M
	HNO ₃ 0,5M	10ml	Echantillon	HCl 1M	1ml	Echantillon	HCl 0,5M
	Eau UP	10ml		HCl 1M	0,5ml		HCl 0,5M
Conditionnement	HCl 7M	10ml	Elution	HCl 1M	20ml		HCl 0,5M
Echantillon	HCl 7M	1ml		HCl 2M	1ml	Elution	HCl 0,5M
Récup Mg	HCl 7M	1ml	Récup Mg	HCl 2M	7ml		HCl 1M
	HCl 7M	6ml		Eau UP	3ml		HCl 1M
Lavage	Eau UP	10ml	Lavage	HCl 6M	20ml	Recup Mg	HCl 1M
	HNO ₃ 0,5M	10ml				Lavage	Eau UP
							HCl 6M

Séparation du Mg				Purification du Mg		
AG® 50W-X12	HCl 6M	20ml		AG® 50W-X12	HCl 6M	20ml
Lavage	Eau UP	10ml		Lavage	Eau UP	10ml
Conditionnem	HCl 1M	10ml		Conditionnem	HCl 0,5M	10ml
Echantillon	HCl 1M	1ml		Echantillon	HCl 0,5M	1ml
	HCl 1M	0,5ml			HCl 0,5M	1ml
Elution	HCl 1M	20ml			HCl 0,5M	25ml
	HCl 2M	1ml	Elution	HCl 0,5M	23ml	
Récup Mg	HCl 2M	7ml			HCl 1M	1ml
	Eau UP	3ml			HCl 1M	20ml
Lavage	HCl 6M	20ml	Recup Mg	HCl 1M	13ml	
				Eau UP	3ml	
			Lavage	HCl 6M	20ml	

2.5. Analyses isotopiques

2.5.1. Analyse des isotopes du Sr

L'analyse se fait sur un spectromètre de masse de type Finnigan MAT 262 multicollecteurs (Géosciences, Université de Rennes). Le chargement s'effectue sur un filament de tungstène. Tout d'abord, 2 µl de TaF (Fluorure de Tantale : activateur), puis l'équivalent de 50 à 500 ng de Sr (échantillon) dans HNO₃ 1N (quelques µl) sont déposés sur le filament. Le tout est séché, puis le filament est chauffé jusqu'à ce qu'il soit rouge sombre et le reste pendant 30 secondes.

L'analyse se divise en plusieurs blocs, chaque bloc est constitué de 10 mesures, le nombre de blocs par analyse dépend de la stabilité/intensité du signal et de la précision recherchée. Dans cette étude, en moyenne 12 blocs sont réalisés pour la mesure d'un échantillon (soit 120 mesures). Les rapports isotopiques mesurés sont corrigés du fractionnement par une normalisation au rapport $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375209$. L'analyse d'une solution de standard international (NBS987) durant chaque série de

mesures permet de contrôler et corriger la valeur des rapports isotopiques recherchés. Les incertitudes de mesures 2SE varient sur toutes les sessions d'analyses de 8.10^{-6} to 1.10^{-5} .

2.5.2. Analyse des isotopes du Ca

Les échantillons, les standards et le spike pur sont analysés sur un TIMS - Triton plus - Thermo (CRPG Vandœuvre-lès-Nancy). L'analyse est réalisée sur 6 blocs de 40 cycles.

Les résultats sont présentés sous la forme :

$$\delta^{44}\text{Ca} (\text{‰}) \left(\frac{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) \text{ sample}}{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) \text{ SRM915a}} - 1 \right) 10^3$$

Les incertitudes (2SD) représentent la répétabilité de la mesure du standard NIST SRM915a durant les périodes d'analyse, d'où $2SD = 0.11$ ($n=4$). Par soucis d'homogénéité, les valeurs initialement présentées dans la littérature avec des $\delta^{44}\text{Ca}$ rapportés à l'eau de mer ont été rapportées au NIST SRM 915a et sont appelés $\delta^{44}\text{Ca}$ corrigés.

Le Triton Plus (Thermo - CRPG Vandœuvre-lès-Nancy – Analyses calcium) est constitué de différentes parties. Une *source* où sont formés les ions à partir de l'échantillon (dans une chambre d'ionisation). L'échantillon est déposé sur un filament de Rhénium, après séparation chimique, qui est chauffé, entraînant la vaporisation et l'ionisation de molécules, d'où la formation et l'émission d'ions. Après leur formation, les ions sont accélérés. Un *analyseur* (focus quadripôle et secteur magnétique) sépare les isotopes suivant le rapport M/Z. L'ion subit simultanément la force magnétique et centrifuge ; le tout est maintenu sous vide grâce à différents systèmes de pompes. Des *détecteurs (cages de Faraday)* donnent l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce. Quand le faisceau d'ions frappe le fond de la cage Faraday, un courant électrique est produit. Ce courant est mesuré à travers une très grande résistance (typiquement $10^{11}\Omega$). La forme allongée de la cage, ainsi que les plaques de suppression d'électrons, minimisent la perte d'éventuels électrons secondaires, qui altéreraient le signal. Un *système informatique* permet l'acquisition des données.

Des fractionnements ont lieu au cours d'une analyse TIMS : un lien atomique avec un isotope léger oscille avec une énergie plus élevée qu'un lien avec un isotope lourd. Moins d'énergie est donc nécessaire pour casser les liens des isotopes légers. Pour cette raison, lors de la thermo-ionisation, les isotopes légers sont ionisés avant les isotopes lourds, ce qui permet de détecter et quantifier chaque isotope.

2.5.3. Analyse des isotopes du Mg

Les solutions purifiées obtenues sont évaporées à sec et le résidu est repris dans HNO₃ 0.05M à 200 ppb avant passage en MC-ICP-MS Nu instrument (ENS Lyon). La technique de mesure est celle du standard/échantillon bracketing avec une solution standard (DSM3) pour corriger le biais instrumental (Galy et al., 2003). La mesure se compose de deux blocs de 20 cycles chacun.

Les données sont exprimées sous la forme :

$$\delta^{26}\text{Mg} (\text{‰}) \left(\frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}) \text{ sample}}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}) \text{ DSM3}} - 1 \right) 10^3.$$

Les incertitudes (2SD) représentent la répétabilité de la mesure du standard Cambridge-1 durant la période d'analyse ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{CAMBRIDGE}} = -2.71\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ (2SD, n=5)).

Les échantillons en solution sont introduits dans le spectromètre (Nu Plasma 1700) par aspiration à l'aide d'un passeur automatique. Les atomes sont ensuite ionisés dans le plasma d'Argon à une température de 7000°C. Les éléments ionisés sont accélérés et focalisés à travers une série de cônes par un gradient de potentiel électrique avant d'atteindre la fente d'entrée de l'analyseur. Un vide doit être maintenu le long de la trajectoire du faisceau d'ions de manière à éviter la dispersion des ions à cause d'interactions avec des molécules de gaz résiduel présent dans le spectromètre (Rehkamper et al., 2001). L'analyseur est un secteur magnétique dont la traversée par les ions permet de les séparer sur la base de leur rapport masse/charge. Les *collecteurs* sont des cages de Faraday, situées dans le plan de focalisation et permettent d'analyser simultanément plusieurs isotopes. En frappant le fond des collecteurs, le faisceau d'ions produit un courant électrique mesuré à travers une résistance. La translation progressive du faisceau d'ions dans la fente de sortie située devant chaque collecteur permet de décrire le spectre de masse. Le dispositif de collection étant fixe, il faut ajuster un système de lentilles de focalisation ionique pour orienter les trajectoires de chaque ion afin que ces derniers atteignent le centre des collecteurs.

Le fractionnement dans un ICP-MS résulte du fait que les isotopes lourds sont concentrés vers le centre du plasma tandis que les isotopes légers sont plus excentrés. Les isotopes lourds sont transmis plus facilement dans l'analyseur, ce qui provoque un biais en faveur des masses les plus lourdes. Lors d'une analyse par ICP-MS, l'échantillon est ajouté en continu. Il n'y a donc pas d'effet de fractionnement de Rayleigh, et le niveau de fractionnement reste stable pendant et entre les analyses. Ceci permet la correction du fractionnement par rapport à un standard, mesuré entre chaque échantillon (« standard bracketing »).

2.6. Analyse minéralogique par diffraction de rayons X

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X (RX) sur l'échantillon et à mesurer l'intensité des rayons diffractés à l'aide d'un détecteur. Pour cette étude, un programme est créé pour couvrir tous les angles de $1,5$ à 14° (2θ), avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps de mesure de trois secondes par pas. Le dispositif se compose d'une anticathode produisant les RX, d'un automate pour distribuer les échantillons à analyser, d'un monochromateur, d'un détecteur et de divers filtres. Les rayons X sont produits par l'impact d'électrons sur l'anticathode dans le tube à RX. Le tube, sous vide, contient un filament de tungstène (cathode) qui est soumis à un courant d'intensité 30 mA et de tension 40 kV générant un flux d'électrons dirigés vers l'anticathode. Le tube, par mesure de sécurité, est contenu dans une enceinte en plomb qui confine les RX. Lors de l'impact, l'énergie des électrons du flux est transmise aux atomes de l'anticathode, créant des transitions électroniques. Les atomes de l'anticathode ainsi excités émettent un rayonnement et de la chaleur pour retrouver leur état stable. Des fenêtres en béryllium laissent passer le rayonnement et le dirigent sur l'échantillon. L'intensité du rayonnement est fonction du flux d'électrons et donc de l'intensité du courant appliqué (Bonnaud, 1987; Rousseau and Gibaud, 2007; Stöcker et al., 2007).

Pour réaliser un phénomène de diffraction interprétable, il est nécessaire de travailler avec des rayons incidents parallèles et de longueur d'onde connue. Un monochromateur est donc placé, entre la source des RX et le détecteur. Lors de la mesure, l'échantillon et le détecteur pivotent de façon à couvrir une gamme d'angles prédéfinie ; ce balayage permet de détecter les pics de diffraction satisfaisant la loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ où n = ordre de diffraction (nombre entier) ; λ = longueur d'onde des RX (nm); d = distance inter-réticulaire (nm) et θ angle d'incidence ($^\circ$). La longueur d'onde du rayonnement X émis est fonction de la nature de l'anticathode (ici en cuivre : $0,154$ nm $K\alpha$). Si cette loi n'est pas respectée, le réseau cristallin de l'échantillon étudié ne permet pas la diffraction cohérente des rayons incidents vers le détecteur. Elle est vérifiée quand la distance inter-réticulaire des minéraux étudiés est égale à n fois la longueur d'onde (où n est un entier et la longueur d'onde est $0,154$ nm pour le Cu). Chaque minéral a un réseau cristallin spécifique, caractérisé par un arrangement régulier et répétitif des atomes, autrement dit correspondant à des distances inter-réticulaires fixes, que la diffraction des RX permet de caractériser. Les RX diffractés sont envoyés sur le détecteur à scintillation qui convertit l'énergie du photon en énergie électrique.

Le logiciel « XRD commander » convertit ce signal électrique pour donner un diffractogramme composé d'un fond continu, toujours présent auquel se

superposent les pics de diffractions dont l'intensité est supérieure (échantillon). Un monochromateur est placé entre l'échantillon et le détecteur pour éliminer tous les rayonnements de longueur d'onde différente de la raie $K\alpha$ du cuivre qui compliquent l'interprétation des diffractogrammes. La position angulaire des pics permet l'identification de la distance inter plan atomique des minéraux. Dans le cas des minéraux argileux, la variation de la position des pics en fonction des prétraitements effectués permet l'identification des phyllosilicates présents dans l'échantillon.

3. Synthèse des résultats

3.1. Approche classique

3.1.1. Caractérisation des sols par leur minéralogie

Ces données feront l'objet d'un article à venir, qui est en cours de préparation dont le sujet traitera de la minéralogie et de l'agrégation.

La nature du substrat géologique de CA ne peut expliquer la richesse en Ca et Mg échangeables profonde, le substratum étant composé de Gaize d'Argonne, roche pauvre et siliceuse (>80%) où toutefois des strates carbonatées ont été décrites (carte géologique et d'étude de la Gaize d'Argonne par Guerin (1956)), le résultat est moins étonnant à AZ, où la roche mère est une marne du Keuper, roche qui à l'origine contenait des carbonates. Il semble peu probable que ces carbonates aient résisté aux altérations anciennes de ces matériaux, au moins dans leur partie la plus superficielle, puis à leur altération plus récente sous couverture des dépôts quaternaires donnant naissance à des sols acides de nos jours dont le pH est inférieur à celui du domaine de stabilité de la calcite.

L'identification des minéraux présents (analyse DRX sur poudres de terre fine) confirme l'absence de minéraux carbonatés porteurs de Ca sur les deux sites (on ne peut exclure par cette méthode la présence infime de minéraux résiduels calciques piégés entre les feuillets), mais permet de souligner la présence de feldspaths. Par contre l'abondance des minéraux argileux permet d'expliquer la richesse magnésienne de ces sols. Les minéraux majoritairement identifiés sont le quartz SiO_2 , l'albite (série solide dont le pôle extrême est NaSi_3O_8 mais qui peut contenir de 0 à 10 % d'anorthite, donc un peu de Ca (Calkins, 1917)) l'orthose KAlSi_3O_8 , la muscovite $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 | \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la chlorite $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ et l'illite $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Cette approche minéralogique permet une précision

satisfaisante avec une mesure allant de 3 à 63° (2 θ) avec un pas de 0.035° et un temps de mesure de 3 secondes par pas, bien qu'elle ne puisse pas détecter les traces.

Nos résultats indiquent que ces sols, entre 0 et 100 cm de profondeur, ne recèlent pas ou peu de minéraux porteurs de calcium distinguables par méthode DRX (vérification en cours par Infrarouge).

3.1.2. Caractérisation des réserves en calcium et magnésium des sols

Ces données sont présentées dans l'Article 1.

Les sols de ces deux sites sont des sols acides avec des pH proches de 4.5 (Annexe 1 - Figure A), qui présentent cependant une richesse en Ca et Mg total, variable avec la profondeur (Annexe 1 – Figure B). Pour les deux sites, les concentrations en cations totaux et échangeables présentent une très forte discontinuité vers 50 cm de profondeur, les stocks de calcium et magnésium total augmentant très fortement dans la couche argileuse profonde. Sur une épaisseur d'un mètre de sol, les quantités cumulées de Ca total sont de 19 pour AZ et de 28 t.ha⁻¹ pour CA, mais ces différences ne sont pas significatives car la variabilité spatiale est importante et, pour Mg, proches de 55 t.ha⁻¹ (57 pour AZ et 54 pour CA, avec des différences qui ne sont pas significatives). Cette abondance entraîne-t-elle pour autant une richesse en Ca et Mg échangeable ?

La réponse est à moduler car les teneurs en éléments disponibles présentent de très fortes variations avec la profondeur (Annexe 1 – Figure B). Les valeurs cumulées en éléments échangeables sur tout le profil ne sont pas négligeables sur les deux sites. Mais si on sépare le sol en trois horizons, organique, limoneux et argileux, une différence de richesse apparaît entre les sites au niveau de la couche de surface, où le site de CA s'avère plus pauvre que celui d'AZ. En effet, pour la couche [0-20cm], 6% du Ca et moins de 2% du Mg total sont disponibles à CA, tandis qu'à AZ leurs parts disponibles dépassent respectivement 13 et 5% pour Ca et Mg. L'horizon suivant [20-45cm] est remarquable par sa pauvreté sur les deux sites avec moins de 5% du Ca total sous forme disponible et moins de 1% pour Mg. En profondeur, une part importante du Ca (50% ou plus) et du Mg (>10%) est disponible.

Les rapports entre les stocks d'élément du compartiment échangeable et total (stock élément total / stock élément échangeable – Tableaux A et B – Annexe 1) varient avec la profondeur et peuvent permettre de préciser quelque peu l'origine des

éléments profonds. Pour Ca, ce ratio est de 60.3 sur l'horizon [20-30 cm] et il diminue à 1.73 dans la couche [90-110 cm] du bloc II de Clermont en Argonne. Alors qu'à Azerailles, dans le bloc II, ce même ratio est seulement de 26.4 dans la couche [20-30 cm] et diminue jusqu'à atteindre 1.05 dans la couche [80-100 cm]. Or plus ce ratio tend vers 1, plus le Ca total correspond à de l'échangeable. Vers un mètre de profondeur, dans un sol, celui du bloc II à Azerailles il n'y aurait que du Ca échangeable ! Il est possible, dès ce stade de l'étude, d'affirmer que le flux d'altération est nul, dans cet horizon et que les éléments échangeables ont une origine allochtone à l'horizon, suggérant l'existence d'une source externe de calcium. Pour le magnésium le constat n'est pas aussi tranché, car le Mg est un élément de structure des argiles trioctaédriques. Le ratio est donc moins indicatif car il n'est pas possible d'exclure une part d'altération. Cependant, les ratios dans la couche [90-110 cm] du bloc II à Clermont en Argonne, de 6.4 alors qu'il atteint 150.7 dans la couche [30-45 cm] et, de 6.57 dans la couche [80-100 cm] du bloc I à Azerailles alors qu'il atteint 201.0 sur [20-30 cm]. Les faibles rapports en profondeur suggèrent que l'altération seule ne peut être à l'origine d'un tel stock.

Le pool échangeable, qui est différent sur les deux sites en surface, serait-il dépendant des propriétés physiques des sols et notamment des conditions d'agrégation ?

3.1.3. L'agrégation est-elle un facteur discriminant de la fertilité des sols?

Ces données feront l'objet d'un article à venir, qui est en cours de préparation dont le sujet traitera de la minéralogie et de l'agrégation.

Afin d'essayer d'identifier l'origine des éléments échangeables du sol, la localisation des argiles et de vérifier si dans des sols forestiers la disponibilité des éléments est influencée par la structure, comme c'est le cas en sol agricole (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Balesdent et al., 1991; Jolivet et al., 2003), une séparation des agrégats en fonction de leur taille et de leur stabilité est réalisée (Figure 6 pour la forêt native et Annexe 1 - Figure C pour les traitements contrôle et tassé).

En forêt native de chaque site, la répartition des agrégats, séparés en trois classes 2000-200 μm , 200-50 μm , et <50 μm , est différente sur les deux sites, avec à Azerailles une dominance des agrégats grossiers 200-2000 μm et fins <50 μm tandis

qu'à Clermont en Argonne ce sont les agrégats intermédiaires 50-200 μm qui dominant.

Les fractions granulométriques par classes d'agrégats sont variables, avec des points communs et des différences selon la profondeur et entre les sites. Pour les deux sites sur [0-45 cm] les limons (limons fins + limons grossiers) représentent une large majorité des particules contenues dans les agrégats. La différence entre les deux sites se fait donc au niveau de la part minoritaire restante. A Azerailles, elle est représentée par des sables grossiers dans les agrégats grossiers, des sables fins dans les agrégats intermédiaires et des argiles dans les agrégats fins. Pour Clermont en Argonne, elle est représentée par des sables fins dans les agrégats grossiers et intermédiaires sur [0-20 cm] et des argiles sur [30-45 cm] ainsi que dans les agrégats fins sur [0-45 cm]. En profondeur, les argiles atteignent des proportions de 70% à Azerailles et de 35% à Clermont en Argonne. Pour les deux sites, les sols sont limoneux en surface et deviennent argileux en profondeur (>45 cm) et la classe d'agrégat 50-200 μm semble appauvrie en argiles par rapport aux deux autres (cela est plus visible pour le site de Clermont en Argonne). L'analyse chimique totale des différentes fractions granulométriques de chaque classe d'agrégats montre une répartition du Ca et du Mg total identique pour les deux sites. En effet le Ca total se retrouve principalement dans les limons fins et grossiers tandis que le Mg total diminue avec l'augmentation de la taille des particules, et présente un maximum dans la phase contenant le plus de minéraux argileux.

L'analyse par DRX des argiles granulométriques, après différents tests de comportement, a permis d'identifier les types de minéraux argileux présents dans les sols. Dans les horizons de surface, kaolinite, illite, vermiculite, chlorite et des minéraux intergrades sont présents sur les deux sites (Court, 2013). A noter que pour Azerailles, la minéralogie en profondeur varie puisqu'il n'y a plus que de l'illite et de la kaolinite sur l'horizon 100-120 cm et qu'à Clermont en Argonne des smectites (argiles gonflantes) à forte CEC ont été identifiées ainsi que des minéraux interstratifiés, l'illite disparaissant avec la profondeur. Les résultats obtenus ne permettent pas de valider l'hypothèse d'une différence de nature minéralogique en fonction des classes d'agrégats. Il ne semble donc pas y avoir de relation entre la nature des minéraux argileux et la taille des agrégats stables sur ces sites. Or, d'après la littérature (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1998; Balesdent et al., 1991; Jolivet et al., 2003) il y a une relation entre la taille des agrégats, leur stabilité et leur composition au moins pour le carbone. L'homogénéité des résultats et l'absence de corrélation entre une classe d'agrégat et certains types de minéraux argileux au sein d'un même horizon pourrait indiquer que les sols étudiés sont constitués d'agrégats peu stables, du moins au moment du prélèvement. Une étude a montré, sur ces sites, une forte variabilité saisonnière de l'agrégation du sol (Bottinelli, 2012). Il est possible également que les argiles totales ne soient pas, dans un sol acide, des

indicateurs suffisamment discriminants : afin de préciser cette étude de la corrélation entre des agrégats et la nature des minéraux argileux, l'étude des argiles fines (<0.1 μm) présente un intérêt certain (Hubert et al., 2012; Laird et al., 1991).

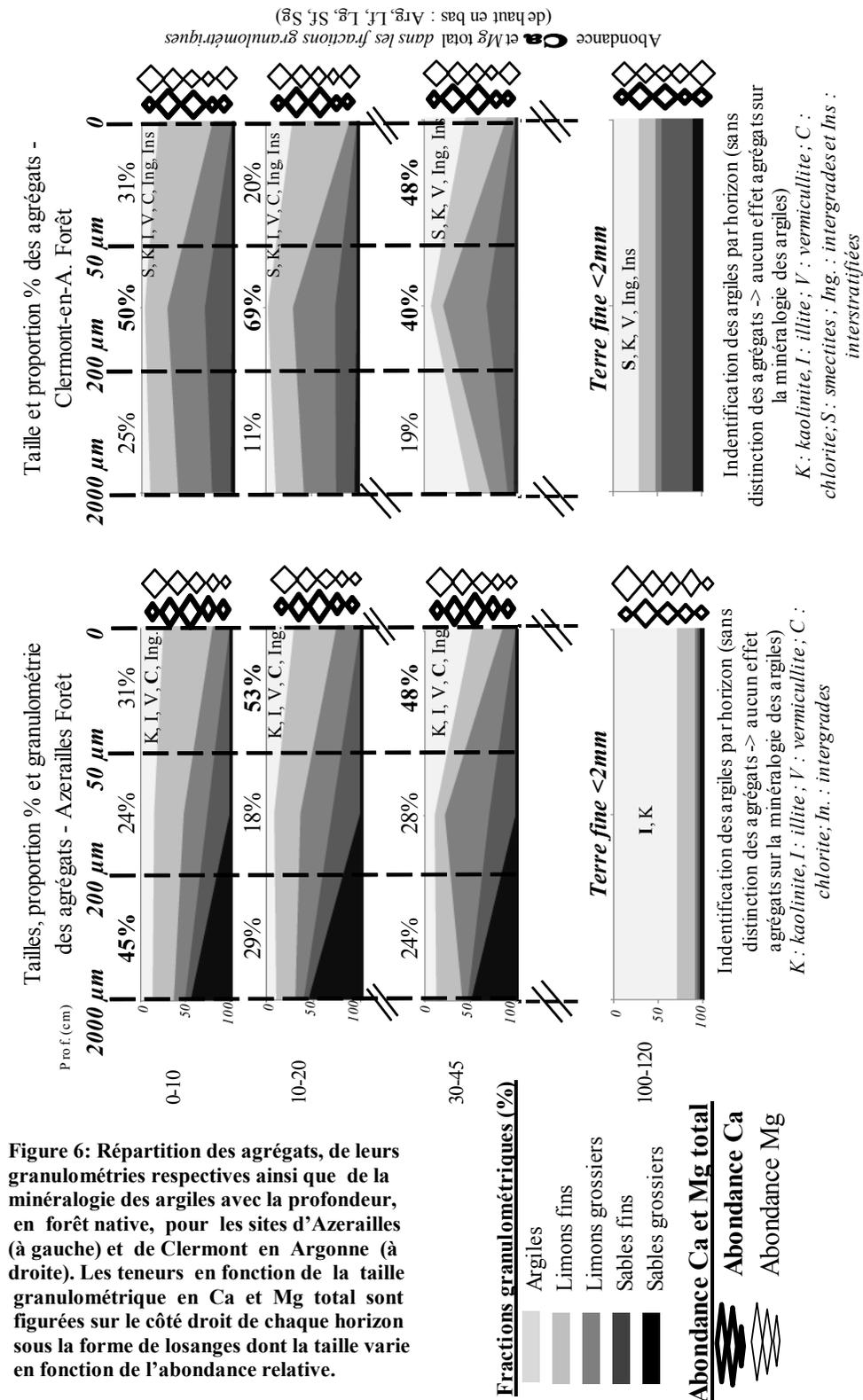
Dans les traitements contrôle et tassé (Annexe 1 – Figure C), les tendances observées sont les mêmes que pour la forêt native à Clermont en Argonne, ce qui montre que pour ce site, ni la coupe à blanc, ni le tassement du sol n'ont eu d'effet sur l'agrégation ou ces effets ne sont pas visibles à partir des traitements réalisés ici. A Azerailles, si les résultats obtenus pour le traitement témoin C ne montrent pas de différence et donc pas d'effet de la coupe à blanc, le tassement quant à lui semble avoir homogénéisé la structure du sol, avec des agrégats quasi équi-distribués dans les trois classes.

Le site de Clermont en Argonne, en surface [0-45 cm], est riche en agrégats intermédiaires essentiellement limoneux qui forment un réservoir de Ca total important mais qui, ne possédant pas d'argiles, n'a qu'une faible CEC. Cette particularité est à même d'expliquer la pauvreté en éléments échangeables en surface pour ce site, A Azerailles, la teneur plus importante en argiles dans les agrégats majoritaires (gros + fins) du même groupe d'horizons, permettrait d'expliquer une rétention plus importante des cations.

Pour le calcium, les données des forêts natives (Figure 7) montrent que les agrégats riches en matière organique MO (carbone C et azote N) et argiles sont essentiellement les agrégats grossiers et les fins sont également les plus riches en Ca échangeable (il faut tenir compte de l'abondance de chaque classe d'agrégats). Il y a donc moins de Ca échangeable dans les agrégats intermédiaires (50-200 μm) qui sont les agrégats les plus pauvres en « échangeurs ». A noter que pour Azerailles, dans les agrégats fins de l'horizon [0-10 cm], le Ca échangeable n'est lié qu'aux limons fins (peu d'argiles et peu de MO). En profondeur, pour les deux sites, environ 50% du Ca est échangeable, malgré des taux d'argiles différents.

La nature et la quantité des minéraux argileux du sol sont des critères importants pour la disponibilité des éléments nutritifs, en lien avec le milieu (pH). Il est intéressant de noter que la forte quantité d'argile (70%) avec une CEC relativement faible dans l'horizon profond du sol d'Azerailles peut se traduire par une capacité de rétention des éléments voisine de celle de l'horizon analogue observé à Clermont en Argonne moins argileux (30%) mais avec une CEC plus élevée : la compensation quantité – qualité y est parfaite ! En effet, la CEC varie d'un phyllosilicate à l'autre : 5-15 pour la kaolinite, 10-40 pour l'illite et la chlorite, 80-150 pour la smectite et 100-150 pour la vermiculite (Morel, 1996). Cette propriété des horizons argileux est très importante pour la biodisponibilité des éléments nutritifs d'un sol, y compris pour des éléments n'existant pas dans la structure des minéraux, tel le calcium dans le cas présent.

Les données des traitements témoin (C) (Annexe 1 – Figures D et E) indiquent une diminution du Ca échangeable, qui serait due à la diminution de la matière organique suite à la coupe mais aucun effet supplémentaire lié au tassement n'a été constaté. Les faibles différences observées sont le fait d'une variabilité spatiale assez importante, notamment à Azerailles, qui rend les résultats parfois complexes à expliquer.



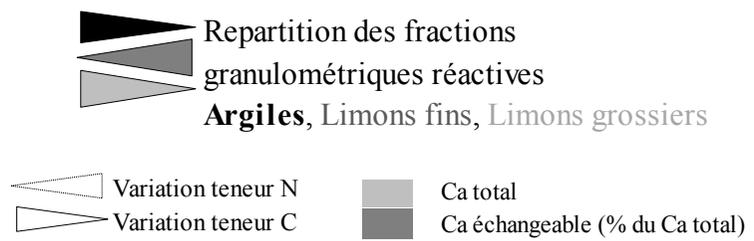
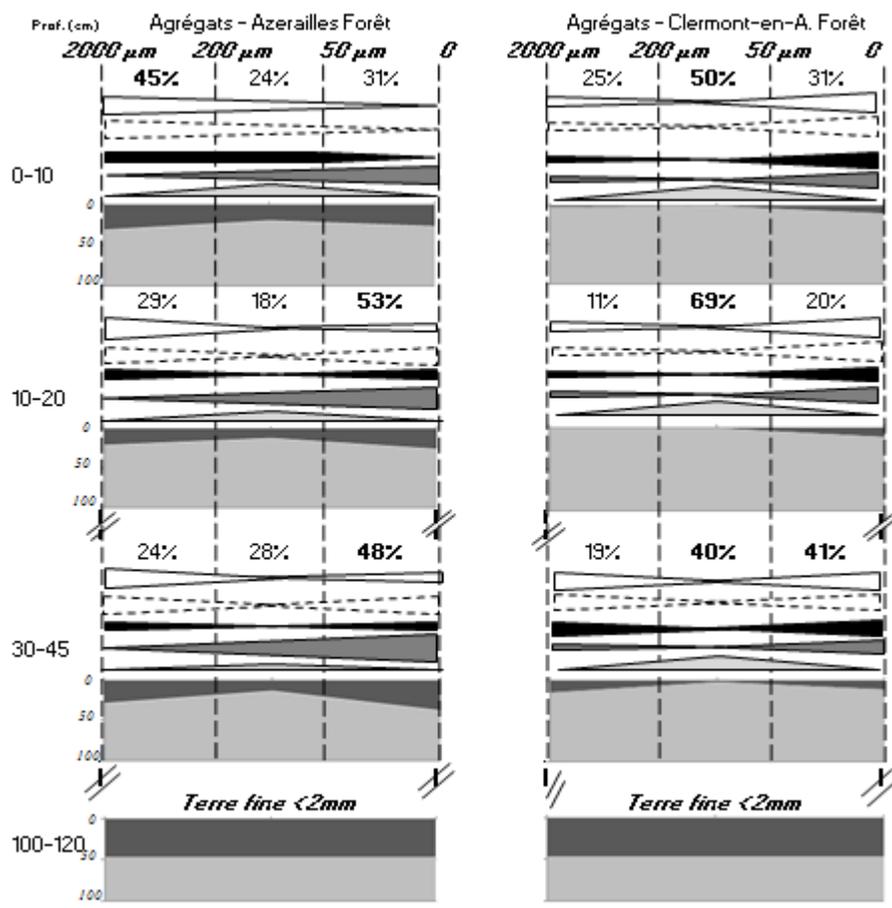


Figure 7 : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Ca échangeable par rapport au Ca total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuse ainsi que C et N en forêt natives à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

Pour le magnésium, en forêt native (Annexe 1 – Figure F), la fraction de Mg échangeable est peu abondant et elle se trouve surtout dans les agrégats fins (<50

μm) riches en argiles et limons fins à Azerailles (proche de 4% du Mg total dans toutes les fractions, il atteint 10.2% dans les agrégats fins de l'horizon [30-45 cm]). La fraction de Mg échangeable est toujours inférieure à 1% à Clermont en Argonne (forêt et traitements à toutes profondeurs) ce qui rend impossible sa localisation précise. A noter que pour les deux sites l'horizon profond [100-120 cm] est le plus riche en magnésium échangeable, ce qui peut être dû à la seule abondance des argiles à cette profondeur, où il serait retenu par échange d'ions, quelle qu'en soit l'origine, altération locale ou provenant d'une source allochtone. Cependant comme la quantité de Mg total est très élevée dans cet horizon argileux (élément de structure des minéraux argileux), celle du pool échangeable reste relativement faible en comparaison. La comparaison de ces stocks de Mg permet de faire deux hypothèses ; (i) soit l'altération est faible ; (ii) soit l'altération est normale à forte mais le Mg échangeable libéré est désorbé par un flux important de Ca (10 fois plus concentré en Ca que Mg) qui pourrait provenir d'une nappe souterraine (*cf.* 3.1.7.).

Dans les traitements témoin (C) (Annexe 1 – Figures G et H), la coupe à blanc provoque une diminution de la quantité de matières organiques et donc le stock de Mg échangeable pour les deux sites. Le tassement n'a pas eu d'effet supplémentaire mesurable.

Afin d'aller plus loin dans l'identification des minéraux argileux, les argiles fines ($<0.1 \mu\text{m}$) ont été extraites afin de savoir si des minéraux à forte CEC n'étaient pas occultées par les argiles grossières ($0.1-2 \mu\text{m}$) lors de l'analyse en DRX. Au vu des premiers résultats, qu'il sera nécessaire de compléter, le comportement des argiles fines dans l'horizon profond à Azerailles est typique d'un minéral riche en illite qui contient un peu de smectite dont le comportement était totalement occulté lors de l'analyse de la fraction totale [$0-2 \mu\text{m}$].

L'analyse des argiles fines dans les agrégats a permis de les localiser dans des classes particulières d'agrégats. En effet, la présence d'argiles fines 2/1 expansibles a été observée majoritairement dans les agrégats fins à Clermont en Argonne et un peu dans les agrégats grossiers. Ces argiles à forte CEC ne sont pas retrouvées dans les agrégats intermédiaires qui sont cependant les plus abondants. La faible CEC des horizons de surface à Clermont en Argonne, mesurée avant tassement (Résultats Arras, 2006) peut donc s'expliquer par une absence d'argiles à forte CEC dans les agrégats majoritaires. Pour Azerailles, l'étude de ces argiles fines a mis en évidence une quantité d'argiles expansibles qui n'étaient pas détectables dans la fraction argileuse totale ($<2 \mu\text{m}$), localisée uniquement dans les agrégats les plus grossiers ($200-2000 \mu\text{m}$) abondants en surface. Remarque : une faible quantité a été détectée dans les agrégats les plus fins $<50 \mu\text{m}$ dans le sol de la forêt native. L'agrégation joue donc un rôle sur la répartition des argiles expansibles fines qui ne

sont jamais présentes dans les agrégats intermédiaires 50-200 μm . Les différences de répartition des agrégats et donc d'argiles fines expansibles peuvent en partie expliquer la différence de rétention du Ca et Mg échangeables dans les horizons de surface (Spectres DRX présentés en Annexe 2).

L'agrégation n'est pas la même sur les deux sites avec à Clermont en Argonne une abondance plus importante pour la classe d'agrégats de taille intermédiaire qui sont pauvres en argiles et matières organiques.

Le Ca échangeable se répartit dans les agrégats fins et grossiers à Clermont en Argonne (lié à la quantité de MO et d'argiles) alors qu'il est équi-reparti à Azerailles (même dans les agrégats fins où les quantités de MO et argiles sont relativement faibles et les teneurs en limons grossiers sont fortes).

Les argiles fines 2/1 à forte CEC sont présentes à Azerailles alors que leur signal était masqué lors de l'analyse des argiles totales. Pour les deux sites, ces argiles fines ne sont pas retrouvées dans les agrégats intermédiaires [50-200 μm].

Malgré ces différences de fertilité de surface, les peuplements se développent-ils de la même manière sur les deux sites ? La richesse en éléments échangeables de surface modifie-t-elle la santé et la production des peuplements ?

3.1.4. Caractérisation des peuplements par quantification de la biomasse et de la minéralomasse sur les deux sites

La biomasse est par définition la masse totale de l'ensemble des êtres vivants occupant, à un moment donné, un biotope bien défini. La minéralomasse est associée à la biomasse, néologisme représentant la masse des éléments minéraux retenus au sein de la biomasse (Ranger, 1981). Ainsi, biomasse et minéralomasse permettent de quantifier la masse des végétaux et de minéraux fixés, aussi bien au niveau aérien qu'au niveau du sol : c'est donc une notion centrale à prendre en compte dans l'étude des cycles biogéochimiques dans les écosystèmes, ces flux permettant de quantifier le prélèvement d'éléments dans le sol et les exportations éventuelles en cas de récolte (Etude détaillée réalisée par Lukas (2014)).

3.1.4.1. Site de Clermont en Argonne (CA)

En forêt mature de Clermont en Argonne, les comparaisons de la biomasse aérienne totale montrent des différences entre les 3 parcelles (Annexe 3 – Figure E). La première différence se fait au niveau de la variabilité spatiale qui est forte sur les 3 parcelles inventoriées avec une biomasse moyenne sur les trois parcelles de

400±69 t.ha⁻¹ (avec pour les trois parcelles 307, 421 et 473 t.ha⁻¹). Sur ce site, la biomasse du tronc représente 69% (64% bois et 5% pour l'écorce), celle des branches 30.5% et celle des feuilles 0.5%. La variation en fonction du compartiment est parallèle à celle de la biomasse puisque la concentration en carbone varie très peu, autour de 50%, entre les différents organes. Par ailleurs, les concentrations en éléments minéraux diffèrent largement entre les compartiments. Par exemple, l'écorce est toujours enrichie par rapport au bois, elle comporte notamment 0.96% de N (0.07% pour le bois), 0.332% pour K (0.151% pour le bois), 1.15% de Ca (0.13% pour le bois) et 0.04% de Mg (0.01% pour le bois). La tendance est la même entre les feuilles, qui sont enrichies par rapport aux branches.

L'étude des litières au sol, sur le site de Clermont en Argonne, indique que la grande majorité de la biomasse est due aux feuilles avec 2.5 ±0.05 t.ha⁻¹ contre 0.18±0.07 t.ha⁻¹ pour celle du bois (Annexe 3 – Figure F). Les feuilles de litières proviennent de trois essences : hêtres, chênes mais également quelques érables. Les quantités de feuilles de hêtre (1.21±0.36 t.ha⁻¹) et de chêne (0.99±0.23 t.ha⁻¹) ne sont pas significativement différentes. Pour les feuilles d'érable (0.31±0.44 t.ha⁻¹), les résultats moyens sont différents car la variabilité spatiale est très grande (une seule des trois parcelles en possède avec une biomasse de 0.93 t.ha⁻¹). L'étude des concentrations en éléments minéraux révèle des disparités en fonction du type de compartiment tombé au sol. La minéralomasse des feuilles est composée, entre autre, de 48.5% de C, 1.9% d'N, 0.278% de K, 0.21% de Ca, 0.025% de P et 0.02% de Mg.

A Clermont en Argonne, la végétation spontanée ne présente pas de différences significatives en fonction du traitement (témoin ou tassé) ni pour la biomasse ni pour la minéralomasse. La composition floristique herbacée est très hétérogène mais n'est liée ni au bloc ni au traitement (Annexe 3 – Figures G et H). Pour les traitements témoins des trois blocs, la biomasse de ronces est majoritaire (et largement supérieure à celle des joncs) avec 56.2% pour le bloc I (12.2% de joncs), 73.9% pour le bloc II (2.6% de joncs) et 44.3% pour le bloc III (23.1% de joncs). La végétation spontanée semble par contre insensible sur ce site à la contrainte tassement du sol : pour le bloc I : 23.5% de joncs ; 26.2% de ronces ; et 24% de callune, pour le bloc II : 2.3% de joncs; 57.8% de ronces et 30.5% de canche flexueuse et pour le bloc III : 23.1% de joncs et 49.4% de ronces.

Dans ce site, une végétation ligneuse composée de bouleau, charme, tremble, saule, hêtre, érable et genêt s'est de plus rapidement développée (Annexe 3 – Figure I). Les inventaires ont mis en évidence que le nombre de tiges n'est pas significativement différent entre les traitements. La biomasse ligneuse de la

végétation arbustive spontanée est fortement dominée par le bouleau qui représente 27.4 t.ha⁻¹ (soit 75% du total), puis arrivent le saule avec 3.3 t.ha⁻¹ (soit 9%), le charme et le tremble avec 2.3 t.ha⁻¹ chacun (soit 6.3% pour le charme et pour le tremble) et plus anecdotiquement, le hêtre et l'érable avec 0.6 t.ha⁻¹ (soit 1.6% pour le hêtre et pour l'érable) et enfin le genêt, très négligeable, 0.00014 t.ha⁻¹ (soit 0.0004%). Les données montrent que, la biomasse aérienne de ces petits arbres se répartit majoritairement dans le tronc (48%), puis dans les branches (35%) et enfin dans les feuilles (17%) et ne diffère pas selon l'essence (pour le genêt à balai les compartiments n'ont pas été séparés). La minéralomasse quant à elle est majoritairement contenue dans le bouleau, l'essence majoritaire en biomasse. Cependant, en termes de concentration en éléments minéraux pour chaque essence, le bouleau apparait comme l'essence qui contient le moins de Ca et Mg dans son tronc (0.14% Ca et 0.03% Mg), ses branches (0.29%Ca et 0.05% Mg) et ses feuilles (0.59% Ca et 0.20%Mg) et le saule celle qui en contient le plus (0.46%Ca et 0.04%Mg dans le tronc ; 0.84%Ca et 0.08%Mg dans les branches et 1.36%Ca et 0.31%Mg dans les feuilles). Les autres essences se situant entre les deux avec des pourcentages en Ca et Mg, respectivement, dans le tronc de 0.3 à 0.4% et 0.05 à 0.06%, dans les branches de 0.6 à 0.7% et 0.8 à 0.11% et dans les feuilles de 0.7 à 1.4% et 0.12 à 0.24%.

3.1.4.2. Site d'Azerailles (AZ)

En forêt mature d'Azerailles, les résultats montrent que la biomasse totale aérienne présente une forte variabilité spatiale (Annexe 3 – Figure A) avec une valeur moyenne sur les deux parcelles de 379±140 t.ha⁻¹ (avec 520 t.ha⁻¹ pour la parcelle 1 et 239 t.ha⁻¹ pour la parcelle 2). La biomasse diffère également entre les différents compartiments : le tronc représente en moyenne 69% de la biomasse totale aérienne (avec 65% pour le bois et 4% pour l'écorce), alors que les branches et les feuilles représentent respectivement 30% et 1% de la biomasse totale aérienne. Le carbone varie donc logiquement de la même manière en fonction des parcelles avec, par exemple, 73 t.ha⁻¹ dans la parcelle 1 et 33 t.ha⁻¹ dans la parcelle 2 pour le C des branches. La variation en fonction du compartiment est parallèle à celle de la biomasse puisque la concentration en carbone varie très peu, autour de 50%, entre les différents organes : le tronc représentant la majorité (68% en moyenne). Il existe pour tous les autres éléments, une forte différence de concentration entre les compartiments. Exemple pour l'écorce qui est plus concentrée que le bois de tronc, avec notamment 0.75% de N (0.08% pour le bois), 1.33% de Ca (0.17% pour le bois) 0.34% de K (0.15% pour le bois), 0.04% de Mg (0.02% pour le bois) et 0.025% de P (0.005% pour le bois). La tendance est la même entre les branches et les feuilles où les feuilles sont plus concentrées en éléments que les branches.

Les litières au sol représentent une biomasse qui varie en fonction du type de végétation et du compartiment retombant au sol (feuilles ou bois, Annexe 3 – Figure B). Les feuilles de hêtre représentant ici la biomasse la plus élevée avec $2.41 \pm 0.26 \text{ t.ha}^{-1}$ contre $0.23 \pm 0.18 \text{ t.ha}^{-1}$ pour les feuilles de chêne et $0.13 \pm 0.07 \text{ t.ha}^{-1}$ pour le bois. Cette biomasse est composée, en autres, de 48.5% de C, 1.7% de N, 0.28% de K, 0,17% de Ca, 0.04% de Mg et 0.026% de P.

Sur les sites expérimentaux, après la coupe à blanc et la plantation de chêne sessile à $1600 \text{ tiges.ha}^{-1}$, une végétation spontanée s'est installée, conduisant à une forte discrimination en fonction des traitements attestant des modifications profondes affectant le sol ayant subi un tassement (Annexe 3 – Figures Cet D). En effet, pour le traitement témoin ce sont les ronces *s.l.* (incluant la ronce à mûres *Rubus fruticosus* et le framboisier sauvage *Rubus idaeus*) qui représentent la majorité de la biomasse et de la minéralomasse (73% de la biomasse et de la minéralomasse totale) alors que dans le traitement tassé ce sont les joncs et la glycérie qui composent la majorité de la biomasse et minéralomasse (respectivement 47% et 39% de la biomasse totale et 39% de la minéralomasse totale pour les deux espèces). Les ligneux sont encore peu abondants.

3.1.4.3. Comparaison des sites : AZ vs. CA

Les forêts natives des deux sites présentent peu de différences au regard de la biomasse et minéralomasse telle qu'elle a été estimée. Les biomasses sont, en moyennes de 379.5 t.ha^{-1} à Azerailles et de 400 t.ha^{-1} à Clermont en Argonne et les minéralomasses Ca et Mg des deux sites sont très proches et non significativement différentes avec $948.7 \pm 351.8 \text{ kg.ha}^{-1}$ de Ca et $87.6 \pm 32.4 \text{ kg.ha}^{-1}$ de Mg à Azerailles et $827.7 \pm 142.9 \text{ kg.ha}^{-1}$ de Ca et $67.0 \pm 11.5 \text{ kg.ha}^{-1}$ de Mg à Clermont en Argonne.

Les quantités de litières au sol et les chutes annuelles de litières permettent d'estimer pour chaque site un turnover moyen qui est de 1.72 ± 0.23 ans pour les feuilles et de 4.37 ± 1.11 ans pour le bois à Azerailles et de 2.31 ± 0.09 pour les feuilles et 6.34 ± 2.49 ans pour le bois à Clermont en Argonne. A noter que la comparaison des chutes de litières de ces sites (2.8 t.ha^{-1}) avec les données RENECOFOR montre que cette biomasse est bien inférieure à la moyenne répertoriée pour une futaie de 100 ans (4 t.ha^{-1}) (Peaucelle, 2011) ce qui peut être dû à des situations voire à des années singulières, en effet, les inventaires conduisent à un site index de forêts productives.

Après la coupe à blanc avec ou sans tassement, la végétation spontanée est très différente sur les deux sites, malgré une végétation initiale assez similaire (nombre d'espèces inférieur et à caractère plus acidiphile à Clermont en Argonne

qu'à Azerailles (Brêthes, 2007-2008)) et des traitements expérimentaux identiques. En effet, à Azerailles le tassement des sols a entraîné le développement d'une végétation majoritairement hygrophile comme le jonc au détriment des ronces qui se développent essentiellement dans le traitement témoin. Alors qu'à Clermont en Argonne, si la ronce est bien dominante sur les traitements témoins, elle l'est aussi sur les traitements tassés (sauf dans le bloc I où la végétation se répartit quasi équitablement entre ronces, joncs et callune), pourtant les sols de Clermont en Argonne sont tout aussi affectés par l'hydromorphie après tassement que sur le site d'Azerailles.

La croissance des chênes sessiles plantés après le tassement montre un résultat inattendu. En effet, la faible fertilité de surface à Clermont en Argonne laissait présager une croissance plus faible qu'à Azerailles ; les résultats montrent qu'il n'en est rien et que le taux d'accroissement est le même pour les deux sites. Cinq ans après le tassement, la hauteur des chênes est de 1.99 ± 0.18 m à Clermont en Argonne dans le traitement témoin (1.71 ± 0.14 m dans le traitement tassé) contre 1.91 ± 0.04 m à Azerailles dans le témoin (1.51 ± 0.18 m dans le traitement tassé). La différence de fertilité en surface n'a donc pas entraîné de différence sur le taux d'accroissement des chênes (Annexe 3, figure J).

Remarque : Pour chaque site, l'effet du tassement est bien visible avec un accroissement plus faible des chênes que dans le traitement témoin. A Clermont en Argonne, dans le traitement tassé amendé, l'accroissement est le même que dans le traitement témoin. L'amendement contrebalancerait les effets du tassement au niveau de la croissance des arbres.

En forêt, sur les deux sites, la biomasse et la minéralomasse des peuplements natifs ne sont pas différents, pour un même âge des peuplements (environ 80 ans), les chutes de litières sont proches. Sur les sites expérimentaux, l'accroissement des jeunes chênes sessiles (plantés après coupe à blanc et tassement ou non) est relativement identique sur les deux sites alors que les réserves en calcium et magnésium échangeables sont plus faibles à Clermont en Argonne. Cette bonne santé du peuplement à Clermont en Argonne malgré une fertilité très faible en surface peut-elle être imputée à des différences au niveau des apports atmosphériques ?

3.1.5. Les apports atmosphériques et interactions avec la canopée

Ces données sont présentées dans l'article 1.

Si, au premier abord, les faibles réserves disponibles ne semblent pas limiter la croissance des arbres, cela doit s'expliquer par le fait qu'ils arrivent à trouver ce dont ils ont besoin ailleurs que dans les horizons de surface [0-45 cm] des sols. Mais alors, les apports atmosphériques peuvent-ils expliquer les stocks d'éléments disponibles en surface plus faibles à Clermont en Argonne qu'à Azerailles ?

Les apports atmosphériques représentent souvent une entrée significative de nutriments dans les écosystèmes forestiers se développant sur roche pauvre (l'apport est supérieur à ce que le sol lui-même peut fournir par altération des minéraux primaires). Cependant, le rôle de ces apports varie avec la saison ; en effet les apports d'hiver, quand la végétation ne prélève pas, n'a pas le même intérêt que ceux arrivant pendant la saison de végétation, sauf s'ils sont stockés sous forme échangeable dans le sol. Sachant que les stocks en éléments échangeables sont faibles dans la partie superficielle des sols, les flux d'éléments apportés par les dépôts atmosphériques d'hiver doivent nourrir pour partie le drainage. Les apports atmosphériques sont-ils essentiels pour ces écosystèmes, malgré la présence d'une grande richesse en Ca et Mg en profondeur ?

Pour le site de Clermont en Argonne CA, les dépôts humides représentent un apport de $4.8 \text{ kg ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Ca (dont 3.7 en période de végétation qui peut être utile aux arbres) et $0.75 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Mg (dont 0.35 en période de végétation) dans les précipitations incidentes, ce qui représente plus du double de l'apport reçu à Azerailles (*cf.* ci-dessous - environ 250% de Ca et Mg en plus à Clermont en Argonne - Annexe 4 – Figure A). Quant aux flux annuels de Ca et de Mg dans les pluviollessivats, ils sont eux aussi supérieurs à ceux d'Azerailles mais la différence est moins marquée (50% de plus à Clermont en Argonne). A Clermont en Argonne, l'apport est de $8.8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Ca (dont 7.0 durant la période de végétation) et $2.05 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Mg (dont 1.44 durant la période de végétation).

A Azerailles AZ, les précipitations incidentes (dépôts humides, Annexe 4 – Figure A) représentent un apport de $2.1 \text{ kg ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Ca (dont 1.6 durant la période de végétation) et $0.28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Mg (dont 0.16 durant la période de végétation) et dans la pluie hors couvert. Les flux annuels entrant via les pluviollessivats représentent $5.9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de Ca (dont 4.2 durant la période de végétation) et $1.5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de Mg (dont 0.9 durant la période de végétation). Pour les deux sites, les apports les plus importants via les pluviollessivats se font durant la période de végétation (mars à novembre) lorsque l'indice de surface foliaire LAI (Leaf area surface index) est grand.

Le flux de Ca peut être très important dans les pluviollessivats en juillet ($2.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mois}^{-1}$ vs. la pluie hors couvert $1.2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mois}^{-1}$ à Clermont en Argonne, Annexe 4 – Figure A) et être égal à celui de la pluie hors couvert en août ce qui met en évidence des phénomènes de lessivage et d'absorption/récrétion qui varient fortement avec les saisons. Il en va de même pour le Mg. Un calcul simple de partition des apports atmosphériques est réalisé d'après Marques et al. (1997) (adapté d'Ulrich (1983)) afin d'estimer les dépôts secs et l'interaction avec la canopée (récrétion ou absorption).

Pour le site de Clermont en Argonne, en moyenne sur l'année, les apports sont de : $5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $0.75 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour les dépôts humides, $2.8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $0.34 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour les dépôts secs et $3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $1.33 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour la récrétion. A noter que $0.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $0.08 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg sont absorbés directement par les feuilles.

A Azerailles, en moyenne sur l'année, les apports sont inférieurs à ceux de CA avec : $2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $0.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour les dépôts humides, $2.4 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $0.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour les dépôts secs et $2.8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca et $1.1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Mg pour la récrétion (Annexe 4 – Figure B). A noter que $0.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de Ca sont absorbés directement par les feuilles.

L'apport en Ca par les dépôts atmosphériques (hors couvert) est 2.5 fois plus important à Clermont en Argonne qu'à Azerailles et 30 fois plus important pour le Mg. Cette différence tient surtout aux apports par les dépôts humides, ce qui peut s'expliquer par une pluviométrie plus importante. Pour ce qui est des dépôts secs, ils sont supérieurs ou égaux aux dépôts humides en Ca et Mg à Azerailles, alors qu'à Clermont en Argonne ils ne représentent qu'environ la moitié des dépôts humides. Les apports atmosphériques varient localement en fonction des particules minérales contenues dans la pluie provenant de l'érosion éolienne qui peut émettre jusqu'à $1500 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de particules atmosphériques $<10 \mu\text{m}$ dans les régions cultivées européennes (Korcz et al., 2009). Il semblerait alors assez simple d'expliquer l'apport atmosphérique en cations supérieur à CA par l'érosion des sols carbonatés agricoles du bassin de Paris et/ou viticoles de Champagne et de supposer que l'origine des pluies soit légèrement différente sur les deux sites.

Nos résultats vérifient que la composition chimique de la pluie est modifiée par les interactions avec la canopée avant d'arriver au sol (enrichissement en particulier en Ca et Mg). Les interactions avec la canopée varient au cours de l'année pour les feuillus, car l'interception est fonction du LAI qui diminue fortement lorsqu'il n'y a plus de feuilles. Les pluviollessivats représentent un flux important, supérieur à celui des précipitations incidentes pour l'apport de nutriments biodisponibles (Parker, 1983). Les grandes surfaces foliaires qui interceptent les

précipitations dans un écosystème forestier permettent d'augmenter la charge en certains éléments par rapport à la pluie incidente par la lixiviation des éléments récrétés par les feuilles et par l'accumulation de dépôts secs (Eaton et al., 1973; Lindberg and Lovett, 1985; Tukey, 1970). Herrmann et al. (2006), ont montré que les dépôts de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+} sont influencés par la lixiviation foliaire de ces cations et variable selon l'essence forestière, la saison et non par l'étendue de la canopée qui influence surtout N-NH_4 , K^+ , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Les calculs de partition des dépôts atmosphériques (Annexe 4 – Figure B) indiquent, pour les deux sites, que la récrétion est importante pour les deux éléments : (i) le pourcentage de Ca récrété en moyenne sur l'année est de 28% à Clermont en Argonne avec 33% durant la période de végétation et 6% hors période de végétation et 41% à Azerailles avec 36% durant la période de végétation et 54% hors période de végétation (la récrétion au sens large en période hivernale n'est pas due aux feuilles, mais peut être due à l'activité de la phyllosphère ou des lichens) ; (ii) le pourcentage de Mg récrété en moyenne sur l'année est de 55% à Clermont en Argonne (avec 70% durant la période de végétation et 20% hors période de végétation) et 65% à Azerailles (avec 65% durant la période de végétation et 64% hors période de végétation).

Dans la littérature, Ca est considéré comme un élément plutôt immobile (par rapport à des éléments comme le potassium ou le magnésium qui sont très mobiles, car ils ne sont pas immobilisés dans des structures) et de très rares études, comme celle de van Der Heijden (2013a), font état d'une possible récrétion de Ca.

De plus, les calculs montrent aussi que l'absorption directe de Ca n'est pas négligeable sur les deux sites, avec 8% en moyenne sur l'année à Clermont en Argonne et 15% en moyenne sur l'année à Azerailles. L'absorption du Mg semble dépendre du site avec 7% en moyenne sur l'année à Clermont en Argonne (0% durant la période de végétation et 13% hors période de végétation) et 0% à Azerailles.

Malgré des apports assez importants par les dépôts atmosphériques, cette entrée seule ne peut justifier la présence de stocks aussi importants de Ca (et Mg) échangeable(s) en profondeur, mais peut permettre de comprendre comment la végétation peut au moins pour partie, satisfaire ses besoins nutritifs (en surface).

Un flux important existe dans des écosystèmes pauvres : la chute et minéralisation des litières. Les chutes de litières (branches, feuilles, fruits) sont-elles importantes ? Sont-elles les mêmes sur les deux sites ?

Le recyclage biologique à travers la minéralisation des litières peut-il également soutenir la nutrition de surface à défaut de participer aux stocks

profonds ? Quelle est la quantité et la composition des litières ? Quelle est la dynamique de dégradation des litières sur ces sites ?

A noter que l'étude de l'apport de nutriments venant de l'altération sera abordée par la suite à l'aide de l'étude des isotopes du Sr dans les différents compartiments de l'écosystème (c.f. 3.2. Approche isotopique).

Les apports atmosphériques et pluviolessivats représentent une source plus importante à Clermont en Argonne là où la fertilité de surface est la plus faible. Cette très faible fertilité à CA n'est donc pas corrélée à de plus faibles apports à la surface du sol par dépôts atmosphériques et pluviolessivats. Cette différence de fertilité pourrait-elle alors provenir d'un recyclage plus fort des litières sur le site d'Azerailles ? En effet, les quantités de litières sont les mêmes sur les deux sites, et les compositions relativement proches mais la cinétique de dégradation peut être différente sur les deux sites.

3.1.6. Cinétique de dégradation de litières *in-situ*

Ces données sont présentées dans l'Article 1.

Un premier calcul, simpliste, semble indiquer que le turn-over des litières est plus rapide à Azerailles qu'à Clermont en Argonne. Pour vérifier et apporter des précisions à ce calcul simple, une expérience de dégradation de litière *in-situ* a été réalisée.

Durant la première année d'expérimentation *in-situ* de dégradation de litières, la perte de masse était significativement plus importante à Clermont en Argonne qu'à Azerailles (Annexe 5 – Figure B). En 4 mois, 17.9+/-3.2% de perte de masse est estimée à Clermont en Argonne contre seulement 3.6+/-1.4% à Azerailles. Au bout d'un an, les différences entre les sites deviennent faibles et en 33 mois (septembre 2013) la tendance s'inverse, avec une perte de masse de 72.9+/-7.4% à Clermont en Argonne contre 86.5+/-3.9% à Azerailles.

La dynamique de dégradation des litières est très différente sur les deux sites. Le tableau 1 compare le taux de calcium et magnésium au carbone résiduel, aux mêmes pas de temps.

A Azerailles, la libération du calcium et du magnésium se fait de manière plus lente que celle du carbone. En effet, au bout de six mois (valeurs encadrées, Table 1), alors qu'il ne reste plus que 82 à 83% de C, il reste encore 93.6 à 109% de Ca et 94.7 à 154.6% du Mg mais la dégradation semble s'amorcer, sauf pour la répétition

1 à Azerailles. (qui diffère significativement des autres par une libération beaucoup plus lente). Au bout de 9 mois la différence commence à s'atténuer entre les deux sites pour le calcium (reste $48 \pm 10\%$ de Ca à CA et $78 \pm 16\%$ à AZ), mais reste très marquée pour le magnésium (reste $44 \pm 7\%$ de Mg à CA et $86 \pm 37\%$ de Mg à AZ).

A Clermont en Argonne, la libération du calcium et secondairement du magnésium (sauf pour la répétition 2) se fait de manière plus rapide que celle du carbone (Tableau 1). En effet, en un mois les litières ne contiennent plus que de 59 à 79% du Ca et 46 à 57% du Mg alors qu'il reste 87 à 91% du C. Par la suite, la libération de calcium et de magnésium ralentit fortement alors que celle du carbone continue progressivement. La cinétique de dégradation des litières dépend fortement du site, mais la forte hétérogénéité intra site complique les conclusions (répétition 1 à Azerailles vs. 2 et 3).

La libération rapide du calcium lors de la dégradation des litières à Clermont en Argonne conduit à des flux de Ca de 3.5 à $8.8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ en un mois (Annexe 5 – Figure C), les flux mensuels de magnésium s'échelonnent entre 0.3 et $1.6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Tout se passe comme si l'écosystème s'était adapté à palier ses carences en cations nutritifs par des stratégies de dégradation et de minéralisation rapides des litières. A Azerailles, la libération de calcium et magnésium est quasi nulle en phase initiale et entraîne des flux très faibles durant les 6 premiers mois, malgré un flux constant de libération de carbone ($0.37 \pm 0.01 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ sur la période allant de novembre 2011 à juin 2012). Les flux augmentent au bout de 7 mois pour le calcium (0.2 à $2.8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ durant le mois de juin) et pour le magnésium (0 à $0.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ en juin) avec cependant une forte variabilité spatiale.

Ces sources « conventionnelles » de nutriments permettent de mieux comprendre l'origine de ressources pour la nutrition des arbres, mais ne peuvent suffire à expliquer des stocks aussi importants en profondeur, en effet en imaginant un écosystème sans aucune perte, il faudrait environ 900 (AZ) et 1300 ans (CA) pour constituer de telles réserves de Ca échangeable avec uniquement les apports atmosphériques (l'altération étant faible sur ces sols acides) et de 4000 (AZ) à 5200 ans (CA) pour le Mg.

L'hypothèse d'une troisième source qui pourrait être une nappe souterraine minéralisée est posée et devra être testée pour savoir si elle peut nourrir les arbres directement ou indirectement en rechargeant la CEC des sols.

Table 1 : Quantité (masse sèche) et composition (Ca, Mg et C contenu dans les litières, % restant) au cours de la dégradation des litières *in-situ* à Clermont en Argonne (gauche) et Azerailles (droite) durant les neuf premiers mois (décembre 2011 à septembre 2012). Le cadre rouge encadre les valeurs au bout de six mois de dégradation *in-situ*.

		Clermont-en-Argonne										Azerailles AZ									
Date	Rep.	Dry mass (g)	C (%)	N (%)	Litter contents (µg.g ⁻¹)			Remaining (%)			Dry mass (g)	C (%)	N (%)	Litter contents (µg.g ⁻¹)			Remaining (%)				
					Ca	Mg	C	Ca	Mg	C				Ca	Mg	C	Ca	Mg	C		
12/06/11	1	4,20	46,35	1,03	3337,50	378,38	463,51	100,00	100,00	100,00	5,20	47,11	0,82	2050,00	273,38	471,13	100,00	100,00	100,00		
	2	4,20	48,28	1,05	2600,00	258,75	482,85	100,00	100,00	100,00	5,20	48,08	0,76	2700,00	419,63	480,83	100,00	100,00	100,00		
	3	4,20	48,40	1,00	2937,50	457,13	484,03	100,00	100,00	100,00	5,20	47,79	0,79	2675,00	375,38	477,87	100,00	100,00	100,00		
01/31/12	1	3,71	48,57	1,16	2262,50	246,63	485,71	59,29	57,01	91,65	5,18	47,18	1,51	2450,00	379,13	471,77	115,38	133,88	96,67		
	2	3,60	48,65	1,10	2350,00	247,50	486,50	79,05	83,66	88,12	5,00	47,64	1,11	2700,00	437,88	476,36	96,54	100,74	95,64		
	3	3,71	48,06	1,16	2300,00	242,13	480,63	68,48	46,33	86,85	4,88	47,65	1,22	2675,00	423,38	476,54	96,54	108,88	96,27		
04/25/12	1	3,30	46,47	1,28	2062,50	246,25	464,65	50,76	53,46	82,34	5,10	41,19	1,44	2950,00	506,63	411,90	138,74	178,67	84,29		
	2	3,42	47,89	1,21	2437,50	304,13	478,86	77,01	96,55	81,46	5,02	46,55	1,48	2912,50	477,88	465,52	104,00	109,79	93,34		
	3	3,63	45,95	1,48	2400,00	405,88	459,49	67,11	72,93	77,98	4,92	47,06	1,64	2637,50	384,13	470,60	95,06	98,66	94,94		
06/20/12	1	3,08	45,87	1,57	2425,00	340,38	458,73	52,59	65,11	71,63	5,03	44,57	2,31	2575,00	485,38	445,68	109,34	154,56	82,35		
	2	3,13	46,82	1,45	2550,00	317,50	468,24	70,99	88,82	70,19	4,06	46,34	1,68	3025,00	473,75	463,36	97,53	98,28	83,89		
	3	2,91	47,77	1,48	2562,50	320,88	477,73	63,14	50,81	71,44	4,49	45,90	1,50	2875,00	408,38	459,01	93,56	94,70	83,62		
07/18/12	1	2,79	45,16	1,47	2725,00	266,25	451,60	53,07	45,74	63,33	4,39	44,57	2,10	2837,50	509,63	445,75	113,04	152,24	77,27		
	2	3,10	47,69	1,45	2475,00	239,13	476,89	61,88	60,07	64,20	4,09	46,28	1,62	3000,00	456,25	462,81	90,74	88,79	78,61		
	3	2,30	47,65	1,64	2562,50	361,63	476,46	56,70	51,42	63,98	4,26	45,53	1,69	3037,50	440,00	455,33	92,73	95,73	77,82		
08/17/12	1	2,56	46,29	1,57	2687,50	335,00	462,85	53,49	58,81	66,33	4,19	40,77	1,95	2587,50	513,75	407,70	94,99	141,43	65,12		
	2	3,05	47,22	1,89	2662,50	361,25	472,25	68,03	92,74	64,97	3,76	44,36	1,39	3275,00	486,25	443,60	91,28	87,21	69,43		
	3	2,76	46,89	1,44	2612,50	296,25	468,87	59,08	43,05	64,35	3,79	46,12	1,84	2812,50	378,75	461,19	79,12	75,93	72,63		
09/19/12	1	1,50	45,44	1,66	2850,00	324,13	454,42	44,05	44,19	50,57	3,00	45,92	1,90	3087,50	535,88	459,16	94,61	123,14	61,22		
	2	2,40	47,11	1,39	2950,00	257,50	471,13	58,53	51,34	50,33	3,80	46,10	1,55	3075,00	469,13	460,98	71,55	70,23	60,23		
	3	2,60	46,54	1,70	2887,50	332,50	465,37	50,71	37,52	49,60	3,00	46,32	1,62	3062,50	392,88	463,20	71,92	65,75	60,89		

3.1.7. Nappe souterraine minéralisée : 3^{ème} source de l'écosystème ?

Une première campagne de recherche de sources à proximité des sites a permis de définir qu'une eau souterraine apportait un flux constant d'eau relativement minéralisée (jusqu'à 25 ppm de Ca et 1 ppm de Mg à CA et 67 ppm de Ca et 8 ppm de Mg à AZ) circulait bien dans le sous-sol de ces sites mais les résurgences d'eau souterraines qui ont été échantillonnées à des altitudes largement inférieures à celles de sites (Δ sources-sites expérimental : 20 à 40 m – Annexe 6, Figure A).

La pose de piézomètres sur les sites expérimentaux (profondeur \approx 2 mètres) a permis d'affirmer qu'une eau de nappe souterraine était présente dans les horizons profonds (2 mètres de profondeur) des sols étudiés. Cependant les concentrations mesurées à 2 mètres de profondeur sont plus faibles que celles mesurées pour les sources (\approx 5 à 15 ppm de Ca et 1 à 2 ppm de Mg). Cette différence pourrait résulter d'un appauvrissement de la frange supérieure de la nappe par échange d'ions, ou d'une dilution par les eaux de sols très peu concentrées en Ca si on considère qu'il s'agit de la même nappe que celle alimentant les sources échantillonnées. Il pourrait également s'agir d'une autre nappe, localisée plus en surface. En tout cas, il faut noter que l'eau de la nappe envahissant les horizons profonds du sol et présente dans les piézomètres (à 2 m de profondeur) est toujours plus concentrée que les eaux liées du sol à 45 cm, prélevées par des bougies poreuses (Annexe 6, Figure B).

Cette nappe profonde, semble être une source significative de Ca échangeable pour les horizons profonds du sol. Ce doit également être le cas pour Mg. Il reste à déterminer si la plante peut utiliser ces éléments.

L'approche isotopique a été mise en œuvre pour tester cette hypothèse.

3.2. Approche isotopique

3.2.1. Les isotopes du Sr comme traceur de source et comme proxy du calcium

Ces données sont présentées dans l'Article 1.

Les variations isotopiques des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des différents compartiments de l'écosystème à Clermont en Argonne (CA) et à Azerailles (AZ) sont représentées sur la figure 8.

3.2.1.1. Les dépôts atmosphériques

Le Sr dans les précipitations doit avoir un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proche de 0,7092 qui est la signature isotopique de l'océan actuel (Burke et al., 1982; Capo and DePaolo, 1990). A Clermont en Argonne, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des dépôts atmosphériques mesuré est $0,70968 \pm 1.10^{-5}$ (2SE), ce qui sous entend la présence de particules solubles dans les dépôts secs avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ légèrement supérieur à celui de l'océan, ce qui n'est pas compatible avec un enrichissement en poussières venant de l'érosion éolienne des sols de grande culture de champagne sur craie (craie $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7075$ (Capo et al., 1998)) ou de particules anthropiques. Les observations suggèrent plutôt une origine plus locale des particules provenant de l'érosion de sol ayant un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'horizon de surface proche de celui trouvé sur le site (*c.f.* partie 3.2.1.2.- Figure 8). A Azerailles, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du dépôt atmosphérique mesuré ($0,70944 \pm 1.10^{-5}$) est proche de celui de l'océan et suggère une faible contribution de particules avec un rapport isotopique radiogénique.

Les interactions avec la canopée modifient assez considérablement la signature isotopique du Sr qui atteint la surface du sol par rapport à celle des précipitations. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des pluviollessivats n'a pas été mesuré parce qu'il requiert un échantillon groupé pour toute l'année ou une mesure mensuelle. Néanmoins, il a été estimé en supposant que le Sr provenant de la récréation (28% à CA et 41% à AZ – *c.f.* 3.1.5. - Annexe 4, Figure B) avait la signature des feuilles (CA: $0,71170 \pm 1.10^{-5}$ et AZ: $0,71387 \pm 1.10^{-5}$), ce qui conduit à des valeurs de d'environ 0,7102 à Clermont en Argonne et 0,7112 à Azerailles pour les apports atmosphériques après passage à travers la canopée.

3.2.1.2. L'altération des minéraux du sol

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de roches totales non altérées (gaize à Clermont en Argonne et de marne à Azerailles) n'ont pas été mesurés parce que les roches n'étaient pas accessibles sur nos sites.

La gaize (à Clermont en Argonne) est composée principalement de spicules d'éponges cimentées par de l'opale et contient également des minéraux détritiques (surtout du quartz et de la glauconie). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'opale publié dans une étude précédente varie de 0,713 à 0,717 (Mack et al., 2012) et celui de la glauconite est plus faible ($0,7083 \pm 0,0004$ (Harris and Zullo, 1980)). La signature isotopique des horizons profonds, argileux développés au-dessus de cette formation sédimentaire est plus radiogénique que ces minéraux, ce qui suggère la contribution de silicates avec un rapport isotopique supérieur dans la gaize, comme la muscovite, détectée par DRX dans les sols.

Dans la marne (à Azerailles), les carbonates devraient avoir une signature isotopique proche de celle de l'eau de mer au Trias. Mais la partie détritique de la roche pourrait contenir des minéraux avec des ratios isotopiques plus élevés, tels que la muscovite et l'orthose (identifiés dans les sols par DRX). Leur présence pourrait expliquer pourquoi le rapport isotopique mesuré dans les horizons du sol argileux est supérieur à celui des carbonates.

La signature Sr de l'altération est difficile à estimer dans un sol car elle varie en fonction de la nature et de l'âge du matériaux parent du sol, mais aussi dans le temps et selon l'état des surfaces minérales (Blum et al., 1994). En outre, le rapport isotopique du Sr libéré par l'altération ne reflète généralement pas la totalité du matériaux parent, mais la contribution relative des minéraux à l'origine du flux d'éléments issus de l'altération dans les sols (Åberg et al., 1989; Graustein and Armstrong, 1983; Miller et al., 1993; White et al., 1992). Ainsi, la simulation expérimentale de l'altération peut être intéressante pour approcher une signature réaliste. Elle est souvent réalisée dans la littérature par un lessivage des sols ou roche avec des solutions acidifiées (HCl 1 M), assez différentes des solutions percolant naturellement dans les sols. Nous avons cherché à simuler d'avantage les conditions naturelles en réalisant deux lessivages successifs, après extraction du pool échangeable, avec de l'acide nitrique puis citrique peu concentrés (10^{-3} M). Cependant, les signatures isotopiques en Sr des solutions de lessivage très proches de celles mesurées pour le pool échangeable suggèrent que les minéraux n'ont pas été altérés. Prendre cette signature comme signature de l'altération n'est pas réaliste. La signature isotopique en Sr de l'altération est donc estimée en fonction de la minéralogie et des variations isotopiques en Sr des fractions Sr dans le sol total et sur la phase échangeable.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des sols totaux (terre fine <2 mm) sont plus radiogéniques et plus hétérogènes avec l'augmentation de la profondeur à Clermont en Argonne qu'à Azerailles. Mais les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sr échangeable (similaires à ceux mesurés dans les racines fines) présentent des variations similaires sur les deux sites. Cela peut suggérer une faible contribution de l'altération au Sr «disponible» dans ces sols par rapport à d'autre(s) source(s). A Clermont en Argonne, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de sols totaux dépendent de la variation texturale des horizons du sol. Ils augmentent de la base de l'horizon argileux (100 cm) vers sa partie supérieure (45 cm). Le matériau limoneux a une origine continentale, certainement allochtone alluviale ou éolienne (qui pourrait être en accord avec la détection de smectite par DRX présente seulement dans l'horizon le plus profond). Du fait de l'action climatique et des flux d'eau de pluies maximaux en surface, l'altération est supérieure en surface et diminue à mesure que la profondeur augmente. Or, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diminuent dans le sol total de l'horizon argileux profond (0,728) vers la surface (0,725) ce qui suggère qu'une fraction de Sr radiogénique proche ou supérieure à 0,728 a été perdue par altération. Cette signature radiogénique supposée du flux d'altération est probablement marquée par l'altération de la muscovite, qui a un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevé (Probst et al., 2000), même si l'anorthite peut avoir un ratio beaucoup plus faible (Kimata et al., 1995). Nous supposons donc que les signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'altération (utilisées dans les calculs et la modélisation) dans les sols de Clermont en Argonne sont proches de 0,73. Pour le site d'Azerailles, les signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de sols totaux sont semblables à toutes les profondeurs (estimée être comprise entre 0.723 et 0.725), sauf dans les 5 premiers cm, où les horizons superficiels sont légèrement moins radiogéniques. Cela pourrait s'expliquer par la présence de la matière organique qui a un faible rapport isotopique (similaire à celui des arbres) et la contribution possible de poussières atmosphériques avec un faible rapport isotopique. Sur ce site, les limons sont considérés comme ayant une origine alluviale apportée par la rivière Meurthe, depuis les montagnes granitiques des Vosges. Ainsi, les signatures isotopiques homogènes du sol total et la minéralogie similaire en surface et en profondeur dans ces sols suggèrent un mélange entre les marnes et les limons lors des dépôts alluviaux. La constance des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du sol total en surface et en profondeur malgré une altération plus forte en surface suggère que la signature de l'altération est proche de celle du sol total. En effet, une signature isotopique supérieure ou inférieure aurait fait évoluer le rapport isotopique de l'horizon superficiel actuel vers des valeurs respectivement inférieures ou supérieures à 0,721. Nous supposons donc que les signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'altération dans les sols Azerailles sont approximativement de 0,723 à 0,725.

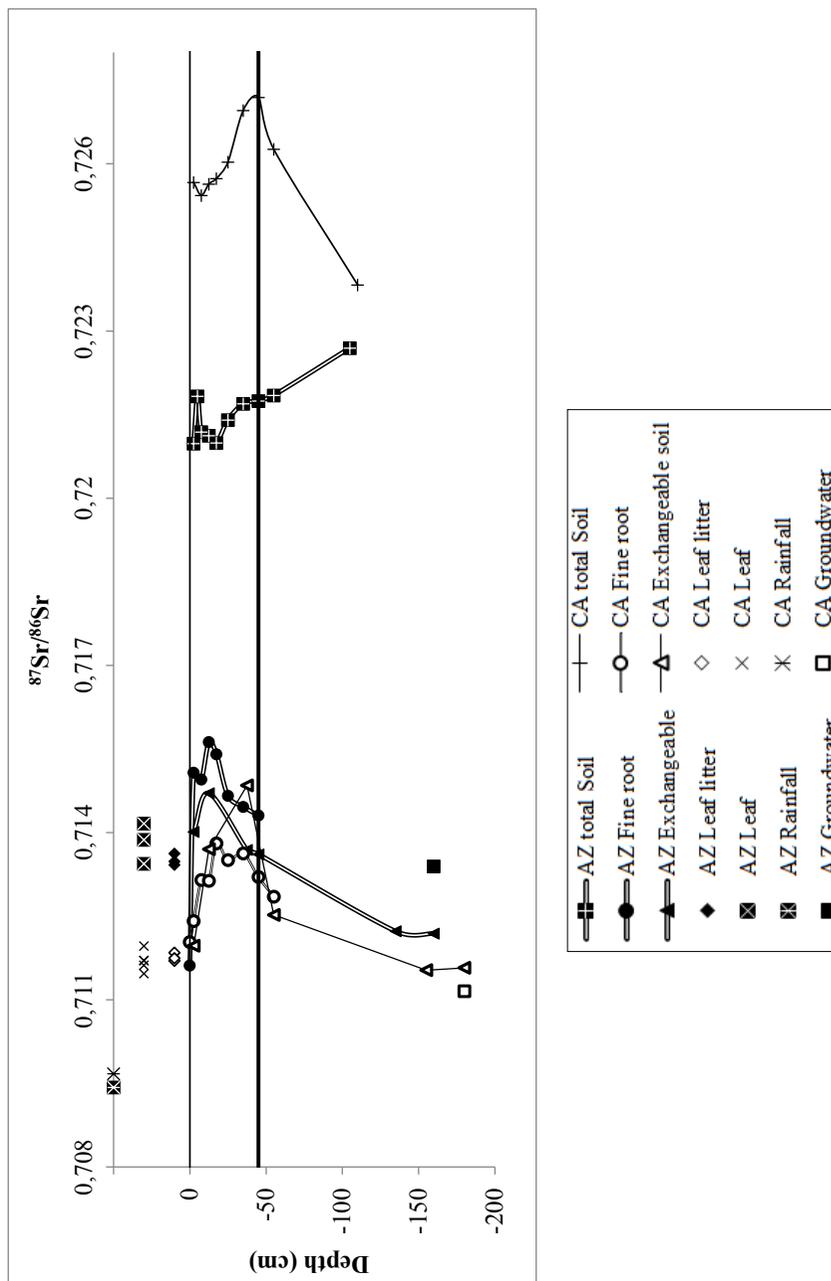


Figure 8 : Comparaison des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des compartiments des deux sites expérimentaux. Clermont en Argonne CA en blanc et Azerailles AZ en noir.

Dans la discussion qui suit, les résultats des calculs seront donnés sous forme d'intervalles, en utilisant des flux sous-estimés et les rapports isotopiques en Sr des dépôts atmosphériques mesurés hors couvert et des flux surestimés et les rapports isotopiques en Sr estimés après traversée de la canopée.

3.2.1.3. La contribution des dépôts atmosphériques et de l'altération au pool échangeable du sol

Nous devons considérer les deux sources ultimes de cations préalablement discutées et les utiliser pour calculer leurs contributions au pool de Sr échangeable du sol. Nos calculs (Annexe 7, Equations de mélange) indiquent que, pour le site de Clermont en Argonne, le profil isotopique de Sr échangeable peut être expliqué par une contribution majoritaire venant des dépôts atmosphériques (75-85%) et une contribution mineure de l'altération des minéraux du sol (15-25%). Pour Azerailles, le Sr échangeable est principalement issu des dépôts atmosphériques même si leur contribution est plus faible (55-65%), laissant une part plus importante à l'altération (35-45%) sur tout le profil de sol [0-165 cm]. Paradoxalement, dans les horizons profonds du sol, la contribution des précipitations augmente jusqu'à 75%, alors que seulement 25% de Sr auraient pour origine l'altération des minéraux du sol. Sur la base de ces calculs, nous concluons que l'altération joue un rôle mineur dans ces sols et constitue donc une source mineure de Sr au système et par analogie de Ca. Sur les deux sites, seuls quelques minéraux porteurs de Ca facilement altérables existent ; très peu de calcite est présente (détection DRX à Azerailles [95-110 cm]) et seulement un faible signal de plagioclases a été observé dans les diagrammes de DRX.

Les flux d'altération sont très faibles, mais les dépôts atmosphériques actuels, bien que majoritaires, restent insuffisants à Clermont en Argonne et Azerailles pour justifier des stocks de Ca et Mg échangeables aussi importants en profondeur (par exemple pour Ca pour l'horizon [45-110 cm] à Clermont en Argonne: $8,2 \pm 2,5 \text{ t.ha}^{-1}$ de Ca échangeable/ $19,5 \pm 1,9 \text{ t.ha}^{-1}$ de Ca total, et à Azerailles: $6,4 \pm 2,9 \text{ t.ha}^{-1}$ de Ca échangeable/ $12 \pm 3,5 \text{ t.ha}^{-1}$ de Ca total). Il semble donc impossible que les deux sources classiques (dépôts atmosphériques et altération) soient suffisantes pour l'approvisionnement et le maintien des stocks élevés de Ca et Mg échangeables dans les horizons profonds des sols. Pour illustrer cela, en considérant un hypothétique écosystème sans pertes par lixiviation ou prélèvement (ce qui est impossible) et les entrées basées sur les apports atmosphériques (précipitations + dépôts secs + absorption) et une faible altération de l'ordre d' $1 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ de Ca et de Mg, remplir le réservoir échangeable de l'horizon profond [45-110 cm] nécessiterait 883 ans pour Ca et 2077 ans pour Mg à Clermont en Argonne et 1091 ans pour Ca et 1898 ans pour Mg à Azerailles.

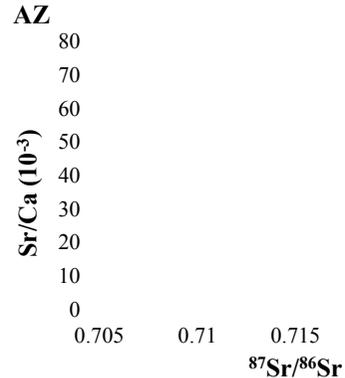
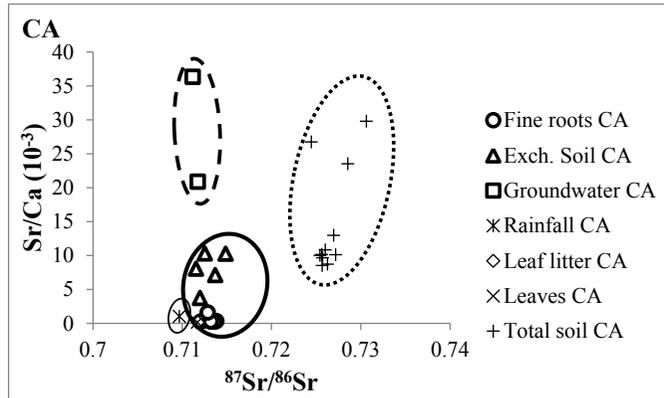
3.2.1.4. Le rôle des eaux souterraines dans les horizons profonds du sol

Dans des conditions spécifiques de roches très radiogéniques telles que des granites anciens (Poszwa et al., 2002; Poszwa et al., 2004b) ou au contraire très peu

radiogéniques tels que des roches volcaniques basaltiques (Stewart et al., 2001), un gradient marqué des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sr disponible est généralement mesuré avec la profondeur. En effet le Sr disponible a une signature proche de la source 'dépôts atmosphériques' en surface. La contribution de cette source diminuant avec la profondeur, le Sr disponible s'approche alors de la signature de la source 'altération' en profondeur (Annexe 7, Figure A). Dans ces conditions, la détermination d'une profondeur de prélèvement de nutriments par les arbres est relativement « simple » et a déjà été utilisée sur des sols développés sur roches ignées (Dambrine et al., 1997; Poszwa et al., 2004b). Sur les deux sites expérimentaux étudiés, ce gradient attendu n'est pas observé. L'augmentation du rapport isotopique du Sr échangeable n'est observée que dans les quinze premiers cm. En dessous de cette profondeur, la tendance est inverse, ce qui suggère la présence d'une source peu radiogénique profonde.

L'existence d'une nappe souterraine capable d'alimenter les horizons profonds du sol a déjà été évoquée pour expliquer les stocks élevés de Ca et Mg échangeables. Elle pourrait également expliquer la faible signature isotopique du Sr échangeable dans les horizons profonds. Le processus pourrait être un simple échange d'ions entre de l'eau minéralisée et le matériau argileux (30-35% d'argiles à Clermont en Argonne et 50-60% à Azerailles) avec une CEC élevée (par exemple CEC = 40-50 cmolc.kg⁻¹ à Clermont en Argonne et 30-35 cmolc.kg⁻¹ à Azerailles – Planche 1). Dans certaines situations (sites où l'équilibre entrées-sorties de nutriments est difficile à expliquer), les eaux souterraines minéralisées profondes peuvent alimenter les stocks de cations du sol par immersion directe ou par remontées capillaires (Grigal and Ohmann, 2005). Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux souterraines mesurés ont une valeur égale à 0,7115 à Clermont en Argonne et à 0,7134 à Azerailles. Ces ratios sont proches de ceux du Sr échangeable à la même profondeur (0,7116 à Clermont en Argonne pour le [175-185 cm] horizon, et 0,7122 à Azerailles pour l'horizon [155-165 cm]). Ces valeurs confortent l'hypothèse du rôle de la nappe souterraine comme troisième source de Sr échangeable et probablement de Ca et Mg, sur les deux sites. L'absence de gradient (les valeurs restent constantes) pourrait s'expliquer par l'apport des eaux de nappe souterraine ayant un rapport isotopique Sr faiblement radiogénique. L'importance de cette nappe souterraine aurait tendance à homogénéiser la signature des éléments disponibles dans les sols à mesure que la profondeur augmente, sur les deux sites, puisque la source altération a une contribution relativement faible.

Les variations du rapport Sr/Ca peuvent par ailleurs être utilisées comme des traceurs des trois sources supposées. Sur les deux sites, le rapport Sr/Ca du compartiment échangeable correspond bien à un mélange entre les rapports Sr/Ca des dépôts atmosphériques, du sol total et des eaux de nappe souterraine (Figure 9).



0.73 0.74

Fine roots CA
Exch. Soil CA
Groundwater CA
Rainfall CA
Leaf litter CA
Leaves CA
Total soil CA

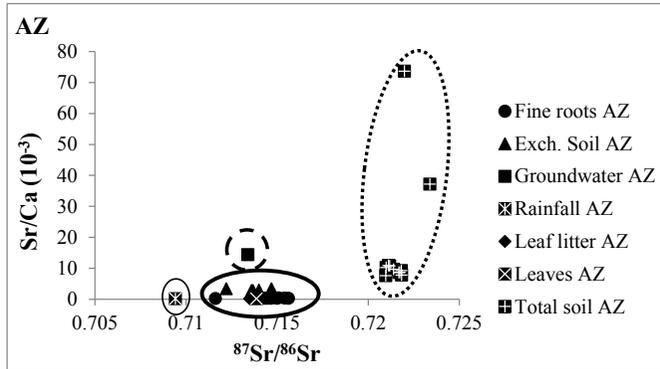


Figure 9 : Variations des rapports Sr/Ca en fonction des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les différents compartiments de l'écosystème à Clermont en Argonne CA à gauche et à Azerailles AZ à droite.

3.2.1.5. Contribution des trois sources de Sr dans les arbres et les sols et profondeur de l'absorption racinaire : l'apport de la simulation

La simulation (calculs à partir d'un modèle à compartiment et à flux) des variations isotopiques du Sr et les stocks Sr échangeable mesurés confirme qu'une part importante du Sr échangeable provient des dépôts atmosphériques (36 à 41% des entrées Sr à Clermont en Argonne et 20 à 32% à Azerailles) sur les deux sites. L'altération est une source mineure de Sr échangeable, qui contribue à hauteur de seulement 8% à Clermont en Argonne et 11 à 14% à Azerailles. Les eaux souterraines apportent quant à elles des quantités très importantes de Sr avec 55 à 67% de Sr échangeable à Clermont en Argonne et 50 à 56% à Azerailles.

La simulation des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permet par ailleurs de définir dans quels horizons a lieu le prélèvement racinaire des arbres. Sur quatre horizons [0-5 cm], [5-15 cm], [15-50 cm] et [50-200 cm] le prélèvement se répartit respectivement comme

suit à Clermont en Argonne 50 à 59%, 7-10%, 1-3% et 28-42% et, à Azerailles 25-27%, 30-33%, 20-25% et 20-25% sur les mêmes horizons. Ces répartitions au sein du profil mettent en évidence un prélèvement important dans les horizons profonds sur les deux sites, contrairement à ce que montraient des études antérieures qui limitaient l'absorption des racines de hêtre aux horizons les plus superficiels du sol (Leuschner et al., 2001; Schmid and Kazda, 2001). Nous supposons que ces résultats pourraient refléter une «stratégie» de l'arbre qui varie selon le climat et la teneur en eau du sol: (i) l'absorption de Sr se ferait dans les horizons supérieurs du sol quand ils sont suffisamment humides et (ii) l'absorption de Sr se ferait dans les horizons profonds du sol ; même s'ils ne sont pas envahis à ce moment là par la nappe (troisième source «illimitée» de nutriments) lorsque les horizons supérieurs du sol sont trop secs.

Dans les écosystèmes forestiers, les eaux souterraines ne constituent pas une source classique de nutriments. L'utilisation combinée des isotopes de Sr et de la simulation des données indique que les eaux souterraines représentent une source majoritaire de Sr échangeable dans ce type de sol polycyclique. Cette source est essentielle pour maintenir les stocks Sr échangeable constants et compenser les lixiviations d'éléments nutritifs dans les horizons superficiels du sol. Cette stratégie montre l'importance d'un recyclage biologique efficace et peut expliquer la croissance satisfaisante des arbres sur des sols même si les horizons superficiels sont pauvres en Ca et Mg disponibles.

Les isotopes du Sr confirment que la nappe souterraine pourrait bien être la 3^{ème} source du système : elle alimenterait la CEC des horizons argileux profonds où le prélèvement des arbres est important. Les trois sources de Sr disponible et prélevé par les arbres (identifiées dans la partie précédente) doivent également être les sources de calcium disponible (car le strontium est considéré comme proxy du calcium) mais est-ce que les isotopes du calcium confirment ces données ?

3.2.2. Les variations isotopiques du calcium entre compartiments de l'écosystème

Ces données sont présentées dans l'Article 2.

Les données de cette partie sont représentées sur les figures 10 et 11 ainsi que dans les tableaux A en Annexe 8.

3.2.2.1. Les isotopes du calcium : traceur de processus

Nos résultats (Figure 10) sont en accord avec les études antérieures et les sens de fractionnements déjà observés dans de précédentes études (Cenki-Tok et al., 2009; Cobert et al., 2011; Hindshaw et al., 2013; Holmden and Bélanger, 2010; Page et al., 2008; Schmitt et al., 2013; Schmitt et al., 2012; Stille et al., 2012; White, 2000; White et al., 2002; Wiegand, 2005). Sur les deux sites, les racines fines sont appauvries en ^{44}Ca par rapport au compartiment échangeable. L'enrichissement en isotopes lourds des parties aériennes met en avant un transfert préférentiel du ^{44}Ca des racines vers les parties aériennes. Les végétaux jouent un rôle essentiel dans la signature isotopique de Ca du sol par le recyclage biologique, ce qui est d'autant plus marqué pour les feuillus qui recyclent en moyenne plus fortement le Ca que les résineux (Cole and Rapp, 1980). Platzner (1990) et Cobert et al. (2011) ont montré le retour à la surface des sols de litières relativement enrichies en ^{44}Ca par rapport aux racines, mais restant plus pauvres en ^{44}Ca que le compartiment échangeable. En effet, ils influencent le $\delta^{44}\text{Ca}$ du compartiment échangeable du sol par l'apport de ^{40}Ca par les litières (le végétal étant appauvri en isotopes ^{44}Ca , même si les parties aériennes le sont relativement moins que les racines).

La signature en $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines fines diminue fortement avec la profondeur à Clermont en Argonne, alors qu'elle augmente avec la profondeur à Azerailles. Mais sur les deux sites, les racines fines sont toujours appauvries en ^{44}Ca par rapport au compartiment échangeable. Or les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des racines fines et du pool échangeable (Bedel et al., Submitted) sont relativement similaires pour chaque profondeur sur les deux sites. Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ n'étant pas influencés par des fractionnements isotopiques, cette similitude indique que les racines prélèvent le Sr, donc par analogie le Ca, dans le pool échangeable. Les différences de $\delta^{44}\text{Ca}$ observées entre les racines (toujours enrichies en ^{40}Ca) et le pool échangeable (toujours enrichi en ^{44}Ca) proviennent donc d'un fractionnement isotopique. Celui-ci a déjà été observé dans des études antérieures (e.g. (Cobert et al., 2011; Schmitt et al., 2012; Wiegand, 2005)). Il pourrait s'agir d'un processus physico-chimique d'adsorption préférentielle de l'isotope ^{40}Ca sur les sites réactifs à la surface des racines, comme déjà suggéré par Cobert (2012). Une telle adsorption préférentielle a été démontrée pour Mg, mais au profit de l'isotope lourd (Bolou-Bi et al., 2010). Nous supposons que le processus d'adsorption est le même pour Ca, mais conduirait à la fixation préférentielle des isotopes légers. D'après notre hypothèse, la vraie source de Ca disponible pour la racine serait finalement un Ca adsorbé enrichi en ^{40}Ca .

Peut-on identifier les sources de Ca en étudiant les variations du $\delta^{44}\text{Ca}$ alors que de nombreux processus biophysiques conduisent à un fractionnement isotopique et modifient cette signature ?

3.2.2.2. Les isotopes du calcium : traceurs de sources ?

Les $\delta^{44}\text{Ca}$ mesurés dans les échantillons de pluie et de pluviessivats ne sont pas significativement différents entre sites et sur un même site, sont similaires en fonction de la saison (Figure 10). Les valeurs sont cohérentes avec celles présentées dans la review de Fantle et al. (2014), où les $\delta^{44}\text{Ca}$ de la pluie varient entre 0.25 et 1‰ avec une valeur moyenne à 0.72‰. Les eaux de mer ont des $\delta^{44}\text{Ca}$ beaucoup plus élevés, compris entre 1.75 et 2.1‰, expliqués par un fractionnement lors de l'évaporation au profit du ^{40}Ca et/ou un enrichissement en poussières pauvres en ^{44}Ca dans les pluies par rapport à l'eau de mer.

Pour les deux sites, les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ (Annexe 8, Tableau A) mesurées sur la terre fine totale restent stables sur les premiers horizons de sol riches en limons [0-5cm] et [10-15cm] avec des $\delta^{44}\text{Ca}$ respectivement de 0.15 et 0.18‰ à Clermont en Argonne et 0.23 et 0.25‰ à Azerailles. Ils augmentent dans les horizons plus profonds riches en argiles [30-40cm] avec des $\delta^{44}\text{Ca}$ de 0.34‰ à Clermont en Argonne et 0.45‰ à Azerailles. D'après Fantle et al. (2014) les sols ayant des $\delta^{44}\text{Ca}$ compris entre 0 et 0.5 ‰ auraient une signature proche de celle des carbonates ($\delta^{44}\text{Ca}$ des carbonates 0.60‰) ce qui n'est pas incohérent sur des roches sédimentaires comme la marne (AZ) et/ou les limons des plateaux (CA). Cependant ces matériaux parentaux ont été altérés et sont déjà décarbonatés dans les deux premiers mètres du profil de sol. Par ailleurs, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de Sr libéré par altération ont été estimés à 0.73 à Clermont en Argonne et 0.72 à Azerailles (c.f. 3.2.1.2.). Ces valeurs nous avaient conduits à proposer une signature de l'altération dominée par celle des minéraux primaires silicatés résiduels, les plus facilement altérables encore présents dans nos sols, notamment l'anorthite. En effet, si le flux d'altération venait des carbonates il aurait un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proche de celui de l'eau de mer à l'époque de formation des roches (eau de mer de l'Albien : 0.7072 à 0.7077 à Clermont en Argonne et eau de mer du Trias : 0.7075 à 0.7080 à Azerailles (Burke et al., 1982)). Les valeurs et variations de $\delta^{44}\text{Ca}$ sur la terre fine totale sont peu différentes entre les sites et peuvent être corrélées à une composition minéralogique proche.

La signature de la terre fine totale résiduelle altérée de surface ($\delta^{44}\text{Ca}=0.15$ ‰ à Clermont en Argonne et 0.23‰ à Azerailles), est pauvre en ^{44}Ca par rapport aux horizons profonds ($\delta^{44}\text{Ca}$ 0.34‰ à Clermont en Argonne et 0.45‰ à Azerailles) et par rapport au $\delta^{44}\text{Ca}$ d'une roche silicatée totale saine (0.61 à 1.13‰

(Schmitt et al., 2012) avec une valeur moyenne à 0.60‰ (Fantle and Tipper, 2014)). Ce qui peut s'expliquer par (i) la disparition d'une partie des minéraux facilement altérables en surface, certains ayant des $\delta^{44}\text{Ca}$ corrigés (rapportés à NIST SRM 915a pour être comparés à nos résultats) assez élevés d'après des données de la littérature, comme la biotite à 0.36‰ ou la chlorite à 0.61‰ (Ryu et al., 2011) ; (ii) la conservation au cours du temps de feldspaths riches en ^{40}Ca (venant de la désintégration du ^{40}K initialement présent dans le minéral) qui ont un $\delta^{44}\text{Ca}$ corrigé de -7.74‰ (Ryu et al., 2011) ; ou encore (iii) des fractionnements lors de l'altération libérant préférentiellement du ^{44}Ca . Les sites étant géographiquement proches et globalement soumis au même climat, la composition minéralogique des sols étant peu différente, la signature actuelle du Ca libéré par altération peut être similaire sur les deux sites et doit encore actuellement être enrichie en ^{44}Ca .

La nappe souterraine apporte une eau très enrichie en ^{44}Ca par rapport aux autres compartiments de l'écosystème. Les concentrations en Ca dans la nappe sont relativement faibles (10-20ppm de Ca), d'où un doute sur la contribution possible de la dissolution de roches carbonatées profondes comme source de ce Ca. Cependant ces concentrations faibles pourraient résulter d'un appauvrissement de la frange supérieure de la nappe par échange d'ions, ou d'une dilution par les eaux de sols très peu concentrées en Ca. Par contre, les rapports isotopiques relativement radiogéniques du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7111$ à Clermont en Argonne et 0.7134 à Azerailles) contredisent une origine uniquement carbonatée et suggèrent un mélange avec une eau en interaction avec des minéraux silicatés. Les isotopes du Ca, quant à eux, ne permettent pas de distinguer clairement les deux sources, car d'après Ryu et al. (2011), les $\delta^{44}\text{Ca}$ des lixiviats acides de carbonates et de silicates sont peu différents, avec des valeurs corrigées respectivement, de 0.62 et 0.50. Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des nappes souterraines sur nos sites (entre 1 et 1.5‰) sont mêmes proches de valeurs publiées d'une eau souterraine circulant dans un granite ($\delta^{44}\text{Ca}$ corrigés de 1.08 et 1.19‰) (Holmden and Bélanger, 2010) ce qui montre une certaine limite dans l'utilisation des isotopes du Ca comme traceurs de sources de Ca de cette nappe.

Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des trois sources de Ca alimentant le pool échangeable des sols et les arbres sont différents, cependant les variations sont faibles ($\approx 1\%$). Les paragraphes suivants discutent des fractionnements et des mélanges de sources pour expliquer les $\delta^{44}\text{Ca}$ des sols et végétaux.

3.2.2.3. Le pool de calcium échangeable des sols : mélange de sources ou fractionnement ?

Le Ca du pool échangeable de surface [0-20cm] (horizon organique) est un mélange de Ca issu des apports atmosphériques, des flux d'altération des minéraux et de Ca issu du recyclage biologique (récréation et minéralisation des litières). C'est pourquoi la signature isotopique de cette couche de surface [0-20cm] se trouve appauvrie en ^{44}Ca (Figure 10) par rapport à l'horizon inférieur [30-60cm] qui est moins impactée par ces apports d'isotopes légers (recyclage et apports atmosphériques). Dans les horizons de sol où les échangeurs ne sont pas abondants (peu de matières organiques et peu de minéraux argileux) entre 30 et 60cm de profondeur, le $\delta^{44}\text{Ca}$ mesuré sur le complexe d'échange reflète essentiellement un flux d'altération, comme évoqué précédemment, enrichi en ^{44}Ca .

Le pool échangeable profond (profondeur > 160cm), qui est pauvre en ^{44}Ca ($\delta^{44}\text{Ca}$ 0.325‰ à Clermont en Argonne et 0.544‰ à Azerailles) pourrait résulter d'un mélange entre le Ca enrichi en ^{44}Ca de la nappe ($\delta^{44}\text{Ca}$ 0.96 et 1.25‰ à Clermont en Argonne et 1.27‰ à Azerailles) et le Ca appauvri en ^{44}Ca issu d'un flux de désorption de Ca des minéraux argileux du sol profond. En effet, plusieurs études ont montrées l'existence de ce flux supplémentaire de ^{40}Ca dans des sols qui contiennent des minéraux argileux provenant de l'échange d'ions (Cenki-Tok et al., 2009; Ockert et al., 2013; Schmitt et al., 2012; Stille et al., 2012).

Le fractionnement lié à l'adsorption de ^{40}Ca sur les racines n'est pas le seul facteur à impacter la signature isotopique du pool échangeable. En effet, les contributions de plusieurs sources au pool de Ca échangeable, différentes dans chaque horizon impactent la signature de ce pool.

3.2.2.4. Sources de calcium vs. sources de strontium

Une relation existe entre les compositions isotopiques en Ca et Sr, celle de chaque compartiment étant bien spécifique (Figure 11). Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{44}\text{Ca}$ du pool échangeable du sol sur les deux sites se trouvent être un mélange de trois pôles : dépôts atmosphériques, altération des minéraux du sol, et nappe souterraine. Ceux ci correspondent aux trois sources de Sr mises en évidence par la mesure et la simulation des variations isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les sols et les arbres. Nos résultats démontrent l'intérêt des isotopes du Ca pour tracer des sources malgré les fractionnements multiples occasionnés par des processus bio et physico-chimiques (voir partie suivante).

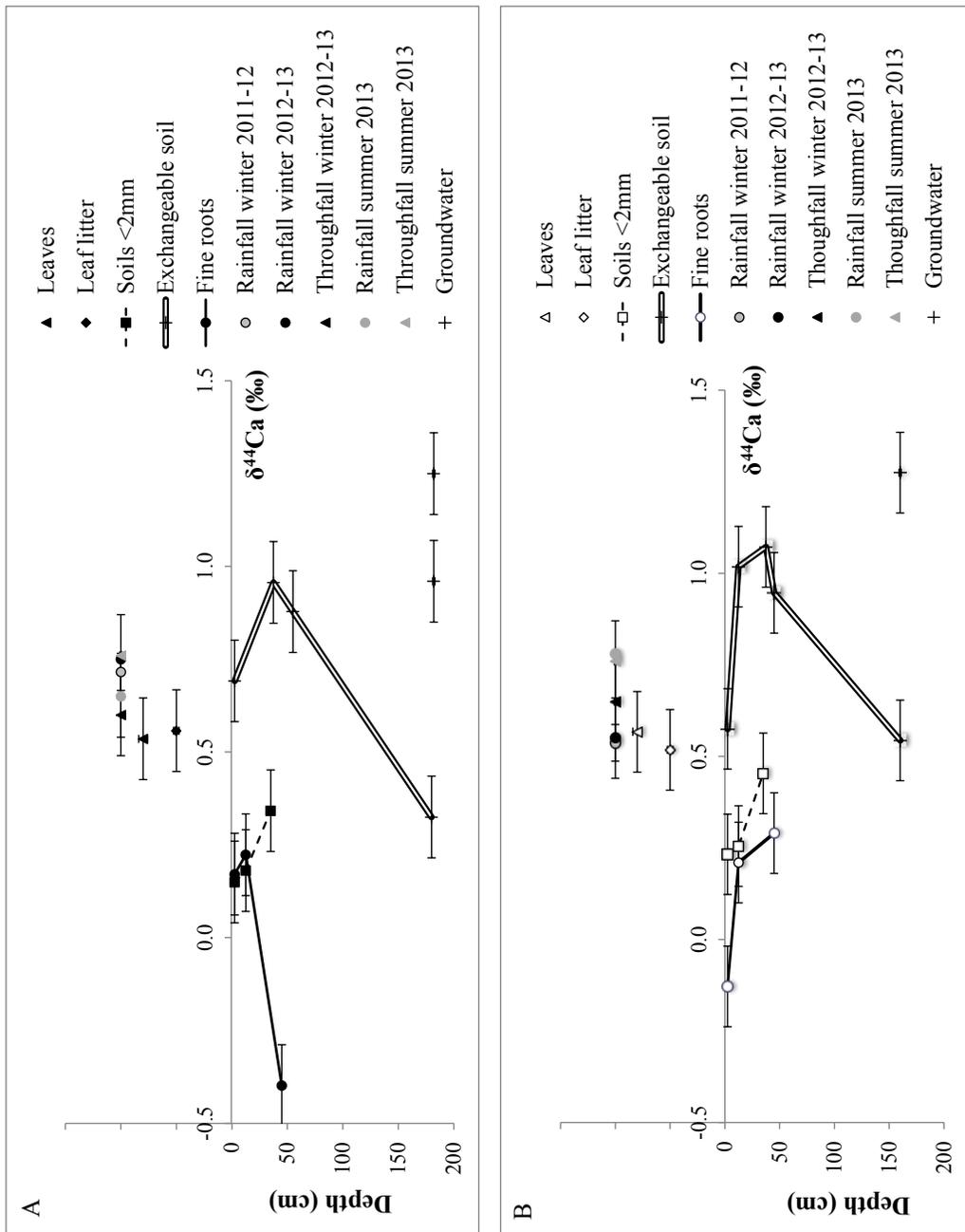


Figure 10 : Variation des $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les différents compartiments de l'écosystème. A : Clermont en Argonne et B : Azerailles.

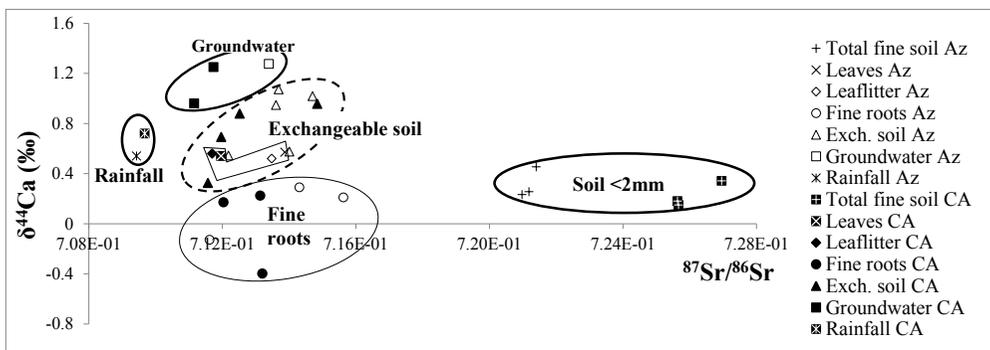


Figure 11 : Relations entre les signatures isotopiques Sr et Ca dans les différents compartiments des écosystèmes sur les sites de Clermont-en-Argonne (noir) et d'Azerailles (blanc). Apport des trois sources (cercles gras) au pool échangeable (cercles pointillés) et à l'arbre (cercle en trait fin)

Les sources de Ca mises en évidence par les isotopes du Ca sont bien les mêmes que les sources de Sr identifiées par les isotopes du Sr.

3.2.2.5. Différences de dynamiques du calcium dans les sols des deux sites

La comparaison entre les deux sites des concentrations en Ca de la terre fine totale, du pool échangeable et des racines fines, indique que tous ces compartiments sont beaucoup moins riches en Ca à Clermont en Argonne qu'à Azerailles. La tendance s'inverse seulement très en profondeur (>150cm) où le pool échangeable devient plus riche à Clermont en Argonne.

Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines fines, présentent deux différences notables entre les sites. En effet, en surface à Clermont en Argonne les racines sont légèrement enrichies en ^{44}Ca par rapport à celles d'Azerailles à la même profondeur. Dans l'horizon profond à Clermont en Argonne les $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines sont très appauvris en ^{44}Ca par rapport à celles d'Azerailles à la même profondeur. L'amplitude des fractionnements entre le compartiment échangeable et les racines varie avec les sites et pourrait dépendre de la richesse en Ca disponible. A Azerailles, en conditions peu limitantes vis-à-vis du calcium disponible, les sites d'adsorption à la surface des racines occasionnent un fractionnement des isotopes du calcium (en faveur des isotopes légers) constant sur tout le profil de sol. A Clermont en Argonne, où les conditions sont plus limitantes en surface, les racines s'enrichissent en ^{44}Ca . L'amplitude du fractionnement aurait donc tendance à diminuer en fonction de la disponibilité en Ca. Nos résultats sont en accord avec Schmitt et al. (2013) qui précisent qu'en culture hydroponique, sur milieu limitant en Ca, les racines de haricots sont enrichies en ^{44}Ca par rapport à des conditions non limitantes.

L'amplitude du fractionnement observé à Clermont en Argonne dans l'horion [30-50cm] qui augmente fortement, montre une tendance inverse que nous n'expliquons pas (hypothèses : existence d'une autre source très pauvre en ^{44}Ca ? d'un transfert plus important de ^{44}Ca qui enrichit relativement la racine en ^{40}Ca ?).

3.2.2.6. Différences de dynamique du calcium dans les feuilles entre les deux sites

Sur les deux sites, les concentrations dans les feuilles sont toujours inférieures ou égales à celles des litières ce qui suggère qu'il n'existe aucun processus (ou flux significatif) de translocation interne du Ca au moment de la sénescence avant la chute des feuilles. Les différences très faibles de $\delta^{44}\text{Ca}$ entre les feuilles et les litières indiquent une absence de fractionnement, d'une part lors de l'accumulation de Ca dans les organes âgés (Azerailles) et d'autre part au moment de la chute des feuilles ($\Delta_{\text{feuille-litière}}$ entre -0.02 et 0.05). A Clermont en Argonne, la concentration en Ca dans les feuilles semble stable entre leur développement maximum (au moment du prélèvement en juillet) et leur sénescence, puisque nous n'observons pas de différence entre la concentration des feuilles prélevées en août sur l'arbre, et celle des litières tombées au sol en novembre. A Azerailles, la concentration est plus élevée dans les litières que dans les feuilles. Ceci indique que la concentration en Ca augmente tout au long de la vie de la feuille. Cette tendance est connue, le Ca s'accumulant dans les organes âgés (Mengel and Kirkby, 2001). Cette différence de dynamique d'accumulation du Ca sur les deux sites n'induit cependant aucune différence de signature isotopique. Ceci suggère un fractionnement constant dans les feuilles au cours du temps et/ou des contributions des sources, au Ca des feuilles, constantes à Azerailles entre Août et Novembre.

Les résultats des analyses isotopiques du Ca confirment que le Ca disponible est issu de trois sources distinctes : les isotopes du Ca peuvent être des traceurs de sources complémentaires aux isotopes du Sr. Les variations isotopiques en Ca permettent notamment de faire des hypothèses sur les minéraux contribuant aux flux d'altération.

Dans la littérature, les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ racines inférieures aux valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ du pool échangeable sont expliquées comme une résultante de l'adsorption préférentielle de ^{40}Ca sur les racines et donc de l'enrichissement en ^{44}Ca sur l'échangeable. Sur nos sites, ce processus peut expliquer en partie les variations isotopiques mesurées entre racines et pool échangeable mais nos résultats soulignent également que la signature échangeable est la résultante du mélange de trois sources.

Par ailleurs, un fractionnement du Ca échangeable important intervient, en faveur de l'isotope léger ^{40}Ca , lors de l'adsorption sur le complexe d'échange dans les horizons de surface (riches en MO) et en profondeur (riches en argiles).

Dans la plante, le Ca subit un fractionnement en faveur de l'isotope lourd ^{44}Ca , d'autant plus important que la disponibilité en Ca augmente. Le $\delta^{44}\text{Ca}$ des feuilles reste cependant inférieur à celui du compartiment échangeable. Ce fractionnement au sein de l'arbre influence le pool disponible à la surface du sol lors de la chute et minéralisation des litières relativement riches en ^{44}Ca .

Les sources de Ca et les sources de Sr sur nos sites sont identiques, ce qui était attendu sachant que Sr est un analogue de Ca. Qu'en est-il des sources en Mg, cation alcalino-terreux comme Ca et Sr ? La présence de minéraux porteurs de Mg modifie-t-elle les contributions des 3 sources au compartiment échangeable ? Les isotopes du Mg permettent-ils de répondre à cette question ?

3.2.3. Les variations isotopiques du magnésium entre compartiments : processus et mélanges de sources

Ces données sont présentées dans l'Article 2.

Les données de cette partie sont représentées sur les figures 12, 13 et 14 ainsi que dans les tableaux A et B en Annexe 8.

Les données sur les variations isotopiques en Mg dans les systèmes sol-eau-plante publiées dans de précédents travaux sont souvent expliquées par des fractionnements bio-physicochimiques.

3.2.3.1. Les isotopes du magnésium : traceurs de processus

Sur les sites d'étude, les différences de signature en $\delta^{26}\text{Mg}$ entre les racines, le pool échangeable, les feuilles et les litières (Fig.12) conduisent à identifier des fractionnements confirmant les données publiées de précédents travaux.

Un premier fractionnement est visible entre le magnésium disponible (échangeable) et celui des racines fines. Les valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ sont très élevées dans les racines par rapport au $\delta^{26}\text{Mg}$ du Mg disponible (échangeable), qui est alors

relativement appauvri en ^{26}Mg (Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2012a; Mavromatis et al., 2014; Tipper et al., 2010). Ce fractionnement serait, au moins en partie, dû à l'adsorption préférentielle de ^{26}Mg à la surface des racines (Bolou-Bi et al., 2010).

Sur les deux sites, les $\delta^{26}\text{Mg}$ les plus négatifs sont toujours mesurés dans les feuilles et les litières, ce qui implique que le ^{24}Mg est préférentiellement accumulé dans les parties aériennes (Fig.12). Un second fractionnement, inverse, intervient donc au sein de la plante où les parties apicales se retrouvent appauvries en ^{26}Mg relativement aux racines (Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2012a). Lors de ces processus d'adsorption et de transfert dans les organes aériens, les fractionnements entre les isotopes du Mg interviennent dans le sens opposé à ceux mesurés pour les isotopes de Ca (Annexe 8).

Bolou-Bi et al. (2012a) observent un troisième fractionnement sur sol pauvre entre des aiguilles jeunes et des aiguilles âgées d'épicéas, qu'ils attribuent à une translocation préférentielle de ^{26}Mg avant la sénescence et la chute des feuilles. Le Mg est facilement transloqué des tissus âgés vers les tissus jeunes, et ceci surtout dans les milieux pauvres en Mg ; cette translocation se ferait au profit du ^{26}Mg mobilisé sous forme de complexes organiques (Bolou-Bi, 2009; Bolou-Bi et al., 2012a). Elle aurait lieu à travers le phloème à partir des feuilles vers les autres organes où il est stocké, par exemple à proximité dans les rameaux, pour servir à la croissance en début de saison de végétation (Augusto et al., 2011; Black et al., 2006; Proe et al., 2000; Weatherall et al., 2006). A Clermont en Argonne, ce type de fractionnement est très caractéristique, entre les feuilles vivantes et les litières tombant au sol (Fig.12).

Les résultats soulignent la puissance d'investigation de l'outil isotopique en conditions naturelles pour identifier certains processus. Ils mettent en évidence ici notamment certains processus physiologiques spécifiques au site le plus pauvre.

3.2.3.2. Les isotopes du magnésium : traceurs de sources ?

Les $\delta^{26}\text{Mg}$ des pluies ont des valeurs de $-0.85 \pm 0.1\%$ et -1.05 ± 0.1 respectivement pour Clermont en Argonne et Azerailles, ce qui est cohérent avec les données antérieures publiées sur les pluies dont les $\delta^{26}\text{Mg}$ s'échelonnent de -0.51 à -1.59 (Bolou-Bi et al., 2012a; Tipper et al., 2010; Tipper et al., 2012). Il est à noter que l'eau de pluie est légèrement appauvrie en ^{26}Mg à Azerailles par rapport à l'eau de mer. Ceci pourrait s'expliquer par l'apport de poussières carbonatées dissoutes, provenant de l'érosion éolienne ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcaire}} = -4.5$ à -2.5 et $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Dolomite}} = -4$ à -1%

(Pogge von Strandmann et al., 2008; Tipper et al., 2006a; Tipper et al., 2006b), $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite}} = -3,2$ (Tipper et al., 2006a)).

Le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale des sols des deux sites est plus élevé que celui des carbonates et très proche de celui mesuré sur des roches silicatées ($\delta^{26}\text{Mg}$ entre -0.5 et +0.1 (Bolou-Bi et al., 2012a; Tipper et al., 2010; Wimpenny et al., 2014)), ce qui indique une origine silicatée du Mg contenu dans les minéraux de ces sols. Cette origine est également celle suggérée pour Ca et Sr par les $\delta^{44}\text{Ca}$ et les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la terre fine totale. Le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale est plus faible en surface, là où l'altération est la plus forte. La signature en $\delta^{26}\text{Mg}$ libérée par altération est certainement enrichie en ^{26}Mg vu que les sols résiduels altérés en surface sont appauvris en ^{26}Mg . Nous faisons l'hypothèse que les flux d'altération seraient légèrement positifs (certainement proches de +0.5‰ pour les deux sites). A noter que le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale de l'horizon de surface [10-15cm] est plus faible que les horizons qui l'entourent à Clermont en Argonne. Ceci suggère une altération plus forte et/ou une libération très préférentielle du ^{26}Mg lors de celle-ci (fractionnement ou altération d'un minéral riche en ^{26}Mg).

3.2.3.3. Le pool de magnésium échangeable des sols : peut-on identifier des sources avec les variations en $\delta^{26}\text{Mg}$ quand les réactions biophysiques fractionnent les isotopes du Mg ?

Les échantillons de pluie analysés sur les deux sites ont des $\delta^{26}\text{Mg}$ proches de ceux du pool échangeable de surface. Cette similitude semble montrer une forte influence des apports atmosphériques sur le $\delta^{26}\text{Mg}$ de l'horizon le plus superficiel du sol, à l'instar de ce qui a été observé pour Ca. Cependant, elle peut également être la résultante du mélange de Mg, isotopiquement léger, venant de la minéralisation des litières et de celui, isotopiquement lourd provenant de l'altération. Le compartiment échangeable est un compartiment complexe qui est le résultat du mélange de différentes sources (dépôts atmosphériques + altération) auxquelles s'ajoutent les fractionnements lors de l'adsorption préférentielle de ^{26}Mg sur les racines et lors du transfert puis du recyclage de Mg, comme l'ont montré Opfergelt et al. (2014). D'où la difficulté de trancher quant à la contribution de ces sources et/ou de processus au Mg disponible des horizons de surface (Fig.12).

En profondeur, la contribution des dépôts atmosphériques et du recyclage biologique devrait logiquement être inférieure à celle observée en surface. Dans ces horizons, l'altération y est plus faible qu'en surface (les températures sont plus stables et le pH est légèrement plus élevé) et cette source peut difficilement être seule à l'origine du stock important de Mg échangeable à cette profondeur (qui représente 10 % du pool échangeable total, soit $4.5 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ à Clermont en Argonne et 7%, soit $3.0 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ à Azerailles). Une nappe profonde envahit régulièrement le sous sol, et les isotopes du Sr ont montré qu'elle permettait de soutenir indirectement la

nutrition en Sr des arbres par recharge de la CEC profonde (cf. 3.2.1.). Le rôle de cette source, contribuant à enrichir la CEC en Ca échangeable, a également été discuté via les variations isotopiques en Ca (cf. 3.2.2.). Comme cette nappe contient du Mg (1 à 2ppm) et que l'adsorption des ions Ca^{2+} et de Mg^{2+} sur l'échangeur argileux se fait quasiment sans préférence (Fletcher et al., 1984; Huang, 2000), il semble logique qu'une partie du Mg échangeable profond provienne de la nappe qui représente un réservoir infini (Fig.12). *Remarque : Afin de compléter les données, les analyses isotopiques du Mg des fractions échangeables profondes (180 cm) et des eaux de nappe sont en cours pour chaque site.*

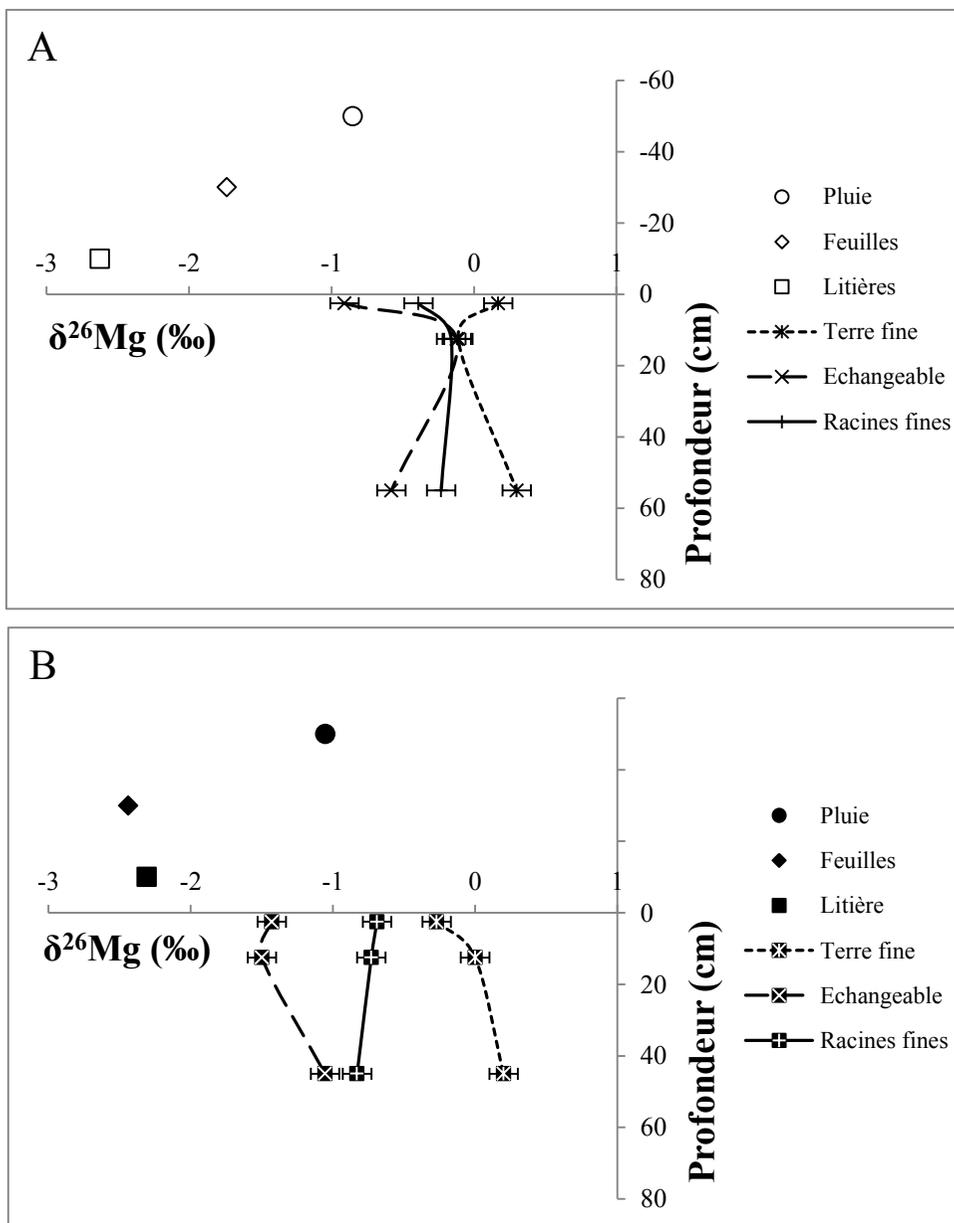


Figure 12 : Variation des $\delta^{26}\text{Mg}$ dans les différents compartiments de l'écosystème. A : Clermont en Argonne et B : Azerailles

3.2.3.4. Différences de dynamique du magnésium dans les sols des deux sites

Les concentrations en Mg de la terre fine totale augmentent avec la profondeur de manière similaire sur les deux sites. Cependant, les pools échangeables varient entre les sites, ce pool étant au minimum 4 fois plus faible (sur 0-20 cm) à Clermont en Argonne qu'à Azerailles. Cette différence de pool en Mg

échangeable entraîne finalement une faible différence de concentrations au niveau des racines fines. La comparaison entre les deux sites, indique que les $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale diffèrent entre les sites uniquement dans l'horizon de surface [0-5cm]. A Clermont en Argonne, elle a une signature $\delta^{26}\text{Mg}$ plus positive que le reste du profil, malgré les apports via les litières et les apports atmosphériques relativement appauvris en ^{26}Mg , contrairement à Azerailles où le $\delta^{26}\text{Mg}$ augmente régulièrement avec la profondeur.

Le compartiment échangeable du sol est très différent d'un site à l'autre avec des $\delta^{26}\text{Mg}$ plus négatifs à Azerailles qu'à Clermont en Argonne malgré des $\delta^{26}\text{Mg}$ identiques pour la terre fine totale et les apports atmosphériques. Les racines, qui prélèvent dans ce compartiment, se retrouvent aussi impactées par cette différence entre les sites, étant plus appauvries en ^{26}Mg à Azerailles qu'à Clermont en Argonne. A Clermont en Argonne, la signature du pool échangeable de surface [0-5cm] est proche de celle de l'horizon [40-50cm], nous supposons que l'horizon [40-50cm] est alimenté par l'horizon de surface [0-5cm] par lixiviation, car le Mg échangeable est peu retenu (*cf.* partie 3.1.3). L'horizon intermédiaire [10-15cm] est un horizon particulier, où le pool de Mg échangeable est appauvri en ^{26}Mg par rapport aux deux autres horizons. Cet horizon est décoloré, lessivé, appauvri en fer, en matières organiques et en argiles (riches en ^{26}Mg (Brenot et al., 2008; Teng et al., 2010; Tipper et al., 2006b; Tipper et al., 2012)). Ce lessivage des argiles peut expliquer cette faible valeur de $\delta^{26}\text{Mg}$ du pool échangeable dans cet horizon [10-15cm]. Le $\delta^{26}\text{Mg}$ ne présente curieusement aucune différence entre la terre fine totale, le pool échangeable et les racines fines, ce qui suggère que le fractionnement dépendrait de la richesse de l'horizon, et serait quasi inexistant dans l'horizon [10-15 cm] très appauvri à Clermont en Argonne.

L'amplitude des fractionnements isotopiques observés entre les racines et les feuilles et également entre le pool échangeable et les racines en surface (0-5cm et 10-15cm) pour le Mg est plus grande sur le site d'Azerailles que sur celui de Clermont en Argonne, ce qui peut là aussi indiquer que l'amplitude du fractionnement augmente avec la richesse en Mg échangeable du sol, contrairement à ce qu'observent Bolou-bi et al. (2010) en conditions contrôlées de culture de ray-grass and trèfle. Pour l'horizon [10-15cm] à Clermont en Argonne, très pauvre en Mg échangeable, car lixivié, aucun fractionnement n'est visible entre la terre fine totale et le sol échangeable et entre le sol échangeable et la racine fine. Le $\delta^{26}\text{Mg}$ serait d'autant plus homogène que le pool échangeable est limitant.

3.2.3.5. Différences de dynamiques du magnésium dans les feuilles des deux sites

Pour les deux sites, la concentration en Mg des litières est plus faible que celle des feuilles, ce qui démontre l'existence d'une translocation interne de Mg à la sénescence des feuilles. Cependant, à Azerailles, sur le site le plus riche en Mg disponible, les feuilles sont plus concentrées en Mg qu'à Clermont en Argonne suggérant que la richesse en Mg disponible conditionne la concentration des feuilles (le Mg serait pour partie absorbé passivement par les racines, qui en feraient si la disponibilité le permet, une certaine consommation de luxe). Cette corrélation est valable aussi pour le Ca. A Clermont en Argonne, il existe une petite différence de concentration entre les feuilles (98.0 ppm) et les litières (79.2 ppm), en effet la concentration en Mg diminue de 29.2% avant la chute des feuilles, cette remobilisation du Mg aurait lieu quand les racines n'ont pas assez de Mg disponible (Marschner, 1995). Cette différence entraîne un fractionnement isotopique ($\Delta_{\text{feuilles-litières}} = 0.89$) en faveur du ^{26}Mg . A Azerailles, site plus riche en Mg échangeable, une différence de concentration en Mg existe aussi entre les feuilles (141.2 ppm) et les litières (90.1 ppm), mais cette différence (diminution de 36.2% du Mg) n'entraîne pas de variations du $\delta^{26}\text{Mg}$ ($\Delta_{\text{feuilles-litières}} = -0.13$). Cette perte de Mg doit donc se faire soit par lixiviation des éléments sous forme ionique (donc sans fractionnement) lors de la sénescence, quand les parois cellulaires deviennent perméables, soit par translocation sous forme non complexée. Cette hypothèse est en accord avec les données acquises sur les flux dans les pluviostivats qui sont 9 fois plus importants que la pluie hors couvert en novembre alors qu'ils sont seulement 5 fois plus importants en août (cf. 3.1.5.).

Le recyclage biologique comprenant la récrétion, la chute et la minéralisation des litières, influence le pool échangeable. Pour le site de Clermont en Argonne, le pool échangeable de l'horizon de surface [0-5cm] a un $\delta^{26}\text{Mg}$ appauvri en ^{26}Mg par les flux riches en ^{24}Mg issus en partie de la minéralisation des litières. Cependant, l'amplitude du $\Delta_{\text{litières-éch.sol}}$ (-1.71) laisse supposer l'existence d'un fractionnement lors de la fixation du Mg sur l'échangeur organique au profit de l'isotope lourd ^{26}Mg . Ce type de fractionnement sur l'échangeur organique serait le même que celui observé lors de l'adsorption de Mg en solution à la surface des racines mortes et sèches (autre échangeur organique), ce qui caractériserait un phénomène purement physico-chimique (Bolou-Bi et al., 2010). Pour le site d'Azerailles, les pools de Mg échangeable des horizons superficiels [0-5cm] et [10-15cm] sont appauvris en ^{26}Mg par les flux riches en ^{24}Mg provenant des apports atmosphériques et de la minéralisation des litières par rapport aux horizons profonds. L'amplitude du $\Delta_{\text{litière-éch.sol}}$ (-0.88 à Azerailles) est plus faible que le $\Delta_{\text{litière-éch.sol}}$ calculé à Clermont en Argonne (-1.71). Ceci peut être expliqué en partie

également par un fractionnement lors de l'adsorption sur l'échangeur organique qui serait plus fort sur un sol pauvre.

Les concentrations en Ca et Mg dans les feuilles varient entre les deux sites et suggèrent que les feuilles contiennent moins de Ca et de Mg quand l'arbre se développe sur un sol où le pool échangeable est limité.

De plus les différences isotopiques en $\delta^{26}\text{Mg}$ suggèrent que sur le sol le moins riche, la translocation du Mg se fait au profit de l'isotope lourd ^{26}Mg . Cette translocation interne de Mg suggère une stratégie d'adaptation des arbres à des conditions limitantes en Mg.

Ces résultats confirment bien le potentiel des isotopes du Mg à tracer des sources (Opfergelt et al., 2014; Ryu et al., 2011), ainsi que son rôle plus connu de traceur de processus dans le système sol-plante. L'utilisation des isotopes du Mg dans cette étude souligne notamment l'importance des apports atmosphériques et du recyclage biologique (dégradation des litières) sur des horizons de surface de sols aux faibles stocks de Mg échangeable).

3.2.3.6. Similitudes de sources avec Ca

Nos observations suggèrent que les sources de Mg disponible de ces sols polycycliques, sont les mêmes que celles de Ca, et ceci même dans les horizons profonds du sol (>100cm). Dans ces derniers, où les minéraux porteurs de Ca sont quasiment inexistantes contrairement à Mg, élément de structure des minéraux argileux, Mg échangeable serait plutôt issu de l'échange d'ion entre les argiles et la nappe, en hiver. Ce processus serait beaucoup plus efficace et rapide que la recharge par un flux d'altération de minéraux, faible à cette profondeur, sous couverture. Chaque compartiment de l'écosystème possède un $\delta^{44}\text{Ca}$ et un $\delta^{26}\text{Mg}$ bien spécifique et très semblable pour les deux sites (Figure 13 et 14A) ce qui renforce l'hypothèse que Ca et Mg ont des dynamiques analogues. Les sources en Ca et Mg des différents compartiments semblent globalement identiques.

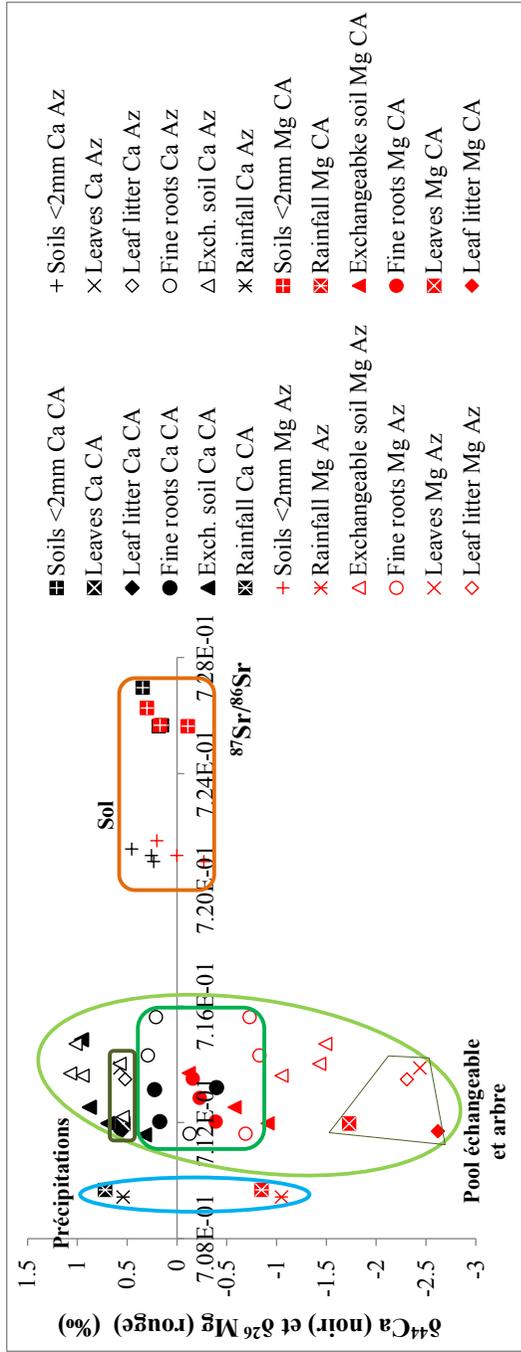
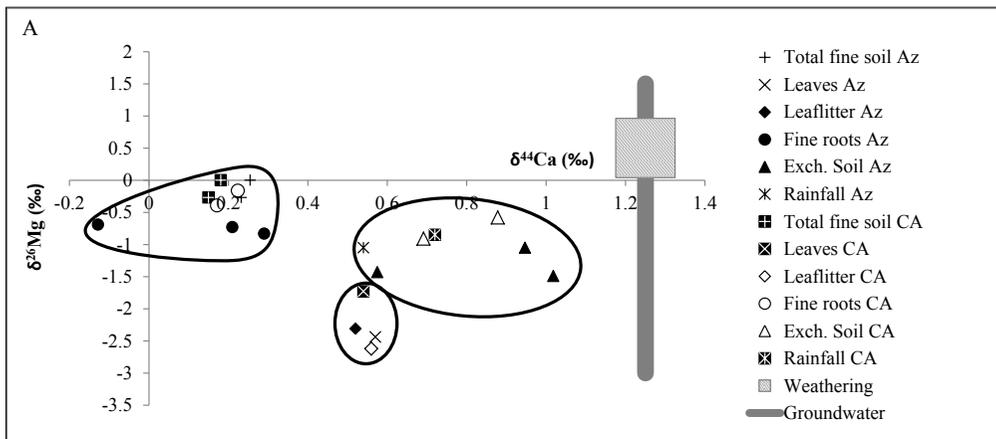


Figure 13 : relations entre les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction des $\delta^{44}\text{Ca}$ (noir) et des $\delta^{26}\text{Mg}$ (rouge) des différents compartiments étudiés à Clermont en Argonne (symbole pleins) et à Azerailles (symbole vide). Les cercles permettent de visualiser les relations qui existent entre ces trois éléments.

3.2.3.7. Traceur de source le plus puissant : isotopes du Ca ou isotopes du Mg ?

Les fractionnements des isotopes du Ca entre le pool échangeable et les racines et entre les racines et les feuilles sont opposés à ceux observés pour le Mg. Par ailleurs, l'amplitude du fractionnement racines-feuilles des isotopes du Mg est supérieure à celle des isotopes du Ca (Figure 14B – Annexe 8, tableau B). Ainsi, ce fractionnement, lors du transfert du Mg des racines vers les parties aériennes, conduit à une signature isotopique du Mg dans les feuilles extrêmement appauvrie en ^{26}Mg et bien distincte des signatures des autres sources. Ceci permet d'estimer la contribution au Mg échangeable des horizons de surface, des retours en Mg par les litières par rapport notamment à la source dépôts atmosphériques. L'absence de différence entre $\delta^{44}\text{Ca}$ des litières et des dépôts atmosphériques ne permet pas de distinguer les contributions de ces deux sources au Ca échangeable des horizons de surface des sols. Les isotopes du Mg sont donc de plus puissants traceurs de sources et de recyclage biologique que les isotopes du Ca, dans les écosystèmes étudiés.



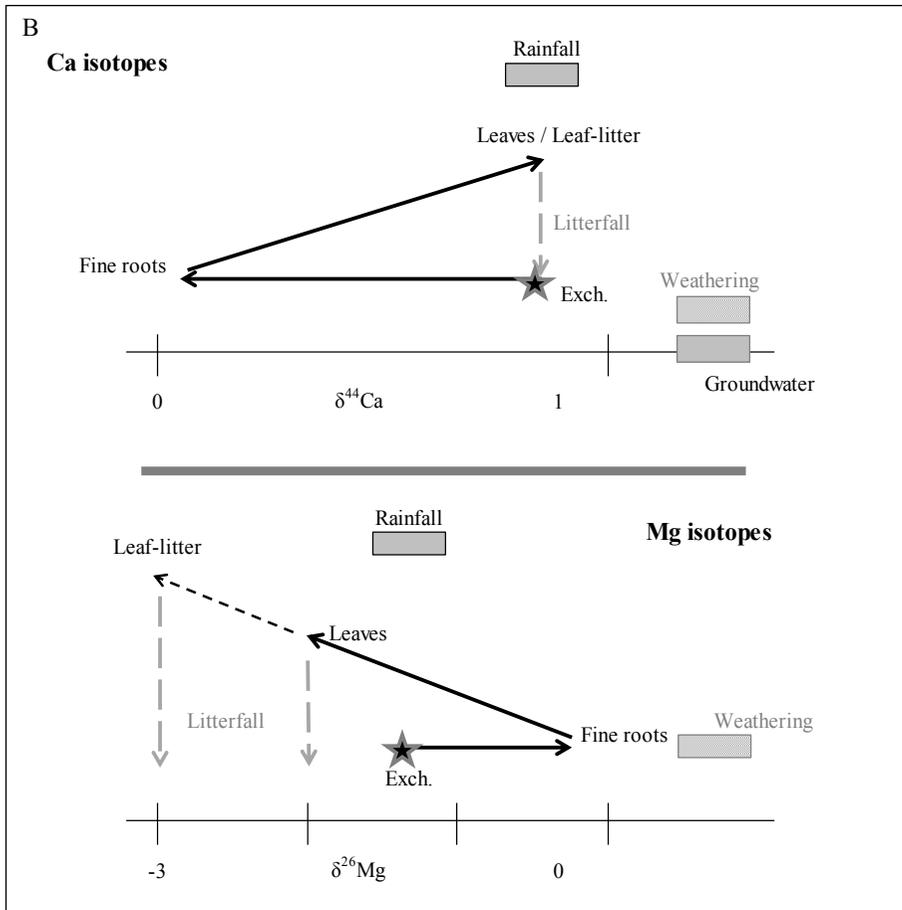


Figure 14 : **A** - Relations entre les $\delta^{44}\text{Ca}$ et les $\delta^{26}\text{Mg}$ des différents compartiments de l'écosystème à Clermont en Argonne (CA) et Azerailles (AZ). **B**- Représentation schématique des fractionnements, sens et intensité pour les isotopes Ca et Mg ; des signatures isotopiques des sources pluie, altération et nappe souterraine pour CA et AZ afin de comprendre la composition du pool échangeable de surface.

4. Conclusions et perspectives

Les sols polycycliques étudiés ont un fonctionnement complexe du fait de la présence de deux matériaux différents au sein du profil de sol. En effet, ils possèdent des stocks d'éléments échangeables faibles dans la couche de limon de surface (surtout à Clermont en Argonne) qui augmentent très fortement vers 45 cm de profondeur pour devenir très élevés dans les horizons profonds argileux. Cependant ces deux sols acides possèdent très peu de minéraux porteurs de Ca, représentés par des feldspaths majoritairement.

L'étude de l'agrégation a montré que la classe d'agrégats intermédiaire (50-200 μ m) regroupait les agrégats les plus pauvres, y compris en argiles fines à forte CEC, ainsi qu'en Ca et Mg échangeables. Cette classe d'agrégats est la plus abondante à Clermont en Argonne, expliquant sa pauvreté en Ca et Mg échangeables du fait de sa faible capacité à retenir ces éléments.

La quantification des apports atmosphériques a mis en évidence un apport plus important à Clermont en Argonne qu'à Azerailles de Ca (5 vs. 2 k g.ha⁻¹.an⁻¹) et de Mg (0.75 vs. 0.28 kg.ha⁻¹.an⁻¹) dans les dépôts hors couvert. Cette tendance reste la même pour les flux de Ca et Mg dans les pluviollessivats.

L'expérience de dégradation de litières in-situ a mis en évidence une libération très rapide du Ca et du Mg à Clermont en Argonne par rapport à Azerailles durant les premiers mois de l'expérience. Ces résultats pourraient suggérer une adaptation pour pallier la pauvreté du site, mais l'essentiel de la libération a lieu en hiver. A cette période, le Ca et Mg libérés sont inutiles aux arbres qui ne prélèvent pas. Comme, de plus, les horizons de surface retiennent très mal ces éléments, ils sont donc lixivés.

L'approche isotopique a été utilisée avec succès pour améliorer la compréhension du fonctionnement actuel de ces sols. Les isotopes de Sr soulignent un écosystème avec des variations isotopiques faibles (altération peu radiogénique), ce qui constitue une limite à l'utilisation de ce traceur. Des équations simples de mélange entre deux sources indiquent que l'altération représente une source minoritaire qui contribue au pool de Sr échangeable du sol à hauteur de 22 à 28% à Clermont en Argonne et 29 à 37% à Azerailles. Le recours à la simulation par un calculateur simple, des variations isotopiques mesurées, a été utile dans ces conditions limites. Pour satisfaire les stocks d'élément échangeable dans les horizons profonds (>50 cm) et les maintenir constants sur une durée de 500 ans, les apports par les dépôts atmosphériques et l'altération ne sont pas suffisants. Le recours à une troisième source (nappe souterraine) a été obligatoire. Une part importante du Sr échangeable provient des apports atmosphériques (36-41% des entrées Sr à Clermont en Argonne

et 20-32% à Azerailles) qui, par drainage des horizons limoneux vers les horizons argileux, impacte la signature des pools échangeables à toutes les profondeurs. Les eaux souterraines apportent, quant à elles, une contribution majoritaire de l'ordre de 55-67 % du Sr échangeable à Clermont en Argonne et de 50-56% à Azerailles. Pour les deux sites, la contribution du prélèvement profond est importante (28-42 % à CA et 20-25 % à AZ du prélèvement total de Sr par l'arbre), en complément d'un prélèvement très superficiel (50-59 % à CA et 25-27 % à AZ du prélèvement total). Ce dernier nécessite un recyclage biologique efficace pour les peuplements. En effet, nous faisons l'hypothèse d'un prélèvement en sub-surface en période humide et d'un prélèvement profond en période sèche. Cette stratégie permet de faire « remonter » des éléments profonds à la surface du sol par le prélèvement, le transfert jusqu'aux organes aériens, la chute des feuilles et la minéralisation des litières. Ces éléments peuvent être en partie maintenus dans les horizons de surface à Azerailles mais de manière très temporaire à Clermont en Argonne, où ils sont lixiviés vers le sous-sol.

Le fonctionnement des sols n'est donc pas tout à fait le même sur les deux sites. Le sol de Clermont en Argonne a une plus faible teneur en Ca et Mg échangeables dans les horizons de surface que le sol d'Azerailles, malgré des apports atmosphériques plus importants et une minéralisation de la litière plus rapide. Ce dernier processus a cependant lieu en hiver au moment où les arbres ne prélèvent pas les nutriments. La différence de richesse en Ca et Mg dans les horizons de surface entre les sites ne provient donc pas d'apports plus faibles mais d'un drainage plus fort à Clermont en Argonne qui s'explique par la structure du sol, différente de celle d'Azerailles. En effet à Clermont en Argonne, les agrégats majoritaires sont les agrégats intermédiaires 50-200 μm , à plus faible CEC (car ils contiennent peu de matières organiques et peu d'argiles et aucune argile fine de type 2/1). Un drainage existe également dans le sol d'AZ mais il est plus limité qui peut s'expliquer par une meilleure structure du sol. En effet, le sol d'Azerailles contient majoritairement des agrégats grossiers et des agrégats fins, riches en matières organiques et argiles (dont des smectites identifiées dans les argiles fines $<0.1 \mu\text{m}$), capables de fixer les éléments.

Dans ces deux systèmes, l'existence d'une nappe souterraine qui (i) collecte les eaux gravitaires provenant des horizons limoneux de surface où très peu d'éléments sont retenus et où le prélèvement est faible ; (ii) soutient la nutrition des arbres quand le sol de surface se dessèche, et (iii) permet la recharge de la CEC des horizons profonds par échange d'ions, fait de ces deux sites des écosystèmes quasiment sans pertes (hormis un éventuel export de biomasse).

Les isotopes du Ca confirment que les sources de cet élément pour la végétation, sont les mêmes que celles identifiées par les isotopes du Sr. Malgré un fractionnement généralisé, les isotopes du Ca peuvent être utilisés comme traceurs de source. Les variations isotopiques permettent notamment de faire des hypothèses sur les minéraux contribuant aux flux d'altération. Une limite importante existe, car les isotopes du Ca ne permettent pas de dissocier clairement des origines carbonatées et des origines silicatées, ce qui rend difficile l'identification de

l'origine des éléments dans la nappe souterraine. L'utilisation combinée des systèmes isotopiques Ca et Mg in-situ, encore marginale, a permis de préciser que les isotopes du Mg possèdent, comme les isotopes du Ca un potentiel pour tracer des sources et des flux (apports atmosphériques et du recyclage biologique sur des sols aux faibles stocks de Mg échangeable) en plus de leur rôle mieux connu de traceur de processus dans le système sol-plante. Les isotopes du Mg, de par leur fractionnement au sein de la plante, plus important que pour les isotopes du Ca, lui confère une plus grande puissance pour tracer les sources du pool de Mg disponible de surface. Ils nous ont permis de mettre en évidence les mêmes sources pour Ca et Mg sur les sites étudiés.

Cette étude apporte une nuance intéressante au critère de fertilité chimique du sol. Définie par la morphologie et la caractérisation classique, elle diffère assez notablement entre les deux sites, mais définie par le site index, elle est identique sur les deux sites. Les variations subtiles de fonctionnement liées à la différence de niveau de fertilité dans l'horizon de surface des deux sites, apportent quelque réponse à ce dilemme : (i) les concentrations en Ca et Mg dans les feuilles diminuent quand le pool échangeable est limité (CA) ; (ii) les différences isotopiques en $\delta^{26}\text{Mg}$ entre les feuilles et les litières suggèrent que sur le sol le moins riche (CA), une translocation préférentielle de l'isotope lourd ^{26}Mg a lieu, ce qui représente une stratégie d'adaptation des arbres à une limite de disponibilité en Mg (iii) l'amplitude des fractionnements observés entre le pool échangeable et les racines fines ou entre les racines fines et les parties aériennes augmente en même temps que la disponibilité de Ca et Mg des sols. Le site index serait très intégrateur, gommant totalement les différences de fertilité observées entre les deux sites au niveau de la couche limoneuse de surface.

Les figures 15 et 16 résument le fonctionnement de ces deux écosystèmes vis-à-vis du calcium (Fig.15) et du magnésium (Fig.15).

Aujourd'hui, des questions persistent, notamment au niveau de l'étude de l'agrégation.

Il serait intéressant de réaliser une étude isotopique afin de mesurer les variations isotopiques Ca et Mg induites par les fractionnements isotopiques et des mélanges de flux qui peuvent exister en fonction du type d'agrégat. Un ion piégé dans un agrégat très fin et difficile d'accès aux solutions d'altération n'a probablement pas le même comportement qu'un autre localisé dans un agrégat grossier où l'échange d'ion est facilité par une structure moins stable. Ces fractionnements pourraient également être reliés à l'échangeur présent (matière organiques ou argiles) en quantités variables dans les différents agrégats.

Pour terminer l'étude sur l'agrégation des sols, il est nécessaire d'étudier précisément les échantillons qui ont montré que le Ca échangeable, étrangement, n'était pas toujours lié à la teneur en MO ou à la teneur en argiles, mais à celle des «limons fins». Cette fraction granulométrique (limons fins) doit être analysée afin de vérifier si elle ne contient pas une part importante d'argiles agrégées qui n'auraient

pas été correctement séparées et se seraient ainsi retrouvées dans les limons fins (pseudo-limons).

L'existence sur le marché de traceurs devrait permettre dans les années à venir la mise en place de nombreuses expériences simples en milieu contrôlé pour étudier précisément des fractionnements lors (i) du prélèvement ; (ii) de l'échange d'ion (sens de fractionnement du Ca et du Mg échangeable lors de la fixation sur les argiles) (iii) ou encore pour connaître la part issue de l'altération etc.

Cet axe de recherche est très important en biologie et physico-chimie afin d'éclaircir les processus auxquels les cycles biogéochimiques font référence.

Il est nécessaire d'étudier la nappe souterraine plus en détail. Son origine exacte et son sens d'écoulement restent à déterminer. L'eau de la nappe prélevée, à proximité des sites, à une altitude de -30 mètres est plus concentrée que celle actuellement prélevée à une profondeur de 2 mètres. Cette différence pourrait résulter d'un appauvrissement de la frange supérieure de la nappe par échange d'ions, ou d'une dilution par les eaux de sols très peu concentrées en Ca. Pour vérifier cela, il faudrait réaliser des forages profonds d'où il serait possible d'extraire de l'eau pour un suivi plus précis de l'échange d'ions avec les argiles. Si la recherche d'une nappe souterraine comme source de nutriments était plus souvent prise en compte, il est probable que l'on découvrirait que ce cas n'est pas aussi isolé que l'on peut penser.

Enfin, pour avoir une vision globale et une compréhension complète de ces sites au(x) fonctionnement(s) complexe(s), un multi-traçage isotopique *in situ* pourrait être envisagé. Van der Heijden et al. (2014) ont réalisés ce type d'expérience (marquage par enrichissement en ^{44}Ca , ^{26}Mg , ^2H , ^{15}N) pour tenter de mieux caractériser les cycles du Ca et Mg et d'essayer de les coupler au cycle de l'azote et de l'eau. Dans cette étude, les traceurs isotopiques Sr, Ca et Mg analysés en abondance naturelle ont permis d'améliorer considérablement la connaissance de ces systèmes. Cependant, le manque de contraste entre les signatures isotopiques de nos différentes sources et compartiments a tout de même marqué une limite importante à l'utilisation de ces outils dans notre étude, qui pourrait être levée par l'utilisation de l'isotopie par enrichissement artificiel.

Sur nos sites, ce type de couplage entre cycles pourrait permettre de tracer en plus des dynamiques du Ca et du Mg, celle de l'azote et particulièrement des nitrates (traçage avec $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$). Les nitrates parce qu'ils sont facilement perdus par drainage jouent un rôle important dans l'acidification des sols et les pertes de cations comme Ca et Mg. C'est pourquoi le couplage de ces cycles pourrait ici être intéressant.

Un couplage avec le cycle de l'eau (traçage avec 2H) qui joue un rôle crucial sur nos sites serait très utile. Il permettrait de tracer le flux d'eau gravitaire et ainsi de mieux comprendre l'importance de la part du Sr venant de la pluie au pool échangeable jusque dans les horizons profonds.

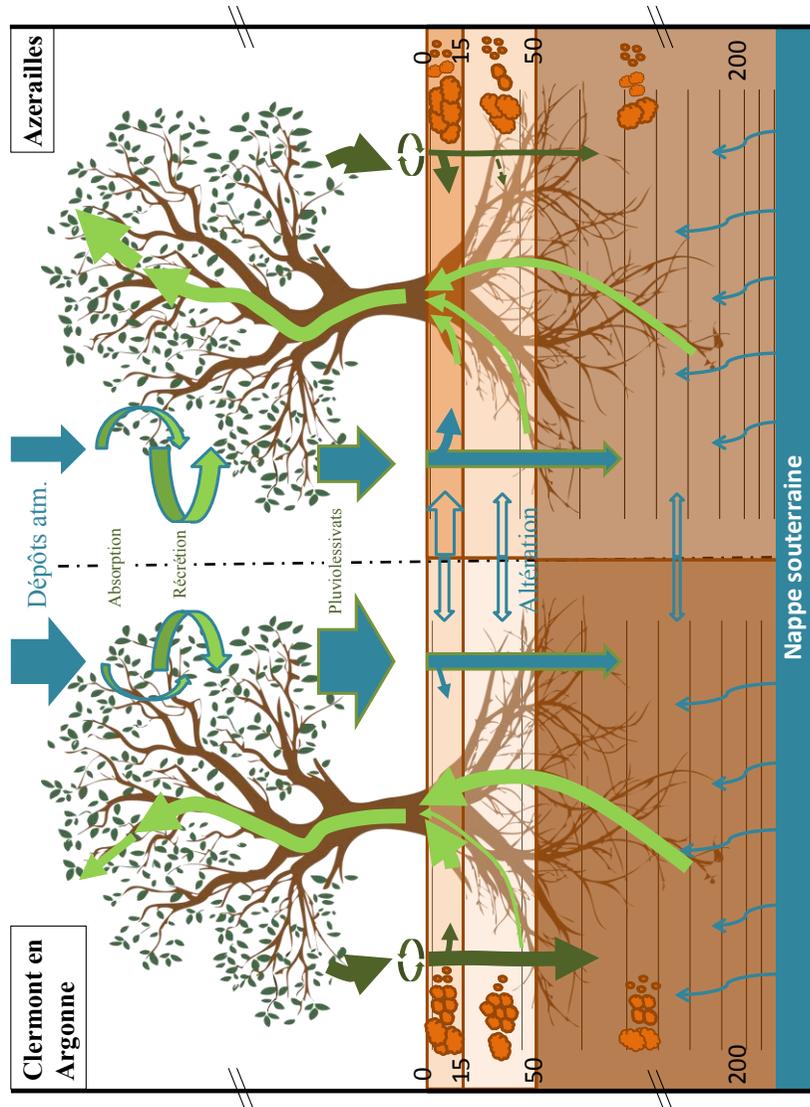


Figure 15 : Fonctionnement des écosystèmes de Clermont en Argonne (gauche) et Azerailles (droite) vis à vis du Ca– Les traits horizontaux représentent les argiles du sol, les traits se resserrent quand la concentration en argile augmente. Les teneurs en Ca du pool échangeable du sol sont représentées par un dégradé de couleur dont la teinte se fonce avec l'augmentation de la richesse. La largeur des flèches augmente proportionnellement aux quantités de Ca de chaque flux. Les agrégats sont figurés pour chaque horizon, leur nombre est proportionnel à leur abondance pour chaque classe.

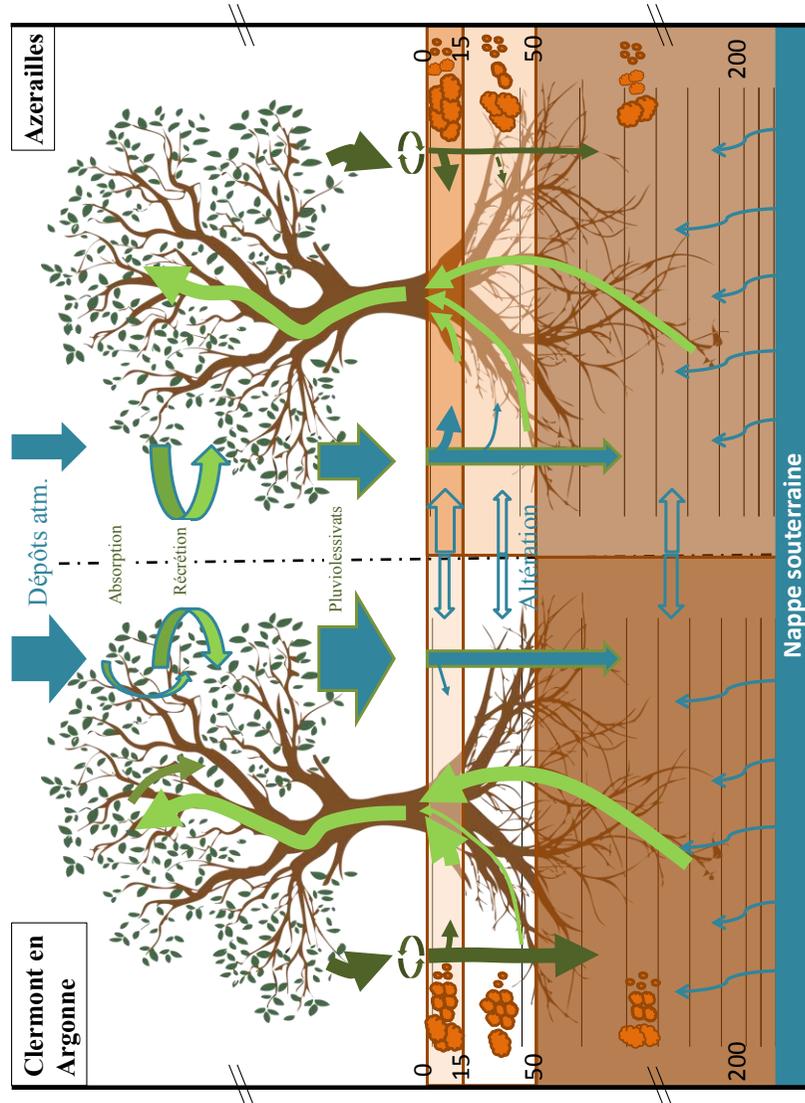


Figure 16 : Fonctionnement des écosystèmes de Clermont en Argonne (gauche) et Azerailles (droite) vis à vis du Mg– Les traits horizontaux représentent les argiles du sol, les traits se resserrent quand la concentration en argiles augmente. Les teneurs en Mg du pool échangeable du sol sont représentées par un dégradé de couleur dont la teinte se fonce avec l’augmentation de la richesse. La largeur des flèches est corrélée avec les quantités de Mg de chaque flux. Les agrégats sont figurés pour chaque horizon, leur nombre est proportionnel à leur abondance pour chaque classe.

Références bibliographiques

- Åberg G, Jacks G, Joseph Hamilton P. Weathering rates and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ratios: An isotopic approach. *Journal of Hydrology* (1989) 109:65-78.
- Adams MB, Angradi TR. Decomposition and nutrient dynamics of hardwood leaf litter in the Fernow Whole-Watershed Acidification Experiment. *Forest Ecology and Management* (1996) 83:61-69.
- Adesodun J, Adeyemi E, Oyegoke C. Distribution of nutrient elements within water-stable aggregates of two tropical agro-ecological soils under different land uses. *Soil and Tillage Research* (2007) 92:190-197.
- Albarède F. La géochimie. (2001): Gordon and Breach science.
- Allen SE, Carlisle A, White EJ, Evans CC. The plant nutrient content of rainwater. *J Ecol* (1968) 56:457-504.
- Andreux F, Bruckert S, Correa A, Souchier B. Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols : origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. Presented at the Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, (1980).
- Attiwill PM, Adams MA. *Transley Review N°50 - Nutrient cycling in forests*. New Phytology (1993) 124:561-582.
- Augusto L, et al. Two-year dynamics of foliage labelling in 8-year-old *Pinus pinaster* trees with 15N , 26Mg and 42Ca —simulation of Ca transport in xylem using an upscaling approach. *Ann For Sci* (2011) 68:169-178.
- Badeau V, Dambrine E, Walter C. Propriétés des sols forestiers français : Résultats du premier inventaire systématique. *Etud. Gest. Sols*, 6, 3 : 165-180. (1999).
- Balesdent J, Besnard E, Arrouays D, Chenu C. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. *Plant and Soil* (1998) 201:49-57.
- Balesdent J, Petraud JP, Feller C. Effets des ultrasons sur la distribution granulométrique des matières organiques des sols. *Science du sol* (1984) (1991) 29:95-106.
- Ballard TM. Impact of forest management on northern forest soils. *Forest Ecology and Management*. 133:37-42. (2000).
- Bedel L, Poszwa A, Aquilina L, Legout A, Ranger J. Unexpected calcium and magnesium sources in low-fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, eastern France) - Submitted *Geoderma*. (2015).
- Bélanger N, Holmden C, Courchesne F, Côté B, Hendershot WH. Constraining soil mineral weathering $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ for calcium apportionment studies of a deciduous forest growing on soils developed from granitoid igneous rocks. *Geoderma* (2012) 185–186:84-96.
- Berthelin J, Munier-Lamy C, Portal JM, Toutain F. Physico-Chemical Characterization, Reactivity and Biodegradability of Soil Natural Organic Matter. In: *Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment--Baveye P, Block J-C, Goncharuk V, eds. (1999): Springer Netherlands. 251-296.*

- Black J, Yin Q, Casey W. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2006) 70:4072-4079.
- Black JR, Epstein E, Rains WD, Yin Q-Z, Casey WH. Magnesium-Isotope Fractionation During Plant Growth. *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42:7831-7836.
- Blair JM. Nutrient release from decomposing foliar litter of three tree species with special reference to calcium, magnesium and potassium dynamics. (1988) Dordrecht, PAYS-BAS: Springer.
- Blum JD, Erel Y, Brown K. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters; Implications for relative mineral weathering rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1994) 58:5019-5025.
- Bolou-Bi EB. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium : approche isotopique (2009) Nancy: Nancy-Université. 287.
- Bolou-Bi EB, Poszwa A, Leyval C, Vigier N. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2010) 74:2523-2537.
- Bolou-Bi EB, Vigier N, Brenot A, Poszwa A. Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* (2009) 33:95-109.
- Bolou-Bi EB, Vigier N, Poszwa A, Boudot J-P, Dambrine E. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* (2012) 87:341-355.
- Bonnaud P. La diffraction des rayons X par les réseaux cristallins : Principe et application à l'étude de la minéralogie des sols forestiers. *Compte rendu de stage à l'École des Mines de Nancy* (1987):21.
- Bonneau M. Fertilisation des forêts dans les pays tempérés. — Nancy : ENGREF — 367 p. (1995).
- Bottinelli N. Tassement et structure des sols. CR annuel projet de Recherche Lhoist-Document interne UR 1138 INRA BEF Nancy (2012):30.
- Brenot A, Cloquet C, Vigier N, Carignan J, France-Lanord C. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2008) 72:5070-5089.
- Brindley GW, Brown G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (1980) (Type of Medium).
- Britzke D, da Silva L, Moterle D, dos Santos Rheinheimer D, Bortoluzzi E. A study of potassium dynamics and mineralogy in soils from subtropical Brazilian lowlands. *Journal of Soils and Sediments* (2012) 12:185-197.
- Caner. Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification - H.D.R. - Université de Poitiers, pp.148. (2011).
- Capo RC, Stewart BW, Chadwick OA. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* (1998) 82:197-225.
- Caro G, Papanastassiou DA, Wasserburg GJ. ^{40}K - ^{40}Ca isotopic constraints on the oceanic calcium cycle. *Earth and Planetary Science Letters* (2010) 296:124-132.

- Caspers H. Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. By G. E. Likens, F. H. Bormann, R. S. Pierce, J. S. Eaton, N. M. Johnson. — With 32 figs., 22 tab., 146 pp. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1977. ISBN 3-540-90225-2. . *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* (1978) 63:772-772.
- Cenki-Tok B, et al. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta* (2009) 73:2215-2228.
- Chiwa M, Kim D, Sakugawa H. Rainfall, Stemflow, and Throughfall Chemistry at Urban- and Mountain-facing Sites at Mt. Gokurakuji, Hiroshima, Western Japan. *Water Air Soil Pollut* (2003) 146:93-109.
- Cobert F. Processus et mécanismes physico-chimiques et biologiques responsables du fractionnement des isotopes du calcium (2012) Strasbourg: Université de Strasbourg. 217.
- Cobert F, et al. Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2011) 75:5467-5482.
- Court M. Identification des argiles de deux sols forestiers de plaine lorraine par diffractométrie de rayons X - Mémoire Master 1 (2013) Nancy: Université de Lorraine. 16.
- Dambrine E, Loubet M, Vega J, Lissarague A. Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. *Plant and Soil* (1997) 192:129-132.
- Dufey JE, Petit CM, Goblet Y, Laudelout H. Modélisation des équilibres physico-chimiques d'échange et de précipitation dans les systèmes sol-eau-électrolyte. *Annales Agronomiques*, 30, p.53-62. (1979).
- Eaton JS, Likens GE, Bormann FH. Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. *J Ecol* (1973) 61:495-508.
- Edwards PJ, Grubb PJ. Studies of Mineral Cycling in a Montane Rain Forest in New Guinea: V. Rates of Cycling in Throughfall and Litter Fall. *J Ecol* (1982) 65:943-969.
- Ezzaïm A, Turpault MP, Ranger J. Répartition des nutriments dans un sol brun acide développé sur tuf (Beaujolais, France). Conséquences pour l'évolution de la fertilité minérale à long terme. *Ann. Sci. for.* 54, 371-387. (1997).
- Fantle MS, Tipper ET. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* (2014) 129:148-177.
- Faure G. Principles of isotopes Geology. Wiley J. (1986):589.
- Ferrage E. Réactivité structurale des argiles gonflantes : approche expérimentale et numérique. Mémoire HDR Université de Poitiers . pp.87. (2014).
- Fichter J, Dambrine E, Turpault MP, Ranger J. Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges mountains N-E France). *Water Air and Soil Pollution* 104, 125-148. (1997).
- Forgeard F, Gloaguen J, C., Touffet J. Interception des précipitations et apport au sol d'éléments minéraux par les eaux de pluie et les pluviollessivats dans une

- hêtraie atlantique et dans quelques peuplements résineux en Bretagne. *Ann For Sci* (1980) 37:53-71.
- Galy A, et al. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *J. Anal. Atomic Spec.* (2003) 18:1352-1356.
- Girard MC, Walter C, Rémy J-C, Berthelin J, Morel J-L. *Sols et environnement*. EAN13 : 9782100549009. Dunod (2011).
- Goutal N. Effets du tassement des sols forestiers sur la distribution des gaz du sol. In: *Master CGSE (2008): Nancy université - UHP*.
- Goutal N. Modifications et restauration de propriétés physiques et chimiques de deux sols forestiers soumis au passage d'un engin d'exploitation (2012) Nancy: AgroParisTech. 222.
- Graustein WC, Annstrong RL. The use of strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds. *Science* (1983) 219:289-292.
- Grenelle-Environnement-2. Plan national de développement des énergies renouvelables à haute qualité environnementale en France - Ministère de l'écologie, du développement durable et des transports et du logement. (2010).
- Grigal DF, Ohmann PR. Calcium and forest systems: Diffusion from deep sources. *Soil Science* (2005) 170:129-136.
- Groffman PM, Hanson GC, Kiviat E, Stevens G. Variation in microbial biomass and activity in four different wetland types. (1996) Madison, WI, ETATS-UNIS: Soil Science Society of America.
- Harris WB, Zullo VA. Rb-Sr glauconite isochron of the Eocene Castle Hayne Limestone, North Carolina. *Geological Society of America Bulletin* (1980) 91:587-592.
- Hathaway J. *Clay minerals*. (1958) 15.
- Hedin LO, Likens GE. Atmospheric dust and acid rain. *Scientific American* (1996) 275:88-92.
- Herrmann M, Pust J, Pott R. The chemical composition of throughfall beneath oak, birch and pine canopies in Northwest Germany. *Plant Ecol* (2006) 184:273-285.
- Hinsinger P, Gobran GR, Gregory PJ, Wenzel WW. Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytol* (2005) 168:293-303.
- Holmden C, Bélanger N. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2010) 74:995-1015.
- Horn R, Vossbrink J, Peth S, Becker S. Impact of modern forest vehicles on soil physical properties. *Forest Ecology and Management*. 248: 56-63. (2007).
- Hubert F, Caner L, Meunier A, Ferrage E. Unraveling complex <math>< 2\ \mu\text{m}</math> clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *American Mineralogist* (2012) 97:384-398.

- Hubert F, Caner L, Meunier A, Lanson B. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science* (2009) 60:1093-1105.
- Jackson ML. *Soil Chemical Analysis - Advanced Course*. In: Department of Soils (1969) Madison: University of Wisconsin. 895.
- Johnson CE. Cation exchange properties of acid forest soils of the northeastern USA. *European Journal of Soil Science* (2002) 53:271-282.
- Johnson CE, Driscoll CT, Siccama TG, Likens GE. Element fluxes and landscape position in a northern hardwood forest watershed ecosystem. *Ecosystems* (2000) 3:159-184.
- Johnson DW. Role of carbon in the cycling of other nutrients in forested ecosystems. (1995).
- Jolivet C, Arrouays D, Leveque J, Andreux F, Chenu C. Organic carbon dynamics in soil particle-size separates of sandy Spodosols when forest is cleared for maize cropping. *European Journal of Soil Science* (2003) 54:257-268.
- Kalisz PJ, Stone EL. Cation-exchange capacity of acid forest humus layers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1980) 44:407-413.
- Khanna PK, Raison RJ, Falkiner RA. Exchange characteristics of some acid organic-rich forest soils. *Australian Journal of Soil Research* (1986) 24:67-80.
- Kimata M, Nishida N, Shimizu M, Saito S, Matsui T, Arakawa Y. Anorthite megacrysts from island arc basalts. *Mineralogical Magazine* (1995) 59:1-14.
- Korcuska M, Fudała J, Kliś C. Estimation of wind blown dust emissions in Europe and its vicinity. *Atmos. Environ.* (2009) 43:1410-1420.
- Kuhn NJ, Armstrong EK, Ling AC, Connolly KL, Heckrath G. Interrill erosion of carbon and phosphorus from conventionally and organically farmed Devon silt soils. *CATENA* (2012) 91:94-103.
- Laclau J-P, Ranger J, Bouillet J-P, de Dieu Nzila J, Deleporte P. Nutrient cycling in a clonal stand of Eucalyptus and an adjacent savanna ecosystem in Congo: 1. Chemical composition of rainfall, throughfall and stemflow solutions. *Forest Ecology and Management* (2003) 176:105-119.
- Laclau J-P, et al. Biogeochemical cycles of nutrients in tropical Eucalyptus plantations: Main features shown by intensive monitoring in Congo and Brazil. *Forest Ecology and Management* (2010) 259:1771-1785.
- Laird DA, Barak P, Nater EA, Dowdy RH. Chemistry of Smectitic and Illitic Phases in Interstratified Soil Smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1991) 55:1499-1504.
- Laird DA, Nater EA. NATURE OF THE ILLITIC PHASE ASSOCIATED WITH RANDOMLY INTERSTRATIFIED SMECTITE ILLITE IN SOILS. *Clays and Clay Minerals* (1993) 41:280-287.
- Landmann G, Nivet C. *Projet Resobio. Gestion des rémanents forestiers : préservation des sols et de la biodiversité*. Angers : ADEME, Paris : Ministère de l'agriculture, de l'alimentaire et de la forêt - GIP Ecofor. Rapport final, 243 p. (2013).
- Lanson B, Besson G. Characterisation of the end of smectite-to-illite transformation - Decomposition of X-Ray-Patterns. *Clays and Clay Minerals* (1992) 40:40-52.

- Legout A. Cycles biogéochimiques et bilans de fertilité minérale en hêtraies de plaine (2008) Nancy: ENGREF-Agro paris Tech. 283.
- Leguédou S, Le Bissonnais Y. Size fractions resulting from an aggregate stability test, interrill detachment and transport. *Earth Surface Processes and Landforms* (2004) 29:1117-1129.
- Lequy É, Conil S, Turpault M-P. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management* (2012) 267:240-252.
- Likens GE, et al. The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. *Biogeochemistry* (1998) 41:89-173.
- Lindberg SE, Lovett GM. Field measurements of particle dry deposition rates to foliage and inert surfaces in a forest canopy. *Environ. Sci. Technol.* (1985) 19:238-244.
- Ling M-X, Sedaghatpour F, Teng F-Z, Hays PD, Strauss J, Sun W. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: an excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* (2011) 25:2828-2836.
- Llorens P, Domingo F. Rainfall partitioning by vegetation under Mediterranean conditions. A review of studies in Europe. *Journal of Hydrology* (2007) 335:37-54.
- Loÿe-Pilot MD, Martin JM, Morelli J. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* (1986) 321:427-428.
- Lukas M-L. Quantification de la biomasse et de la minéralomasse de deux peuplements forestiers matures de la plaine Lorraine développés sur des sols à texture fine : effet du tassement des sols sur la plantation de chêne et la végétation spontanée, Mémoire de Master 1, Université de Lorraine, pp.62. (2014).
- Mack GH, Jones MC, Tabor NJ, Ramos FC, Scott SR, Witcher JC. Mixed Geothermal and Shallow Meteoric Origin of Opal and Calcite Beds In Pliocene–Lower Pleistocene Axial–Fluvial Strata, Southern Rio Grande Rift, Rincon Hills, New Mexico, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research* (2012) 82:616-631.
- Madé B. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche (1991) Strasbourg: Université 1, Pasteur. 308.
- Maquère V. Dynamics of mineral elements under a fast-growing *Eucalyptus* plantation in Brazil. Implication for soil sustainability. Ph.D. Thesis, AgroParisTech, Paris, 369pp. (2008).
- Marques R, Ranger J. Nutrient dynamics in a chronosequence of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) stands on the Beaujolais Mounts (France). 1: Qualitative approach. *Forest Ecology and Management* (1997) 91:255-277.
- Marques R, Ranger J, Villette S, Granier A. Nutrient dynamics in a chronosequence of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) stands on the Beaujolais Mounts (France). 2. Quantitative approach. *Forest Ecology and Management* (1997) 92:167-197.

- Mengel K, Kirkby EA. Principles of plant nutrition (2001): Kluwer Academic Publishers. 849.
- Miller EK, Blum ID, Friedland AJ. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature* (1993) 362:438-441.
- Morel. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- Moukoui J. Effet des essences forestières sur la biodégradation des matières organiques : impact sur la dynamique et le cycle du carbone, de l'azote et des éléments minéraux. (2006) Nancy: Université Henri Poincaré. 308.
- Opfergelt, S., Burton, K.W., Georg, R.B., West, A.J., Guicharnaud, R.A., Sigfusson, B., Siebert, C., Gislason, S.R., Halliday, A.N., 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125(0), 110-130.
- Page B, Bullen T, Mitchell M. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. *Biogeochemistry* (2008a) 88:1-13.
- Page BD, Bullen TD, Mitchell MJ. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. *Biogeochemistry* (2008b) 88:1-13.
- Parker GG. Throughfall and Stemflow in the Forest Nutrient Cycle. In: *Advances in Ecological Research--MacFadyen A, Ford ED, eds.* (1983): Academic Press. 57-133.
- Peaucelle M. Time trends in forest litterfall production and relationships with environmental changes: An exploratory approach on data collected from 1995 to 2007 in the RENECOFOR monitoring network. 29p. (2011).
- Perakis SS, Maguire DA, Bullen TD, Cromack K, Waring RH, Boyle JR. Coupled Nitrogen and Calcium Cycles in Forests of the Oregon Coast Range. *Ecosystems* (2006) 9:63-74.
- Platzner I, Degani N. Fractionation of stable calcium isotopes in tissues of date palm trees. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* (1990) 19:822-824.
- Polkowska Ż, et al. Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland. *Atmos. Environ.* (2005) 39:837-855.
- Poszwa A. Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical (2000) Nancy: Henri Poincaré. 240.
- Poszwa A, Dambrine E, Ferry B, Pollier B, Loubet M. Do deep tree roots provide nutrients to the tropical rainforest ? *Biogeochemistry* (2002) 60:97-118.
- Poszwa A, Dambrine E, Pollier B, Atteia O. A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil* (2000) 225:299-310.
- Poszwa A, et al. Variations of bioavailable Sr concentration and Sr-87/Sr-86 ratio in boreal forest ecosystems - Role of biocycling, mineral weathering and depth of root uptake. *Biogeochemistry* (2004) 67:1-20.
- Probst A, El Gh'mari A, Aubert D, Fritz B, McNutt R. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* (2000) 170:203-219.

- Proe MF, Midwood AJ, Craig J. Use of stable isotopes to quantify nitrogen, potassium and magnesium dynamics in young Scots pine (*Pinus sylvestris*). *New Phytol* (2000) 146:461-469.
- Puech J. Mise en valeur de la forêt française et développement de la filière bois - Rapport remis au président de la République. pp.74. (2009).
- Qin S, Hu C, He X, Dong W, Cui J, Wang Y. Soil organic carbon, nutrients and relevant enzyme activities in particle-size fractions under conservational versus traditional agricultural management. *Applied Soil Ecology* (2010) 45:152-159.
- Ranger, Colin-Belgrand, Nys. Le cycle bigéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers, Importance dans le fonctionnement des sols. *Communication AFES* (1994):119-134.
- Ranger, et al. Effet de la mécanisation des travaux sylvicoles sur la qualité des sols forestiers : dynamique de la restauration naturelle ou assistée de leur propriétés physiques. Rapport technique annuel, INRA champenoux, Biogéochimie des écosystèmes forestiers, p.60. (2010).
- Ranger J. Etude de la minéralomasse et du cycle biologique dans deux peuplements de Pin laricio de Corse, dont l'un a été fertilisé. *Ann. For. Sci.* (1981) 38:127-158.
- Ranger J, Allie S, Gelhaye D, Pollier Bt, Turpault M-P, Granier A. Nutrient budgets for a rotation of a Douglas-fir plantation in the Beaujolais (France) based on a chronosequence study. *Forest Ecology and Management* (2002) 171:3-16.
- Ranger J, Turpault M-P. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. (1999) Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
- Ranger, J., Bonnaud, P., 2008. Base de données des sites tassement Clermont-en-Argonne et Azerailles. INRA.
- Rehkamper M, Schonbachler M, Stirling CH. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandard Newslett* (2001) 25:23-40.
- Rich. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals* (1968) 16:15-30.
- Righi D, Huber K, Keller C. Clay formation and Podzol development from postglacial moraines in Switzerland. *Clay minerals* (1999) 34:319-332.
- Righi D, Petit S, Bouchet A. CHARACTERIZATION OF HYDROXY-INTERLAYERED VERMICULITE AND ILLITE-SMECTITE INTERSTRATIFIED MINERALS FROM THE WEATHERING OF CHLORITE IN A CRYORTHOD. *Clays and Clay Minerals* (1993) 41:484-495.
- Robert. Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. *Annales agronomiques* (1975) 28:363-399.
- Robert, Tessier. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales agronomiques* (1974) 25:859-882.
- Rousseau, Gibaud. Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Dunod (2007).

- Royal S. Le projet de loi de programmation pour un nouveau modèle énergétique. (2014).
- Ryu, J.-S., Jacobson, A.D., Holmden, C., Lundstrom, C., Zhang, Z., 2011. The major ion, $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$, and $\delta^{26}/^{24}\text{Mg}$ geochemistry of granite weathering at pH=1 and T=25°C: power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75(20), 6004-6026.
- Scheer M. Mineral nutrient fluxes in rainfall and throughfall in a lowland Atlantic rainforest in southern Brazil. *Journal of Forest Research* (2011) 16:76-81.
- Schmitt A-D, Vigier N, Lemarchand D, Millot R, Stille P, Chabaux F. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *C. R. Geosci.* (2012) 344:704-722.
- Stemmer M, Gerzabek MH, Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication. *Soil Biology and Biochemistry* (1998) 30:9-17.
- Stewart BW, Capo RC, Chadwick OA. Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2001) 65:1087-1099.
- Stöcker, Jundt, Guillaume. *Toute la physique*. Dunod (2007).
- Switzer GL, Nelson LE, Smith WH. The mineral cycling in forest stands. *In* : *Tennessee Valley Authority. Forest fertilisation*, p.1-9. (1968).
- Takeda H, Osono T. Potassium, calcium, and magnesium dynamics during litter decomposition in a cool temperate forest. *Journal of Forest Research* (2004) 9:23-31.
- Tamura. Identification of the 14 A clay mineral component. *American Mineralogist* (1957) 42:107-110.
- Tamura. Identification of clays minerals from acid soils. *Journal of Soil Science* (1958) 9:141-147.
- Taylor AS, Blum JD, Lasaga AC, MacInnis IN. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2000) 64:1191-1208.
- Tenney FG, Waksman SA. *Composition of Natural Organic Materials and Their Decomposition in the Soil: IV. the Nature and Rapidity of Decomposition of the Various Organic Complexes in Different Plant Materials, Under Aerobic Conditions*. *Soil Science* (1929) 28:55.
- Tipper E, Galy A, Gaillardet J, Bickle M, Elderfield H, Carder E. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters* (2006) 250:241-253.
- Tukey HB. The Leaching of Substances from Plants. *Annual Review of Plant Physiology* (1970) 21:305-324.
- Ulrich B. Interaction of Forest Canopies with Atmospheric Constituents: SO_2 , Alkali and Earth Alkali Cations and Chloride. *In*: *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*--Ulrich B, Pankrath J, eds. (1983): Springer Netherlands. 33-45.

- van der Heijden G, et al. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes – A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecology and Management* (2013) 293:65-78.
- van der Heijden G, Legout A, Pollier B, Ranger J, Dambrine E. The dynamics of calcium and magnesium inputs by throughfall in a forest ecosystem on base poor soil are very slow and conservative: evidence from an isotopic tracing experiment (26Mg and 44Ca). *Biogeochemistry* (2014) 118:413-442.
- Ventura M, Scandellari F, Bonora E, Tagliavini M. Nutrient release during decomposition of leaf litter in a peach (*Prunus persica L.*) orchard. *Nutr Cycl Agroecosys* (2010) 87:115-125.
- Weatherall A, Proe MF, Craig J, Cameron AD, McKay HM, Midwood AJ. Tracing N, K, Mg and Ca released from decomposing biomass to new tree growth. Part I: A model system simulating harvest residue decomposition on conventionally harvested clearfell sites. *Biomass and Bioenergy* (2006a) 30:1053-1059.
- Weatherall A, Proe MF, Craig J, Cameron AD, Midwood AJ. Internal cycling of nitrogen, potassium and magnesium in young Sitka spruce. *Tree Physiol.* (2006b) 26:673-680.
- White AF, Blum AE, Bullen TD, Peterson ML, Shultz MS, Harden JW. A three million year weathering record for a soil chrono sequence developed in granitic alluvium, Merced, California, USA. In: *Water-Rock Interaction*. (1992) Kharaka YK & Maest AS (eds). Balkema. 607-610.
- White PJ. Calcium channels in higher plants. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes* (2000) 1465:171-189.
- White PJ, Bowen HC, Demidchik V, Nichols C, Davies JM. Genes for calcium-permeable channels in the plasma membrane of plant root cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* (2002) 1564:299-309.
- Wiegand BA. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.* (2005) 32.
- Wilson MJ. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy.* (1987): Blackie.

ARTICLES

Article 1

Soumis à Geoderma le 02-03-2015

Soumis après correction le 22-06-2015

Unexpected calcium and magnesium sources in low fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, Eastern-France)

Lea Bedel ^{a-b}, Anne Poszwa ^b, Gregory van der Heijden ^a, Arnaud Legout ^a, Luc Aquilina ^c, Jacques Ranger ^a

a- INRA UR BEF 1138 Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, 54280 Champenoux, France

b- Université de Lorraine, CNRS UMR 7360 LIEC Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

c- Université de Rennes 1, CNRS UMR 6118 Géosciences, 35000 Rennes, France

Corresponding author:

Poszwa Anne

Tel: +338 3684287

E-mail address: anne.poszwa@univ-lorraine.fr

LIEC, Faculté des Sciences et Technologies, F-54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY

Abstract

Forest ecosystems are often found on acid soils where calcium availability depends on two main inputs (atmospheric deposition and the weathering of soil minerals) and on the biological cycling of nutrients. In the context of global change (decreasing atmospheric inputs, increasing biomass exportation, climate change), it is important to determine calcium sources to the ecosystem and tree nutrition to better understand how forest ecosystems will respond to these changes over time. The aim of this study was to study and compare Ca pools and cycling in two mature forest ecosystems (Clermont en Argonne and Azerailles) developed on two contrasting polycyclic soils (Lorraine plateau, eastern France) and identify the Ca sources contributing to ecosystem functioning. At both sites, soil Ca pools were measured; atmospheric deposition of Ca was monitored from bulk precipitation and throughfall chemistry; Ca biological cycling was assessed by measuring litterfall and by a litter decomposition experiment; strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) isotope data in the soil profile (fine roots, exchangeable pool, bulk soil) was used to estimate the distribution of Sr and Ca uptake in the soil profile and the relative contribution of mineral weathering in the soil layers to total ecosystems inputs. Despite important differences in Ca availability in the topsoil between both sites, tree growth and nutrition indicators showed no significant difference. This discrepancy is not explained by the biological cycling of Ca but may be partly explained by higher Ca deposition at the Ca-poorer site. Strontium isotope data enabled to show important differences of Ca sources for tree uptake. At the Ca-poorer site, deep soil layers (> 105 cm) potentially represent from 32% to 100% of total Sr uptake. At the Ca-richer site, results suggest that uptake is more evenly distributed in the soil profile. Sr isotope data coupled with a modeling approach suggest that two different mineral sources exist in the soil profile: a radiogenic Sr source in the topsoil ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.717$) and a less radiogenic source in depth ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.717$). The deep mineral source may represent from 40% to 86% of total Sr inputs at the poorer site and from 25% to 86% at the richer site. The origin of this deep strontium source is unclear but soil mineralogy suggests an allochthonous origin. We hypothesize that this deep source originates from capillary rise of the groundwater aquifer. This nutrient input to forest ecosystems is not commonly taken into account but may strongly participate in maintaining the chemical fertility of soils over time.

Keywords: forest soils, tree nutrition, polycyclic soils, Ca and Mg cycles, Sr isotopes, groundwater.

1. Introduction

In forest ecosystems, calcium (Ca) and magnesium (Mg) play a very important role in the chemical, physical and biological components of soil fertility. In the soil, their amount on the cation exchange capacity influences soil base saturation and pH and they participate in the stabilization of soil structure and aggregates. Most forest soils are acid and base poor. In these ecosystems, calcium and magnesium are less abundant and can become limiting for tree nutrition and soil biological activity (macro fauna and microbes) (McLaughlin and Wimmer, 1999). In many forest ecosystems the sustainability of plant available Mg and Ca pools has been questioned. Ongoing Ca and Mg depletion in soils related to decreasing atmospheric deposition rates, nutrient leaching or biomass immobilization has been observed in many ecosystems throughout the world (e.g. Jonard et al., 2014; Jonard et al., 2012; van der Heijden et al., 2011). In the context of increasing wood demand to produce renewable energy and materials which may in turn alter soil quality, tree nutrition, health and growth, the sustainability of forest ecosystems on base-poor soils is uncertain.

Bioavailable Ca and Mg pools in extensively managed ecosystems are assumed to originate from two dominant sources: atmospheric deposition and weathering of soil minerals (Ranger and Turpault, 1999). The biological cycling of nutrients (returning nutrients taken up from the soil profile to surface soil horizons) supports tree nutrition and limits impoverishment of the most sensitive soils (Attiwill and Adams, 1993; Legout et al., 2008). Understanding Ca and Mg cycling in forest ecosystems is essential to characterize the sustainability and impacts of different forest practices in order to optimize the management of soil and forest resources.

In many case studies, discrepancies between conventional approaches and indicators have been observed. Low available Mg and Ca pools and Ca and Mg depletion were not reflected in tree growth, nutrition and health indicators (van der Heijden et al., 2013b). Other studies have shown discrepancies between measured soil nutrient pool change and predicted change using nutrient input-output budgets (Hazlett et al., 2011; Johnson et al., 2008; van der Heijden et al., 2011; van der Heijden et al., 2014). These discrepancies suggest that tree access nutrient sources which are not currently taken into account and highlight the limits of conventional approaches to study nutrient cycling and identify nutrient sources.

The use of isotope ratio data, in either natural abundance variation (Bolou-Bi et al., 2012b; Fantle and Tipper, 2014) or isotopic labelling studies (van der Heijden et al., 2015), coupled with conventional approaches has proven to be a powerful tool to tracer sources and processes in forest ecosystems. The use

of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios is a useful tool to trace Sr and Ca sources and to estimate the relative contributions of weathering and atmospheric deposition to soil bioavailable stocks and to tree nutrition (Capo et al., 1998). Strontium isotope ratios are more easily measured than Ca isotope ratios and although isotopic fractionation of the $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio has been observed (de Souza et al., 2010; Halicz et al., 2008), no measurable fractionation between ^{87}Sr and ^{86}Sr isotopes has been observed during biological, physical and chemical reactions. The use of strontium isotope data enables to trace Sr and therefore Ca sources for tree nutrition in forest ecosystems. For example, in two mixed beech and oak forests in Belgium, (Drouet et al., 2005) showed that atmospheric deposition contributes from 75 to 78% of total Sr annual tree uptake. Sr isotope data has also been used to study the distribution of tree uptake in the soil profile (Drouet et al., 2015) and compare uptake distribution between tree species (Poszwa et al., 2004a). Sr isotope data has also enabled to study the sources of Sr in soil solutions: (Wiegand and Schwendenmann, 2013) showed in a study of four geographically close watersheds in Costa Rica that rainfall contributes up to 95% of soil solution Sr in one watershed while in the other three watersheds bedrock groundwater contributes up to 60% of soil solution Sr.

The aim of this study was to study and compare Ca pools and cycling in two mature forest ecosystems developed on two contrasting polycyclic soils (Lorraine plateau, eastern France) and identify the Ca sources contributing to ecosystem functioning. The classic approach of measuring stocks and fluxes was supplemented with the use of Sr isotopes to trace Ca origins in both ecosystems.

2. Material and methods

2.1. Site description

Two experimental sites were set up in deciduous forests of the Lorraine plateau (North-East of France - Figure A in supplementary material). The first stand (mixed beech and oak), located in the “Grand Pays” forest at Clermont en Argonne (49° 06' 23" N, 5° 04' 18" E), is developed on a “gaize” bedrock (Gaize d'Argonne, Cenomanien), a permeable silicate sedimentary rock, poor in weatherable minerals. The second stand (beech, oak, birch and maple), located in the “Hauts-Bois” forest at Azerailles (48° 29' 19" N, 6° 41' 43" E), is developed on marls (Triassic/Keuper) with almost completely decarbonated in surface, covered by a quaternary alluvial loamy deposit about 50 cm thick. The elevation of the Clermont en Argonne (CA) and Azerailles (AZ) sites are respectively 270 and 300 m a.s.l. The mean annual temperatures are 9.5°C (CA) and 9°C (AZ) and mean annual rainfall (average over 30 years) approximately to 900 (AZ) and 1000 mm (CA) (Kessler and Chambraud, 1986).

1 - Soil description. Soils of the two sites are classified as Luvisols according to the World Reference Base for Soil Resources (WRB, 2006) and polycyclic Neoluvisols according to Référentiel Pédologique (Baize and Girard, 2008). At both sites, soils have an analogous physical structure. They are constituted of two clear different units: one is dominated by silt in the first fifty cm, the second, corresponding to deeper horizons, is characterized by a strong increase in clay content. This causes a temporary perched water table to invade the loamy horizon during wet periods. The materials composing the different units are different at both sites. At Clermont en Argonne, the existence of these two units is illustrated by a soil texture discontinuity around 40 cm depth (15% clay [0-40cm] and 30% [40-110cm]). The nature of clays varies with depth (with vermiculites in the soil surface layers and smectite in deep horizons in addition to kaolinite, illite and interstratified clays present throughout the profile. Another discontinuity exists for sodium Na and titanium Ti and for trace elements (such as Y or Pr). At Azerailles, in addition to a soil texture discontinuity (25% of clays in the [0-40cm] layer and more than 50% [40-110cm]), a layer of round pebbles of granite from the Vosges Mountains and deposited by the Meurthe River, is visible below 45cm depth.

Previous studies (Goutal et al., 2012) showed that the clay fraction differs between the two sites: higher at Azerailles (70% at [100-120 cm]) with low cation exchange capacity (CEC) (little or no smectite) and lower at Clermont en Argonne (35% at [100-120 cm]) with higher CEC (smectite).

The soil pH_{water} is lower than 5 in surface horizons and it increases up to 5 in depth (>100cm). The soil is more desaturated in upper horizons at Clermont en Argonne (base saturation ratio *circa* 10%) than at Azerailles (base cation saturation ratio *circa* 25%). At both sites, the base saturation increases up to 60% in the deep clay horizons (Table 1). These chemical data indicate that (i) both sites have small available nutrients stores in surface (ii) Clermont en Argonne has smaller stores in surface compared to Azerailles and (iii) both sites are rich in available nutrients in depth.

2 – Forest floor description. The forest floor at both sites is a very thin layer mainly composed of coarse litter (OL-layer) and is classified as a dysmull at Clermont en Argonne (discontinuous OF-layer) and as a mesomull at Azerailles (Brethes et al., 1995).

3 - Stand description. The forest stands growing at both sites are very similar: 70 to 80 year-old mixed beech and oak stand. The dominant height of the stand is 30.6 ± 5.9 m at Clermont en Argonne and 33.3 ± 6.7 m at Azerailles. Mean tree breast height diameter is 44.4 ± 19.7 cm at Clermont en Argonne and 49.3 ± 15.3 cm at Azerailles.

2.2. Sampling

1 – Soil morphological and chemical properties were characterized before the experimental sites were set up in 2006, from 3 pits uniformly distributed over each site (Goutal et al., 2012). Soils were sampled again in July 2011 from three soil pits in the mature forest around the sites. Samples were taken every 5 cm to a depth of 20 cm, then every 10 cm from 20 to 60 cm depth. Samples were air-dried; fine roots less than 1 mm in diameter were hand sorted, and fine earth (particle size below 2 mm) was separated by sieving. Deeper soil layers (60-200 cm) was sampled with a 8 cm-cylindrical soil corer. Fine roots were not collected in deep horizons (low abundance and difficult to separate from the high clay content soil). Dry soil bulk density was measured at different depths by taking undisturbed soil samples using a metal cylinder (of known volume).

2 – Bulk precipitation and throughfall precipitation were collected every four weeks using rain gauges (471.2 cm² polyethylene funnel) installed respectively in an open area (2 gauges) and under the tree canopy (6 gauges). Collected samples were filtered at 0.45 µm prior to analysis.

3- Biological cycling. Tree leaves were sampled using a rifle during the vegetation period, dried at 65°C, milled and digested in nitric acid for elemental and isotopic analysis. Annual litterfall was quantified using litter traps (three sets of three 0.5 m² traps at each site), with litter collected monthly over one year. Forest-floor biomass was determined in October 2013 from 5 replicates per site of 33×33 cm metallic frames. In each frame leaf-litter, fruits and small dead branches (length < 33 cm) were collected. Sampled organic material was dried, sorted and weighed to estimate the quantity of each type (oak and beech leaves, fruit and dead branches biomass per ha).

The biomass and mineralomass (nutrient content) of trees was determined from inventories at both sites (in 3 0.1ha plots at CA and 2 0.1ha plots at AZ) the FAGACEE model (Genet et al., 2011) which predicts biomass and mineralomass from breast height diameter, tree height and stand age. Nutrient concentrations in wood were measured from wood samples collected using a dendro-borer without the youngest tree ring or bark (from 5 beech and 5 oak trees per site). The wood was air-dried; rings were counted before milling and samples were digested with nitric acid for analysis.

Dynamics of Ca and Mg released during forest-floor decomposition were assessed from an *in-situ* litter decomposition experiment set up at each site. Leaf litter was collected in November 2011, dried at 65°C, and placed into polyethylene frames (25 × 25 × 2 cm; 0.5 cm mesh). To represent tree species measured contributions to litterfall, 5.2 g of dry matter (DM) (0.5 g oak leaves and 4.7 g beech leaves) at Azerailles and 4.2 g DM (2.4 g oak leaves

and 1.8 g beech leaves) at Clermont en Argonne were placed in each frame. A total of 36 frames were installed in December 2011 at each site. At each sampling date, 3 frames per site were retrieved: the dry mass of the remaining litter was measured and nutrient content in litter was analyzed after sample milling and nitric acid digestion.

4- Ground and spring waters. A groundwater aquifer is present in the geological substrate of both sites (French Geological Survey - BRGM). Resurgences and hillside springs were found near each site at lower elevation. Spring waters were sampled in March, April and May 2013 to measure Ca and Mg concentrations. Respectively, 2 and 3 piezometers were installed at Azerailles and Clermont en Argonne, at a depth of about 2 m, in autumn 2012.

Piezometer solutions were sampled every 28 days since February 2013 (excepted in summer where there was no water), filtered at 0.45 µm and stored at 4°C until analysis.

2.3. Analyses

2.3.1. Sample preparation

Soil mineralogy. Fine earth was finely ground for global determination of soil minerals by X-ray diffraction of the bulk material. The clay fraction was separated using the method of Robert and Tessier (1974): organic matter was gently digested using diluted H₂O₂ (6%), and the mineral soil was dispersed and put into bottles for phase separation (clays and fine silt by siphoning, coarser particles by sieving). After multiple saturations (*e.g.* barium, potassium, ethylene glycol) under controlled air humidity and specific pre-treatments to specifically eliminate Fe (Mehra and Jackson, 1960) or Al (Tamura, 1958) cements. The Mehra Jackson DCB method is assumed to be specific for Fe (Al is not sensitive to redox reactions). This method removes pure iron oxides, but also Fe-Al oxides, thus releasing some Al. Tamura extraction is more specific for Al and is able to leach clay interlayered Al (abundant in acidic soil) as demonstrated by Tamura. Oriented clay samples were deposited on glass slides and dried overnight at room temperature before diffraction using a Siemens XRD Diffractometer D5000 (2 theta: 3-63, 0.035, 5142 sec, 25°C).

For total analysis of bulk soil, finely ground fine earth was digested in Teflon® reactors using nitric and fluoridric acid ((distilled twice - distiller DST-1000 Savillex®) and then evaporated in Teflon® vials (Savillex®). The dry residue was dissolved in twice-distilled 7M HCl. The exchangeable fraction was extracted by two successive agitations of 4 g of fine earth with 40 ml of ammonium acetate (NH₄OAc, Fractopur® Merck, 1 M, pH7) for 24 hours, then again for 1 hour after changing the reagent. Supernatants were

collected after centrifugation (1500 rev/min – 15 min, Jouan), filtered at 0.45 µm (Nylon Millipore®) and evaporated to dryness in Savillex®. The dry residues were dissolved in 2 ml of concentrated twice-distilled HNO₃ (distiller DST-1000 Savillex®).

Water samples (*i.e.* rainfall, throughfall, and piezometer solutions) were filtered at 0.45 µm (Nylon Millipore®) and concentrated by evaporation in Savillex®. The solid residue was dissolved in concentrated bi-distilled HNO₃ (distiller DST-1000 Savillex®).

Fine roots were rinsed (ultra-pure water, 18.2 mΩ, Millipore®). Leaves, leaf litter and rinsed roots were dried at 65°C, milled and digested (1 ml H₂O₂ 30%, Suprapur® Merck + 6 ml of twice-distilled HNO₃) in Teflon® reactors placed into a microwave oven (Multiwave 3000, Anton Paar) for 1 hour.

Sr separation in mineralized solutions (from the bulk soil and in plants), in solutions of extraction (exchangeable Sr) and in water samples, was performed (Géosciences, Université de Rennes) using an aliquot containing a maximum mass of 0.5 µg of Sr dissolved in 1 ml of twice-distilled 2 M HCl and placed in columns containing 6 ml of cationic resin BioRad AG 50 W × 8 H⁺, 200-400 mesh.

2.3.2. Analysis

Ca, Mg and Sr concentrations in liquid samples (solutions, nitric acid digests, etc.) were measured by ICP-OES (Agilent 700 series). Sr isotope ratios were measured by TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) Finnigan MAT 262 multicollector mass spectrometer (Géosciences, Université de Rennes). Sample were loaded (50-500 ng of Sr) on a tungsten filament using 2 µl of TaF (tantalum fluoride) as activator. Analysis was performed for 12 sets of 10 measures. The isotopic ratios measured were corrected for the fractionation process in the mass spectrometer using normalization to the ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr ratio of 8.375209. During mass-spectrometer analysis, blank samples and control samples were routinely analyzed to check the quality of the upstream chromatographic separation. An international standard solution (NBS987) was analyzed during each set of measures to monitor and correct the isotopic ratios of sample. For each analysis day, the standard error (2SE) was determined from reproducibility of NBS 987 standard ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr measurements. Values of 2SE varied between 8.10⁻⁶ to 1.10⁻⁵.

2.4. Calculations

2.4.1. Ca, Mg and Sr stores and fluxes in both ecosystems

Stocks of elements (exchangeable and total) in the different soil layers were calculated per ha from the Ca, Mg and Sr concentrations measured in each horizon multiplied by soil mass (calculated from horizon thickness and bulk density – Table 1). Soil layers were summed to obtain stocks in each soil

profile: surface (organic) [0-10 cm], intermediate (loamy) [10-45 cm] and deep (clayey) [45-110 cm].

Monthly inputs of elements from rainfall and throughfall were calculated per ha from volumes collected monthly and the surface of the rain gauges.

Litterfall fluxes were calculated based on the mass of litter sampled in litter traps (0.5 m²) and Ca, Mg, Sr concentrations measured in samples. Values were averaged among replicates (n=9) and reported per ha. Forest floor biomass was estimated by dividing the measured litter mass collected in each frame by the surface of the frame (0.1 m²). The mean residence time of litterfall at each site may be estimated from the ratio between soil litter biomass (B) and annual litterfall (L) (Jenny et al., 1949).

Trunk wood biomass per ha, estimated with the FAGACEE model (Genet et al., 2011), was used to calculate Sr immobilization (biomass × Sr concentration measured in collected wood samples) for each site. Sr annual uptake was assumed to correspond to the sum of annual immobilization of Sr and return of Sr by litterfall.

2.4.2 Partitioning the atmospheric deposits

Atmospheric wet deposition was computed for all elements as the mean deposition in bulk rainfall. Atmospheric dry deposition was estimated using the equations defined by Ulrich (1983). Na was assumed to not interact with the canopy. Dry Na deposition was computed as the difference between bulk rainfall and throughfall. Dry deposition of cations (Ca, Mg and Sr) was then computed using the Na dry deposition factor:

$$\text{Dry (X)} = \left(\frac{\text{Dry (Na)}}{\text{et (Na)}} \right) \text{et (X)}$$

Where Dry(X) is the dry deposition of cation X, Dry(Na) the Na dry deposition flux, Wet(Na) the Na wet deposition flux and Wet(X) the wet deposition flux of cation X. The net canopy exchange flux (C (X) = foliar leaching – foliar absorption) is computed as follows:

$$C (X) = \text{TF(X)} - \text{et(X)} - \text{Dry(X)}$$

Where TF(X) is the throughfall flux of cation X. Positive values of C(X) indicate that foliar leaching dominates while negative values indicate foliar absorption dominates.

2.4.3. Strontium isotope ratio of the “non-exchangeable” fraction of total soil

We measured the Sr content and Sr isotopic ratios of two soil compartments: total and exchangeable pools in each soil layer. Sr in total soil corresponds to a mixture of Sr in the structure of minerals (non-exchangeable strontium referred to as “Non-Exch”) and of exchangeable Sr. The isotope ratio of the

non-exchangeable compartment was computed using mixing equation (1) derived from Graustein (1989), to estimate the contribution of two sources: A (Non-exchangeable Sr) and B (exchangeable Sr), to a mixture M (bulk soil):

$$\frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_M \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_B}{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_A \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_B} = X \quad (1)$$

Where X represents the proportion of source A in the mixture.

2.5. Modelling strontium uptake and mineral weathering flux

2.5.1. Estimating the distribution of strontium uptake in the soil profile

The relative contribution of the different soil layers was estimated by assuming that (i) the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of tree leaves is equal to the isotope ratio of the strontium tree uptake flux and (ii) the Sr isotope ratio of the bioavailable pool in the soil is equal to that of the soil exchangeable pool. The soil profile was divided into six soil layers following available Sr isotope ratios data for the exchangeable pool: Clermont en Argonne [0 – 10 cm], [10 – 25 cm], [25 – 45 cm], [45 – 105 cm], [105 – 170 cm], [> 170 cm]; Azerailles [0 – 10 cm], [10 – 25 cm], [25 – 40 cm], [40 – 90 cm], [90 – 150 cm], [> 150 cm].

The isotope ratio of the Sr uptake flux $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{Uptake}}$ was then computed from

the following mixing equation derived from (Graustein, 1989):

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{Uptake}} = \frac{\sum_{n=1}^6 \left(\text{Uptake}_n \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_n}{1 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_n} \right)}{1 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{Uptake}}}$$

Where Uptake_n is the fraction of total Sr uptake in soil layer n and

$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_n$ is the isotope ratio of soil layer n . The Uptake_n parameters are the

fitted parameters. Because multiple solutions verify this system of equations, all possible distributions of uptake in the soil profile were determined (i.e. sum of all Uptake_n parameters equal to 100%) and then tested to determine whether or not each set of parameters verified the equation system. A set of

parameter was considered to verify the equation system if the computed isotope ratio of uptake was significantly close to the measured isotope ratio of leaves (difference between both isotope ratios inferior to the standard deviation of measured leaf Sr isotope ratio). Outputs of this calculation methodology are ranges of possible uptake flux values for each soil layer.

2.5.2. Estimating the contribution of strontium weathering sources in the soil profile

In order to estimate the contribution of different sources of strontium to the soil exchangeable pool in the different soil layers, a pool and flux model combined with isotopic mixing equations was developed. The basic principles of the model are derived from the model developed by (Poszwa et al., 2004a). The soil profile is divided into layers according to the measured strontium isotope ratio of the different horizons (soil horizons with similar isotope ratios were bulked together). This led to dividing the soil profile in the model into 4 layers for the Clermont en Argonne site ([0 – 25 cm], [25 – 45 cm], [45 – 105 cm] and [>105 cm] and 3 layers at the Azerailles site ([0 – 25 cm], [25 – 90 cm] and [> 90 cm]). The model assumes that the ecosystem is at steady state which implies that exchangeable Sr pools in the soil and their isotope ratios remain constant over time.

In each soil layer, inputs to the soil layer (atmospheric deposition, forest floor decomposition and mineral weathering for the topsoil layer; mineral weathering and the leaching flux from the layer directly above for all other layers) are mixed with the exchangeable pool and the isotope ratio of the exchangeable pool is calculated with an isotopic mixing equation. The annual release of strontium from the forest floor was assumed to be equal to annual litterfall:

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{Exch}} = \frac{\sum_i \left(\text{input}(i) \frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i}{1 + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i} \right)}{1 + \sum_i \left(\text{input}(i) \frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i}{1 + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i} \right)}$$

Where $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{exch}}$ is the strontium isotope ratio of the exchangeable pool, $\text{input}(i)$ is the input flux of input i (e.g. atmospheric deposition, forest floor decomposition, mineral weathering) and $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i$ is the strontium isotope

ratio of input i . The isotope ratio of outputs to the soil layer (uptake flux and leaching flux) is assumed to be equal to that of the exchangeable pool. The different strontium sources in the soil are difficult to characterize accurately therefore strontium fluxes and the associated isotope ratios are unknown. For example, both the mineral weathering flux and its Sr isotopic signature are unknown. To define the contribution of different Sr sources in the soil, the model was tested for a wide range of strontium sources by varying both the Sr isotopic signature of the source and the contribution of the source to the exchangeable pool of each layer over a defined range (model parameters). The model was set to test mineral weathering sources of (i) isotopic signature varying from 0.708 to the maximum bulk soil isotope ratio at each site (0.726 at Clermont en Argonne and 0.722 at Azerailles) and (ii) contributing from 0 to 50 g.ha⁻¹.yr⁻¹ of strontium in each topsoil layer (depth < 50cm) and from 0 to 200 g.ha⁻¹.yr⁻¹ of Sr in the deeper soil layers. For each set of model parameters, the isotope ratio of the mixed inputs to each soil layer is compared to the isotope ratio of the soil layer exchangeable pool. If the difference between the computed isotope ratio of inputs and that of the exchangeable pool is greater than $\epsilon 10^{-4}$, the set of model parameters are rejected. In the opposite case, the set of model parameters are accepted and for the different isotope ratios tested a range (minimum and maximum values) of possible weathering flux values is given.

Sr leaching from each soil layer was computed from the input-output mass balance equation, assuming no change in the exchangeable pool over time:

$$\text{Leaching}(n) = \text{inputs}(n) - \text{Uptake}(n)$$

If the Sr uptake flux was greater than Sr inputs in the soil layer, Sr leaching was set to zero. For each soil layer a minimum and maximum leaching flux is computed according to the range of possible mineral weathering flux values (computed) and the range of possible uptake flux values (as described previously) for each soil layer.

A summary of model parameters used for each site (fluxes and isotope ratios) is given in Table 2. Because the isotope ratio of throughfall was not measured, it was assumed to be equal to the isotope ratio of bulk rainfall.

3. Results

3.1. Soil mineralogy

Quartz was the most abundant mineral detected from DRX analysis in the soils (bulk fraction < 2 mm) of both sites (Figure C in supplementary material). Muscovite and clay minerals (*i.e.* kaolinite, illite, chlorite, vermiculite) were also present in all horizons of Clermont en Argonne and Azerailles soils. Results from DRX analysis indicate the additional presence

of smectite in the deep clay horizon at Clermont en Argonne and orthoclase in all horizons at Azerailles. None of these minerals contains Ca in its structure, but clays can contain Mg (trioctahedral clays). Locally, some Ca-bearing minerals were identified (but their quantity could not be estimated by XRD method).

At Clermont en Argonne, a weak peak corresponding to anorthite was identified in the [0-10 cm] and [30-45 cm] horizons of the soil as well as in the gaize material sampled in the deep soil horizon [> 100 cm]. A relatively large peak corresponding to opal and peaks corresponding to glauconite were also observed in the gaize. The low abundance of Ca bearing minerals is consistent with the type of bedrock. Indeed, the main facies of Gaize d'Argonne is composed by 90% of SiO₂. The "greensand" facies, rich in glauconite, explains the presence of glauconite in soils.

At Azerailles, the bedrock was originally carbonated (Keuper marl) but calcite is easily weathered and could hardly persist at acidic pH (pH5: out of stability domain of calcite (Durand, 1978)). Only traces of calcite were identified (very small peaks) in the [95-110 cm] horizon. Therefore, the weathering of calcite could not represent a significant Ca input.

At both sites, there were few minerals bearing Ca, but minerals bearing Mg were more abundant, especially in the clayey horizons.

3.2. Total and exchangeable Sr, Ca and Mg stocks in soils

At the two sites, total and exchangeable cation concentrations showed a high discontinuity with soil depth, related to soil texture (Figure 1). Stocks of Ca, Mg and Sr increased strongly in the clayey deeper horizons at both sites. Compared to Clermont en Argonne, total Ca stocks at Azerailles were higher in the surface horizon and lower in the deep clayey soil horizon. For both sites individually, the evolutions of total and exchangeable Sr and Ca were almost similar from surface to depth. Ca, Mg and Sr exchangeable stocks in soils of the two sites were low in the two upper loamy soil horizons (Figure D in supplementary material). At Azerailles, the surface loamy horizon [0-10 cm] had exchangeable Ca stocks 16 times higher and exchangeable Mg stocks 17 times higher than those at Clermont en Argonne.

Ratios between exchangeable and total Ca stocks changed drastically with soil depth (a similar trend is observed for Sr, Figure 1). In horizons [0 - 10 cm], [10 - 45 cm] and [45 - 110 cm], exchangeable Ca represented 8%, 4% and 42% of total Ca at Clermont en Argonne and 25%, 5% and 55% at Azerailles.

3.3. Bulk deposition and throughfall fluxes

At Clermont en Argonne, incident rainfall (bulk deposit) represented an input of $5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $0.75 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg. Annual fluxes in throughfall were $9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg. During the growing season (March-November), throughfall represented $7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and $1.5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg. At Azerailles, incident rainfall (bulk deposit) represented an input of $2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $0.28 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg. Annual fluxes in throughfall were $6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $1.5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg. During the growing season (March-November) throughfall represented approximately $4 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and $1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg (Figure E in supplementary material).

The quantities of Ca in throughfall were 1.5 and 8.2 times as high as those in bulk deposition at Clermont en Argonne and Azerailles, respectively, and the amount of Ca brought to the soil by throughfall was 1.75 times as high at Clermont en Argonne as at Azerailles (1.5 times as high for Mg). The quantities of Mg from throughfall were 2.4 and 38.6 times as higher as those in bulk deposition at Clermont en Argonne and Azerailles.

Different situations were observed (Table 3): periods when Ca or Mg were leached, periods when they were absorbed by the canopy and, on an annual basis, periods of growth (April-October) and dormancy (November-March). At Clermont en Argonne, on an annual basis, $2.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $0.33 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg were brought as dry deposition, $2.9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $1.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg were leached from crown and $0.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $0.09 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg were directly absorbed by the canopy. At Azerailles, dry deposition was $2.2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $0.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg, crown leaching represented $2.9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca and $1.1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Mg and canopy absorption was $0.8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ of Ca.

3.4. Forest-floor and litterfall biomass: bio-degradation kinetics

At Clermont en Argonne, forest-floor biomass was $10.0 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of DM, composed of $6.5 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of leaves, $2.5 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of dead wood and $1 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of other biomass (fruits, bud scales). At Azerailles, forest-floor biomass was $7.9 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of DM, composed of $4.7 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of leaves, $1.2 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of dead wood and $1.8 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ of other compounds. The leaf compartment of the forest floor contained $15.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and $2.3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg at Clermont en Argonne and $11.2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and $1.7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg at Azerailles. Total annual litterfall was $3465\pm 452 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of DM (of which $2780\pm 382 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of leaves representing $6.58 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ of Ca and $0.99 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ of Mg) at Clermont en Argonne and $3603\pm 297 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of DM (of which $2790\pm 100 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of leaves representing $6.51 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ of Ca and $0.98 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ of Mg) at Azerailles.

Mean residence time calculated for litter leaves was 2.3 years at Clermont en Argonne and 1.7 years at Azerailles.

During the first four months of leaf-litter degradation, mass loss was higher at Clermont en Argonne than at Azerailles ($17.9 \pm 3.2\%$ at Clermont en Argonne vs. $3.6 \pm 1.4\%$ at Azerailles). After one year, differences between the two sites were no longer significant and were even reversed after two years. Litter degradation dynamics differed at the two sites when carbon (C)/mineral elements ratios were considered (Table 4). At Clermont en Argonne, Ca and Mg release (except for replicate 2) was faster than C release. In fact, after one month, litters contained only 59-79% of Ca and 46-57% of Mg of their initial stock, whereas 87-91% of C remains. Thus, release of Ca and Mg stopped, while C release continued (Table 4). At Azerailles, release of Ca and Mg was slower than the release of C. After 6 months, 82-83% of C remained in the bags, but 94-100% of Ca and 95-100% of Mg remained (Table 4).

Nonetheless, variations were observed among replicates. After 6 months, the difference in release dynamics began to decrease between C and Ca, but remained high between C and Mg.

The strontium isotope ratio of decomposing litter in the experiment decreased over time at Azerailles from 0.71373 in December 2012 to 0.71334 in July 2012 and increased to 0.71356 in September 2012. At Clermont en Argonne, the isotope ratio of litter first increased between December 2011 and February 2012 (from 0.71084 to 0.71177) and decreased thereon to 0.71093 in September 2012.

3.5. Isotopic variations in soils, trees and water

In both ecosystems, the Sr signature of rainfall was $0.7094 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ at Azerailles and $0.7097 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ at Clermont en Argonne, slightly more radiogenic than the Sr signature of the ocean (0.7092 (Burke et al., 1982; Capo and DePaolo, 1990) ; Figure 2 – Table 5). This trend was observed by Åberg (1995) in Sweden.

Total soil (fine-earth <2 mm) Sr at Azerailles had an isotopic signature, between $0.7210 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ and $0.7227 \pm 7.0 \cdot 10^{-4}$, which only slightly changed with depth. The soils were more radiogenic at Clermont en Argonne, with ratios to $0.7257 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$ for surface horizon and $0.7238 \pm 2.5 \cdot 10^{-3}$ in deep horizon and increasing to $0.7272 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$ close to 40 cm (Figure 2 – Table 5).

At both sites, the Sr isotopic signature of exchangeable pools was less radiogenic than total soil at equivalent depths (Figure 2 – Table 5). The exchangeable pool was more radiogenic at Azerailles than at Clermont en Argonne. At both sites, similar trends were observed with depth: a low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value in the upper horizon [0-5 cm] ($0.7120 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$ at Clermont en

Argonne and $0.7140 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$ at Azerailles) and a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios increase with depth (e.g. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7148 \pm 1.4 \cdot 10^{-5}$ in the [30-40 cm] horizon at Clermont en Argonne and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7147 \pm 1.7 \cdot 10^{-5}$ in the [10-15 cm] horizon at Azerailles – Figure 2 and Table 5).

Fine roots had a Sr isotopic signature quite similar to that of soil exchangeable pools at corresponding depths. At Clermont en Argonne, except a small difference in the [30-45cm] horizon roots had $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of $0.7120 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$ in surface layer and $0.7228 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ in [50-60cm] layer close to that of exchangeable pool (Figure 2A – Table 5).

At Azerailles, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are slightly more radiogenic than the exchangeable pool ($0.7151 \pm 1.8 \cdot 10^{-5}$ in [0-5cm] layer and $0.7143 \pm 1.5 \cdot 10^{-5}$ in [40-50cm] layer) in the whole profile (excepted in the forest floor) (Figure 2B – Table 5).

Leaves and litterfall were more radiogenic at Azerailles than at Clermont en Argonne. In each site, in the upper soil horizons, leaves and litter had a signature close to those of the exchangeable Sr pool and fine roots. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the material of litter bags (Table 4) varied slightly during the first year, with an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio lower in autumn than in winter litters. This ratio then decreased slightly in July and reached 0.7109 in September at Clermont en Argonne. At Azerailles, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios remained constant except for the July sample, which was less radiogenic.

On each site, groundwater had an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio close to that of the exchangeable Sr in deep soil horizons ($0.7117 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ at Clermont en Argonne and $0.7134 \pm 1.3 \cdot 10^{-5}$ at Azerailles). These ratios were also close to that measured in the aerial biomass of trees (Figure 2).

3.6. Distribution of strontium uptake in the soil profile

The isotopic mixing model used to compute the isotope ratio of the strontium uptake flux according to the relative contribution (model parameters) of the six soil layers to uptake enabled to determine the range of possible uptake flux values from each soil layer. The distribution of the population of all possible solutions to the equation system is given in Figure 3. For representation purposes, soil layers were bulked together. At Clermont en Argonne, the first soil layer [0 – 25 cm] contributes between 0% to 66% of total Sr uptake (most frequent solution 8% and 90% of the population comprised between 2% and 38%). The contribution of the second and third soil layer ([25 – 45 cm] and [45 – 105cm]) was lesser: between 0% and 9% (most frequent solution 0% and 90% of the population comprised between 0% and 5%) [25 – 45 cm] and between 0% and 32 % (most frequent solution

0% and 90% of the population comprised between 0% and 18%) [45 – 105cm]. The remaining soil layers [> 105 cm] are important contributors to Sr uptake: between 32% and 100% (most frequent solution 81% and 90% of the population comprised between 56% and 90%).

At Azerailles, the first soil layer [0 – 25 cm] contributes between 0% to 84% of total Sr uptake (most frequent solution 42% and 90% of the population comprised between 12% and 63%). The contribution of the second soil layer [25 – 90 cm] is between 0% and 100% (most frequent solution 33% and 90% of the population comprised between 0% and 73%). The remaining soil layers [> 90 cm] contribute between 0% and 100% (most frequent solution 20% and 90% of the population comprised between 8% and 40%).

3.7. Potential contribution of mineral weathering to strontium pools in the soil profile

The potential contribution (minimum and maximum values) of mineral weathering to total strontium inputs to the ecosystem (atmospheric deposition and mineral weathering) is presented in Figure 4. At Clermont en Argonne, the measured isotope ratio of the exchangeable pool in the two first soil layers ([0 – 25 cm] and [25 – 45 cm]) could not be simulated by the model for isotope ratios of mineral weathering below and close to the measured isotope ratio of the exchangeable pool (respectively 0.712836 and 0.714847). For isotope ratios of mineral weathering above 0.717, minimum and maximum weathering fluxes could be calculated. In the [0 – 25 cm] layer, the minimum and maximum Sr weathering flux respectively ranged from $7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (for an isotope ratio of weathering: 0.726) to $22 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $24 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.717). In the [25 – 45 cm] layer, the minimum and maximum Sr weathering flux ranged from $7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $9 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ to $46 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $50 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$. The relative contribution of mineral weathering in the [0 – 45 cm] layer to total Sr inputs to the ecosystem ranged from 5% to 18% (isotope ratio of weathering: 0.726) to 18% to 39% (isotope ratio of weathering: 0.717). In the deeper soil layers, the inverse trends are observed. The measured isotope ratio of the exchangeable pool could not be simulated by the model for isotope ratios of mineral weathering above or close to the measured isotope ratio of the exchangeable pool (0.712524 [45 – 105cm] and 0.711553 [> 105 cm]). In the [45 – 105cm] layer, the minimum and maximum Sr weathering flux ranged from $13 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $22 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.708) to $35 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $179 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.71088). In the [> 105 cm] layer, the minimum and maximum Sr weathering flux ranged from $7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $18 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ to $54 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $200 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.71088). The isotope ratio of the weathering source in the [45 – 105 cm] layer does not have an important

influence on the relative contribution of the weathering source in this layer: 25% to 33% of total Sr inputs. The relative contribution of weathering in the [> 105 cm] layer ranged from 15% to 24% (isotope ratio of weathering: 0.708) to 47% to 58% (isotope ratio of weathering: 0.71088). Similarly at Azerailles, the measured isotope ratio of the exchangeable pool could not be simulated by the model for isotope ratios of mineral weathering below or close to the measured isotope ratio of the exchangeable pool in the first soil layer [0 – 25 cm] or for isotope ratios of mineral weathering above or close to the measured isotope ratio of the exchangeable pool in the deeper layers [25 – 90 cm] and [> 90 cm]. For isotope ratios of the weathering source above 0.7164, the weathering flux in the [0 – 25 cm] could be estimated: the minimum and maximum Sr weathering flux ranges from respectively 13 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 13 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.722) to 46 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 50 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.71752). The relative contribution of weathering in this layer ranges from 7% to 30% (isotope ratio of weathering: 0.722) to 16% to 44% (isotope ratio of weathering: 0.71752). In the [25 – 90 cm] layer, the minimum and maximum Sr weathering flux ranges from 3 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 5 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.708) to 9 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 42 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.71192). The relative contribution of weathering in this layer varies only slightly with the isotope ratio of mineral weathering ranging from 7% to 11%. In the [> 90 cm] layer, minimum and maximum Sr weathering flux ranges from 6 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 15 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.708) to 81 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ and 200 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ (isotope ratio of weathering: 0.71192). The weathering flux contributes from 19% to 29% (isotope ratio of weathering: 0.708) to 70% to 73% (isotope ratio of weathering 0.71192).

4. Discussion

The physical properties of the soils of the two sites (Clermont en Argonne and Azerailles) are fairly similar but the nutrient pools in the soil are very different between the two sites. Both exchangeable and total Ca and Mg pools are smaller in the topsoil layers of the soil profile at Clermont en Argonne compared to Azerailles. The soil of the Clermont en Argonne site, therefore, appears to be poorer in Ca and Mg than Azerailles. Both sites have important exchangeable Ca and Mg pools in depth (below 45 cm depth) and these exchangeable pools are higher at Clermont en Argonne: 8184 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and 4493 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg at Clermont en Argonne and 6477 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Ca and 2973 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ of Mg at Azerailles.

These important differences in soil properties are not reflected in the tree growth and nutrition indicators. The stands at both sites have a fairly similar age and the dominant height and mean tree diameter of the stands is only

slightly higher at Azerailles. This observation is seconded by the measured average height of forest plantation of oak trees (next to the studied stands at each site). No significant difference in tree height was observed (Plantation age: 5; Azerailles *circa* 2m; Clermont en Argonne *circa* 1.95m). Foliar concentration may be used as an indicator of tree nutrition (Jonard et al., 2014). No differences are observed between the Ca foliar concentrations of the beech trees of the two stands but Mg foliar concentrations are slightly lower at Clermont en Argonne: $2089 \pm 312 \mu\text{g.g}^{-1}$ Ca and $218 \pm 80 \mu\text{g.g}^{-1}$ Mg at Clermont en Argonne; $1743 \pm 484 \mu\text{g.g}^{-1}$ Ca and $365 \pm 137 \mu\text{g.g}^{-1}$ Mg at Azerailles. Mg foliar concentration suggest better Mg nutrition at Azerailles which is consistent with topsoil pools. Ca nutrition appears similar for both stands despite the difference in exchangeable Ca pools in the topsoil. To explain this discrepancy between growth/health indicators and soil chemical fertility, it is likely that nutrient sources for trees and nutrient cycling processes differ between both sites.

4.1. Atmospheric deposition inputs

Bulk deposition of Ca and Mg quantified in this study are higher at Clermont en Argonne than at Azerailles (Ca 2.5 times as high and Mg 30 times as high; Table 3). Most of this difference between the two sites is due to the different bulk precipitation deposition fluxes. The Sr isotope ratio data suggests that the higher bulk precipitation deposition flux at Clermont en Argonne is most likely due to a higher input of dry particle deposition in the open-field rain gauges. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of bulk precipitation was $0.7097 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ at Clermont en Argonne and $0.7094 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ at Azerailles. Sr in wet deposition should have an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.7090, close to that of the ocean but the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the measured bulk precipitation flux is slightly more radiogenic at both sites. This suggests that the dry deposition fraction present in bulk precipitation is mainly composed of local soil particles (radiogenic isotopic signature). Due to its location close to large cultivated areas, the higher atmospheric deposition of Ca and Mg at Clermont en Argonne may be related to wind soil erosion from the closer intensively managed open fields. The throughfall flux of Ca was also greater at Clermont en Argonne than at Azerailles: respectively $9.8 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ and $6.3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$. This difference is explained by higher bulk deposition, dry deposition and estimated canopy leaching. The dry atmospheric deposition flux calculation methodology (Ulrich, 1983) is based on strong assumptions (e.g. Na is a tracer of Ca dry deposition). For example, in tropical forest ecosystems, it has been shown that Na foliar concentrations are non-negligible (Almeida et al., 2010b). It is not possible to conclude on the contribution of canopy leaching to throughfall. Estimated canopy leaching could be a result of an underestimation of Ca dry deposition. Sr isotope data does not enable to

further discuss the contribution of the different atmospheric and canopy sources because (i) the Sr isotope ratio of the dry deposition end member is unknown and is probably close to that of the canopy source and (ii) the isotope ratio of throughfall was not measured in the present study.

4.2. Biological cycling of Ca and Sr

Results of *in-situ* leaf-litter degradation monitoring over time show that release of elements during a year differs among sites. At Clermont en Argonne, a large amount of Ca and Mg disappeared simultaneously in the first step of decomposition (Table 4). The larger flux was observed only one month after setting up the decomposition experiment. At Azerailles, litter degradation was slower at the beginning of the experiment but increased in summer (after 7 months). After 9 months of *in-situ* decomposition, kinetics of litter degradation at both sites were similar, but mean cumulative fluxes of Ca and Mg released were higher at Clermont en Argonne than at Azerailles. These results appear to contradict estimated leaf litter residence time: 2.3 years at Clermont en Argonne and 1.7 years at Azerailles. This suggests that observed kinetics of Ca and Mg release may change during the second year of litter mineralization by decreasing at Clermont en Argonne and increasing at Azerailles. The very similar humus types at both sites also strongly suggest that litter decomposition dynamics are fairly similar.

Kinetics of leaf litter degradation thus seems to be site-dependent. Results suggest that at Clermont en Argonne, the poorer site, living soil organisms reacted as soon as litter was deposited on the ground, which meant surprisingly high activity in winter. At Azerailles, where surface soil horizons are somewhat enriched in exchangeable Ca and Mg, degradation did not start until temperatures increased.

According to Tenney and Waksman (1929), decomposition is controlled by 4 parameters: (i) biochemistry of the substrate/material, (ii) a sufficient amount of N for decomposers, (iii) diversity of microorganisms and (iv) environmental conditions (*e.g.* moisture, temperature, oxygen). Our study sites are located in the same area but have slightly different climates: temperatures and rainfall are higher at Clermont en Argonne. The faster Ca and Mg release at Clermont en Argonne could also be explained by different proportions of beech and oak leaves in the two forest stands, since beech is known to slowly release Ca (Jacob et al., 2009), and beech trees dominate at Azerailles. But Takeda and Osono (2004), in their study of beech and oak litter decomposition in a temperate area in Japan concluded that concentrations of potassium, Ca et Mg remaining after 3-year experiments did not depend on their initial concentrations in leaves but on site conditions. Finally it cannot be excluded that the observed differences between sites during the first few months of the experiment may be related to the

environmental and initial conditions (temperature, moisture, etc.) in December 2011.

The two sites also differ with regards to the change in litter isotope ratio over time. Because it is assumed there is no fractionation between the ^{87}Sr and ^{86}Sr isotopes, the temporal variability of Sr isotope ratios is probably due to the mixing of two Sr sources (leaf litter Sr and throughfall Sr). In a multi-isotopic tracing experiment using ^{26}Mg and ^{44}Ca , it was shown that even a very thin forest floor develops and important cationic exchange capacity which retains Ca and Mg cations in throughfall (van der Heijden et al., 2014). At both sites, the strontium isotope ratio of decomposing litter is lower than the average isotope ratio of leaves. Because the isotope ratio of throughfall was not measured it is difficult to conclude on its possible contribution to the forest floor pool. This hypothesis would also explain the sink/source behavior of the litter (recovery of Ca and Mg over 100%). The forest floor was very similar between both sites. Hence, the greater variability of decomposing litter isotope ratio at Clermont en Argonne may be explained by the greater throughfall flux.

Overall, the two ecosystems do not appear to differ by the biological cycling of Ca. Annual fluxes of Ca in the litterfall are very similar. Although the forest floor decomposition experiment shows a faster release rate of Ca at Clermont en Argonne, it is likely that over time release dynamics are similar. The two ecosystems do differ by the amount of atmospheric inputs (higher at Clermont en Argonne). This difference may explain a least partly why tree growth is very similar between sites while soil exchangeable pools are very different.

4.3. Calcium sources in the mineral soil profile

4.3.1. Distribution of strontium uptake in the soil profile

The use of strontium isotope ratio data to estimate the distribution of Sr uptake in the soil profile is limited by the fact that the isotope ratio of the different soil layers are often very close or overlap. This means that solving the equation system to estimate the distribution of Sr uptake yields multiple solutions. Nevertheless, this method enables to gain insight in sources of Sr, and therefore Ca, in the soil for tree nutrition. In this study, this method shows that uptake of strontium in the deeper soil layers (> 105 cm) at Clermont en Argonne was firstly necessary in order to produce leaf biomass with the correct isotopic signature and secondly an important contribution to total uptake (from 32% to 100% - Figure 3). At Azerailles, uptake is more evenly distributed in the soil profile and the contribution of the deeper soil layers (>90 cm) is lesser (from 0% to 100% with most solutions between 8% and 40%). Although these results may not be directly transposed to the distribution of Ca uptake in the soil profile because the Sr/Ca ratio is known

to be fractionated by tree uptake, this approach strongly suggests that deep soil layers are an important source of Ca for both sites and most especially for Clermont en Argonne where exchangeable Ca pools in the topsoil layers are lower than at Azerailles (Table D – Supplementary Material). Uptake from deep soil layers has been evidenced in tropical forest ecosystems. For example, in Eucalyptus plantations, uptake in deep soil layers has been shown to be an important source of nutrients for the trees (da Silva et al., 2011; Laclau et al., 2010). There are fewer studies that have reported nutrient uptake by trees in deep soil layers in temperate forests. The commonly accepted paradigm is that the topsoil layers play the most important role in tree nutrition through the biological cycling of nutrients (Farkaš et al., 2011; van der Heijden et al., 2015). However, many studies have shown that nutrient uptake from deeper soil layers is also important to tree nutrition but the definition of “deep soil layer” differs between studies. (Dijkstra and Smits, 2002) showed by modeling Ca cycling in a sugar maple and eastern Hemlock stand (northwestern Connecticut) that Ca uptake in soil layers below 20cm depth was necessary to explain Ca distribution in the soil profile. In a recent study of twelve Beech stand sites along a loessic acid soil sequence in Belgium using Sr isotope data, (Drouet et al., 2015) showed that deep soil layers (> 2.5 m depth) contribute from 20 to 80% of tree nutrition.

4.3.2. Soil mineralogy

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of non-weathered bedrock was not measured because the bedrock was not accessible at our sites (no outcrops). The rocks found in the soil profiles were too weathered (friable) to be representative of the parent material of the soils. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk soils (total Sr from soil <2 mm) globally increase with depth at Azerailles. The ratio of Sr in total or bulk soil does not describe properly the isotopic composition of soil minerals because bulk soil is a mixture of exchangeable Sr and of Sr from the structure of minerals (non-exchangeable). In the deep soil layers, the amount of exchangeable Sr and Ca is more than half that of total soil (Figure 1). This explains the great differences observed between the isotope ratios of bulk soil and the calculated non-exchangeable compartment. At both sites, the calculated non-exchangeable compartment has a ratio close to that of bulk soil in the surface horizons. This ratio strongly increases to reach very highly radiogenic values (0.7892 at Clermont en Argonne and 0.7746 at Azerailles) in deep horizons (Table 5). These high values seem to confirm mineralogical measurements that suggest no or low presence of calcite (calcite minerals typically have low isotope ratios < 0.708 close to that of Triassic seawater (Burke et al., 1982; Capo and DePaolo, 1990)). Although XRD does not enable to quantify calcite minerals, XRD diagrams do not show any presence of calcite minerals (in bulk fine earth) at Clermont en Argonne. At

Azerailles, XRD diagrams reveal the presence of calcite minerals but in very small amounts (very small peaks) and only in the 100-120 cm soil layer (Figure C in supplementary material). This is consistent with soil pH (close to 5). This pH is too low and out of the domain of stability of calcite (Durand, 1978).

Gaize (at Clermont en Argonne) is composed mainly of sponge spicules cemented by opal and also contains detrital minerals (especially quartz and glauconite). The opal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio published in a previous study ranges from 0.713-0.717 (Mack et al., 2012) and that of glauconite is lower (0.7083 ± 4.10^{-4} (Harris and Zullo, 1980)). The isotopic signature of the non-exchangeable fraction in deep clayey soil horizons developed above these sedimentary formations is more radiogenic than these minerals, which may be explained by the presence of silicate minerals with higher isotopic ratio in gaize, such as muscovite (Probst et al., 2000), effectively detected by XRD in soils. In marl (at Azerailles), the detrital part of the rock contains minerals with high isotopic ratios, such as muscovite and orthoclase (identified by XRD), explaining the high isotopic ratio of the non-exchangeable compartment in clayey layers.

4.3.3. Potential nutrient sources to the soil exchangeable pool

If the exchangeable pools in the soil profile are assumed to be at steady state, the Sr isotope ratio does not change over time. The different isotopic signatures of the exchangeable pool in the different soil layers may then be used to discuss the contributions of Sr sources to the exchangeable pool. In the topsoil layer, atmospheric deposition, Sr release from litter decomposition and mineral weathering are the three sources contributing to the exchangeable pool. The isotope ratio of the exchangeable pool being higher than the isotope ratio of the mixing of atmospheric deposition and litter Sr, mineral weathering (with a higher isotope ratio) is also an important source of Sr. At both sites, the isotope ratio of the exchangeable pool first increases with depth which is explained by the mixing of weathering products (higher isotope ratio) with Sr leaching from the layer directly above. Around 50 cm depth at Clermont en Argonne and 20 cm depth at Azerailles, the isotope ratio profile of the exchangeable pools is inverted (i.e. isotope ratio decrease with depth). This suggests that the Sr leaching flux ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.714847$ at Clermont en Argonne; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.714707$ at Azerailles) is mixed with a Sr source which has a lower isotope ratio (lower or equal to the isotope ratio of the exchangeable pool: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.712524$ at Clermont en Argonne; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.713691$ at Azerailles). The same reasoning may be applied to the deeper soil layers. The Sr isotope data suggests that the mineral weathering source is very different between the surface and the deep soil layers.

It may be argued that preferential flow of Sr from the topsoil and/or from atmospheric deposition and/or litter decomposition may be significantly contributing to deeper soil layers. However, a preferential flow of Sr seems very unlikely. Firstly, in an *in situ* isotopic ($^2\text{H}_2\text{O}$, ^{26}Mg and ^{44}Ca) tracing experiment, (van der Heijden et al., 2014) showed that, although preferential water flow occurred in the soil profile, the leaching of Mg and Ca tracers in the soil profile was very slow and tracers mainly remained in the 0-30 cm layer for Mg and in the 0-15 cm layer for calcium (two years after tracer application). Secondly, at Clermont en Argonne, a rather abrupt change in soil texture with an increase in clay content occurs around 50 cm depth which is likely to strongly reduce further preferential flow paths.

The results of the modelling exercise are in agreement with the hypothesis of the existence of two weathering sources. The isotope ratio of the exchangeable pools in the soil profile could only be simulated if two different mineral weathering sources were considered: a mineral weathering source with a Sr isotope ratio between *circa* 0.717 and 0.726 in the topsoil layers and between 0.708 and *circa* 0.711 in the deeper soil layers. This modelling exercise does not enable to predict precise contribution values for each Sr source in the soil because the isotope ratios of the different sources are unknown. It has been shown in previous studies that the isotopic composition of the weathering flux is different than that of bulk soil. For example, (Drouet et al., 2005) showed that soil extracts using 0.1M HCl have an isotope ratio just slightly more radiogenic than the exchangeable pool. Nevertheless, our model enables to discuss the ranges of possible isotopic signatures of Sr sources in the soil and the ranges of contribution of these sources. More interestingly than comparing weathering flux values, the modeled results enable to compare the minimum and maximum “mineral weathering” flux to the other inputs (atmospheric deposition). The deeper soil layers [> 105 cm] contributed from 15% to 58% of all ecosystem inputs at Clermont en Argonne. The layers below 45 cm depth contributed from 41% to 85%. At Azerailles, layers below 90 cm depth contributed from 19% to 73% at Azerailles. Therefore, over the wide range of mineral weathering isotopic signatures tested, the deep soil layers represented a significant Sr and Ca input to the ecosystem.

The origin of the Sr mineral weathering flux in the deep soil layers is unclear. In the topsoil, the isotope ratio of the mineral weathering flux is higher than that of the exchangeable pool. This is in agreement with a soil mineral weathering source (higher isotope ratio of total soil). In the deeper soil layers, the isotope ratio of the mineral weathering flux is likely to be lower than that of the exchangeable pool and therefore very different from the isotope ratio of total soil. Even more so when the possible isotopic signatures of the weathering source are compared to the calculated isotope ratio of the non-

exchangeable fraction of total soil (Figure 2). The possible range of isotope ratios of mineral weathering are much closer to the isotopic signature of rainfall and carbonate rocks (Capo et al., 1998). At Clermont en Argonne, there is no data to support the presence of calcite in the soil profile (geological bedrock, XRD available in supplementary material: figure C1, Sr isotope ratio of total soil). It is unlikely that such a low isotope ratio of mineral weathering may be explained by the presence and dissolution of calcite minerals in the deep soil layers. At Azerailles, calcite minerals are present in the deep soil layers but in very small amounts as discussed previously. It would also seem unlikely to produce such a low weathering isotope ratio with such a small abundance of calcite (figure C2 in supplementary material). It may be argued at Azerailles that the exchangeable pool isotope ratio profile is an inherited character from the decarbonatization of the soil profile. The system would then not be at steady state: isotope ratios would be slowly shifting towards a more radiogenic signature (total soil). The isotope ratio shift would be very slow because the Sr exchangeable pools in the deep soil layers are big (*circa* 45 kg.ha⁻¹ in the 45-110 cm; Table D Supplementary Material).

The modeled contribution of the mineral source in the deep soil layers represents a significant proportion of total ecosystem inputs. Given the soil mineralogy in these layers, most especially at Clermont en Argonne where no calcite is found, it seems unlikely that the weathering of soil minerals alone could contribute to that amount. A potential source of Ca and Sr to deep soil layers could be the groundwater aquifer. Previous studies have shown that capillary rise of elements from a deep water table may represent an important source of Ca to forest soils (Grigal and Ohmann, 2005). At both sites a local groundwater aquifer exists and is observed through the existence of many wells (French Geological Survey - BRGM) and springs. At both sites, the deeper soil layers were saturated in water during winter periods (water sampled at 2 m depth with a piezometer). It is possible that the soil water saturation is due to the presence of this aquifer. Such a water flux may represent an important input of calcium to the saturated soil layers (allochthonous weathering): measured Ca concentrations in the aquifer water (sampled at a spring) are high (67 mg.L⁻¹). It is difficult to characterize the input of the groundwater source (concentration and isotope ratio) into the soil because it is difficult to sample this input. Piezometers installed at 2 m depth at our sites yield interesting data on the occurrence of soil water saturation but the chemistry and isotope ratio of collected water samples from piezometers do not enable to characterize the input. Water samples are collected after equilibrium reactions have occurred between the soil solid and liquid phase.

5. Conclusion

The availability of calcium in the soil profiles of the Clermont en Argonne and Azerailles sites is very different. Clermont en Argonne is seemingly poorer than Azerailles with lower exchangeable Ca pools in the [0 – 50 cm] soil layer but higher exchangeable Ca pools in the deeper layers (> 50 cm). This difference of soil chemical fertility was not reflected in tree growth and nutrition indicators. Conventional approaches to study atmospheric deposition and biological cycling did not reveal very important differences between sites. Atmospheric deposition is higher at Clermont en Argonne which may explain at least partly the discrepancy between soil chemical fertility and tree nutrition.

The use natural variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in soils and trees (as a proxy of Ca) coupled with a modeling approach was successfully used for identifying Ca sources in both ecosystems. Deep soil layers (> 50cm) are an important source of Sr for tree uptake at Clermont en Argonne (between 32% and 100% of total uptake). Uptake was more evenly distributed in the soil profile at Azerailles where Ca availability in the topsoil is higher. The results of this approach also suggest that two different sources of Sr exist in the soil profile at both sites: a local weathering source and an unidentified allochthonous source. The allochthonous source represents an important source of Sr and thus Ca to the ecosystem (between 41% and 85% of total inputs at Clermont en Argonne and between 27% and 82% at Azerailles) and, because soil layers influenced by this source contribute actively to tree nutrition, plays an important role in tree nutrition. It is difficult to clearly identify the allochthonous source. Nevertheless, the data from this study suggest that this Sr and Ca source may originate from the groundwater aquifer present at both sites. We hypothesize that capillary rise of chemically rich groundwater, which is not commonly taken into account when studying soil fertility and tree nutrition, may represent in many forest ecosystems a major nutrient input that may compensate for nutrient losses from the ecosystem (leaching, biomass exportation).

The existence of this deep allochthonous source helps explain the discrepancy observed between Ca available pools and Ca nutrition at both sites. This source would also be expected to be an important input of magnesium to the ecosystem. The relative magnesium availability in the different soil layers of both sites is similar to calcium but an important magnesium nutrition difference is highlighted by foliar concentrations between both sites. Why isn't magnesium low availability in the topsoil layers not compensated by uptake from deeper soil layers like calcium?

Acknowledgements

We would like to thank Emile B. Bolou-Bi from iEES (UPEC, Paris) for his valuable advice about sample preparation in clean rooms and Mélanie Court from the BEF Laboratory (INRA Nancy) for her contribution to mineralogical analysis. We thank David Vilbert from Géosciences Rennes (Université de Rennes 1) for his help with Sr isotopic measurements. Isotopic analyses of this research were funded by the “Ecosphère Continentale et Côtière” (EC2CO) program and by the “Zone Atelier Moselle” scientific group (ZAM). We thank the Lhoist Group, the European Union via FEDER, and the ONF for funding. The UR BEF is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

References

- Åberg, G., 1995. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water Air Soil Pollut* 79(1-4), 309-322.
- Almeida, J.C.R., Laclau, J.-P., Gonçalves, J.L.d.M., Ranger, J., Saint-André, L., 2010. A positive growth response to NaCl applications in Eucalyptus plantations established on K-deficient soils. *Forest Ecol Manag* 259(9), 1786-1795.
- Attiwill, P.M., Adams, M.A., 1993. Transley Review N°50 - Nutrient cycling in forests. *New Phytol* 124, 561-582.
- Baize, D., Girard, M.C., 2008. *Référentiel pédologique - Association française pour l'étude du sol (AFES)*. ISBN: 978-2-7592-0186-0. Edition Quae.
- Bolou-Bi, E.B., Vigier, N., Poszwa, A., Boudot, J.P., Dambrine, E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochim Cosmochim* 87, 341-355.
- Brethes, A., Brun, J., Jabiol, B., Ponge, J., Toutain, F., 1995. Classification of forest humus forms: a French proposal. *Ann. For. Sci.* 52(6), 535-546.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10(10), 516-519.
- Capo, R., DePaolo, D.J., 1990. Seawater strontium isotopic variations from 2.5 million years ago to the present. *Science* 249(4964), 51-55.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82(1-3), 197-225.
- da Silva, E.V., Bouillet, J.P., Goncalves, J.L.D., Abreu, C.H., Trivelin, P.C.O., Hinsinger, P., Jourdan, C., Nouvellon, Y., Stape, J.L., Laclau, J.P., 2011. Functional specialization of Eucalyptus fine roots: contrasting potential

- uptake rates for nitrogen, potassium and calcium tracers at varying soil depths. *Functional Ecology* 25(5), 996-1006.
- de Souza, G.F., Reynolds, B.C., Kiczka, M., Bourdon, B., 2010. Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(9), 2596-2614.
- Dijkstra, F.A., Smits, M.M., 2002. Tree species effects on calcium cycling: The role of calcium uptake in deep soils. *Ecosystems* 5(4), 385-398.
- Drouet, T., Herbauts, J., Demaiffe, D., 2015. Influence of deep soil horizons on Ca nutrition of forest stands along a loessic soil sequence. *Plant Soil*, 1-17.
- Drouet, T., Herbauts, J., Gruber, W., Demaiffe, D., 2005. Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. *Geoderma* 126(3-4), 203-223.
- Durand, R., 1978. La pédogénèse en pays de craie dans le Nord-Est de la France, Strasbourg, Institut de Géologie, 176 pp.
- Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129(0), 148-177.
- Farkaš, J., Déjeant, A., Novák, M., Jacobsen, S.B., 2011. Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca²⁺ in a base-poor forest: A new concept of combining stable ($\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$) and radiogenic (ϵCa) signals. *Geochim Cosmochim* 75(22), 7031-7046.
- Genet, A., Wernsdörfer, H., Jonard, M., Pretzsch, H., Rauch, M., Ponette, Q., Nys, C., Legout, A., Ranger, J., Vallet, P., Saint-André, L., 2011. Ontogeny partly explains the apparent heterogeneity of published biomass equations for *Fagus sylvatica* in central Europe. *Forest Ecol Manag* 261(7), 1188-1202.
- Goutal, N., Boivin, P., J., R., 2012. Assessment of the natural recovery rate of soil specific volume following forest soil compaction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76(4), 1426-1435.
- Graustein, W.C., 1989. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Ratios Measure the Sources and Flow of Strontium in Terrestrial Ecosystems. In: P.W. Rundel, J.R. Ehleringer, K.A. Nagy (Eds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*. Ecological Studies. Springer New York, pp. 491-512.
- Grigal, D.F., Ohmann, P.R., 2005. Calcium and Forest Systems: Diffusion From Deep Sources. *Soil Science* 170(2), 129-136.
- Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., Lazar, B., 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth and Planetary Science Letters* 272(1-2), 406-411.
- Harris, W.B., Zullo, V.A., 1980. Rb-Sr glauconite isochron of the Eocene Castle Hayne Limestone, North Carolina. *Geological Society of America Bulletin* 91(10), 587-592.
- Hazlett, P.W., Curry, J.M., Weldon, T.P., 2011. Assessing Decadal Change in Mineral Soil Cation Chemistry at the Turkey Lakes Watershed. *Soil Sci Soc Am J* 75(1), 287-305.
- Jacob, M., Weland, N., Platner, C., Schaefer, M., Leuschner, C., Thomas, F.M., 2009. Nutrient release from decomposing leaf litter of temperate deciduous

- forest trees along a gradient of increasing tree species diversity. *Soil Biology and Biochemistry* 41(10), 2122-2130.
- Jenny, H., Gessel, S.P., Bingham, F.T., 1949. Comparative study of decomposition rates of organic matter in temperate and tropical regions. *Soil Science* 68(6), 419-432.
- Johnson, D.W., Todd, D.E., Jr., Trettin, C.F., Mulholland, P.J., 2008. Decadal Changes in Potassium, Calcium, and Magnesium in a Deciduous Forest Soil. *Soil Sci Soc Am J* 72(6), 1795-1805.
- Jonard, M., Fürst, A., Verstraeten, A., Thimonier, A., Timmermann, V., Potočić, N., Waldner, P., Benham, S., Hansen, K., Merilä, P., Ponette, Q., de la Cruz, A.C., Roskams, P., Nicolas, M., Croisé, L., Ingerslev, M., Matteucci, G., Decinti, B., Bascietto, M., Rautio, P., 2014. Tree mineral nutrition is deteriorating in Europe. *Glob Change Biol*, n/a-n/a.
- Jonard, M., Legout, A., Nicolas, M., Dambrine, E., Nys, C., Ulrich, E., van der Perre, R., Ponette, Q., 2012. Deterioration of Norway spruce vitality despite a sharp decline in acid deposition: a long-term integrated perspective. *Glob Change Biol* 18(2), 711-725.
- Kessler, J., Chambraud, A., 1986. *La météo de la France*. J.C.Lattès. 312pp.
- Laclau, J.-P., Ranger, J., de Moraes Gonçalves, J.L., Maquère, V., Krusche, A.V., M'Bou, A.T., Nouvellon, Y., Saint-André, L., Bouillet, J.-P., de Cassia Piccolo, M., Deleporte, P., 2010. Biogeochemical cycles of nutrients in tropical Eucalyptus plantations: Main features shown by intensive monitoring in Congo and Brazil. *Forest Ecol Manag* 259(9), 1771-1785.
- Legout, A., Walter, C., Nys, C., 2008. Spatial variability of nutrient stocks in the humus and soils of a forest massif (Fougeres, France). *Ann For Sci* 65(1).
- Mack, G.H., Jones, M.C., Tabor, N.J., Ramos, F.C., Scott, S.R., Witcher, J.C., 2012. Mixed Geothermal and Shallow Meteoric Origin of Opal and Calcite Beds In Pliocene–Lower Pleistocene Axial–Fluvial Strata, Southern Rio Grande Rift, Rincon Hills, New Mexico, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research* 82(8), 616-631.
- McLaughlin, S.B., Wimmer, R., 1999. Tansley Review No. 104 - Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes. *New Phytol* 142(3), 373-417.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate *Clays Clay Miner.* 7: 317-327.
- Poszwa, A., Ferry, B., Dambrine, E., Pollier, B., Wickman, T., Loubet, M., Bishop, K., 2004. Variations of bioavailable Sr concentration and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ratio in boreal forest ecosystems. *Biogeochemistry* 67(1), 1-20.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chem Geol* 170(1–4), 203-219.
- Ranger, J., Turpault, M.-P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI.

- Robert, Tessier, 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales agronomiques* 25(6), 859-882.
- Takeda, H., Osono, T., 2004. Potassium, calcium, and magnesium dynamics during litter decomposition in a cool temperate forest. *Journal of Forest Research* 9(1), 23-31.
- Tamura, 1958. Identification of clays minerals from acid soils. *Journal of Soil Science* 9, 141-147.
- Tenney, F.G., Waksman, S.A., 1929. Composition of Natural Organic Materials and Their Decomposition in the Soil: IV. the Nature and Rapidity of Decomposition of the Various Organic Complexes in Different Plant Materials, Under Aerobic Conditions. *Soil Science* 28(1), 55.
- Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. In: B. Ulrich, J. Pankrath (Eds.), *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*. D Reidel, Boston, pp. 33-45.
- van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., Legout, A., 2015. Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. *Biogeochemistry* 122(2-3), 375-393.
- van der Heijden, G., Legout, A., Nicolas, M., Ulrich, E., Johnson, D.W., Dambrine, E., 2011. Long-term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and silvicultural change. *Forest Ecol Manag* 261(3), 730-740.
- van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Mareschal, L., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., 2013. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes - A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecol Manag* 293, 65-78.
- van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Ranger, J., Dambrine, E., 2014. The dynamics of calcium and magnesium inputs by throughfall in a forest ecosystem on base poor soil are very slow and conservative: evidence from an isotopic tracing experiment (26Mg and 44Ca). *Biogeochemistry* 118(1-3), 413-442.
- Wiegand, B.A., Schwendenmann, L., 2013. Determination of Sr and Ca sources in small tropical catchments (La Selva, Costa Rica) – A comparison of Sr and Ca isotopes. *J Hydrol* 488(0), 110-117.
- WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. *World Soil Resources Reports No. 103*. FAO, Rome.
- Zeller, B., Colin-Belgrand, M., Dambrine, E., Martin, F., Bottner, P., 2000. Decomposition of 15N-labelled beech litter and fate of nitrogen derived from litter in a beech forest. *Oecologia* 123(4), 550-559.

Tables

Table 1. Soil description of the Clermont en Argonne and Azerailles sites (CEC: cationic exchange capacity; Hz : Horizon ; Org. = Organic).

Clermont-en-Argonne												
Depth (cm)	Hz	pH water	Bulk density	CEC cmol ⁺ .kg ⁻¹ total soil	Clay	Org. C g.kg ⁻¹	Org. N g.kg ⁻¹	Particle size (%)				
								Clay	Fine silt	Coarse silt	Fine sand	Coarse sand
0 - 10	A	4.42	0.88 (0.12)	4.3 (0.3)	31.0	26.1 (4.2)	1.44 (0.19)	12.8 (1.1)	35.7 (1.7)	36.5 (1.8)	14.0 (3.7)	1.0 (0.8)
10 - 25	E	4.54	1.09 (0.02)	3.4 (0.4)	23.0	9.6 (2.4)	0.52 (0.11)	12.8 (1.0)	35.7 (1.4)	36.2 (1.5)	14.1 (3.5)	1.3 (1.2)
25 - 45	B	4.57	1.30 (0.05)	4.5 (1.5)	24.0	4.5 (1.7)	0.33 (0.09)	15.5 (3.1)	34.5 (2.2)	34.8 (2.5)	13.4 (3.9)	1.8 (1.7)
45 - >100	C	5.06	1.46 (0.01)	19.5 (1.1)	51.0	1.2 (0.2)	0.24 (0.02)	32.89 (0.7)	26.4 (2.0)	24.6 (2.2)	13.7 (1.6)	2.4 (1.0)
Azerailles												
Depth (cm)	Hz	pH water	Bulk density	CEC cmol ⁺ .kg ⁻¹ total soil	Clay	Org. C g.kg ⁻¹	Org. N g.kg ⁻¹	Particle size (%)				
								Clay	Fine silt	Coarse silt	Fine sand	Coarse sand
0 - 10	A	4.81	1.06 (0.07)	5.7 (1.6)	24.0	26.7 (5.6)	1.8 (0.45)	22.2 (4.0)	35.56 (4.1)	20.1 (3.2)	5.8 (1.0)	16.5 (4.9)
10 - 25	E	4.62	1.12 (0.03)	4.3 (0.9)	22.0	15.0 (3.8)	0.99 (0.15)	21.6 (4.7)	36.3 (3.8)	20.8 (3.2)	5.9 (1.2)	15.4 (5.3)
25 - 45	B	4.72	1.30 (0.06)	4.5 (1.3)	18.0	10.8 (2.9)	0.46 (0.16)	23.5 (5.7)	36.3 (4.1)	20.4 (3.7)	5.9 (1.2)	14.0 (4.4)
45 - >100	C	5.09	1.42 (0.04)	17.9 (3.1)	33.0	1.5 (0.2)	0.28 (0.04)	63.1 (18.2)	24.0 (5.8)	7.7 (8.2)	1.7 (1.7)	3.45 (2.5)

Table 2. Annual Sr fluxes measured or calculated at Clermont en Argonne and Azerailles and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of fluxes. These data were used in a simulation model to estimate the range of possible mineral weathering fluxes in each soil layer.

	Clermont en Argonne CA		Azerailles AZ	
	Fluxes (g Sr.ha ⁻¹ .yr ⁻¹)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Fluxes (g Sr.ha ⁻¹ .yr ⁻¹)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
<i>Throughfall</i>	32.9	0.709682	29.6	0.709437
<i>Litterfall</i>	8.0	0.711765	6.8	0.713511
<i>Tree uptake</i>	14.3	-	11.9	-

Table 3. Distribution of total atmospheric inputs between dry and wet deposits and contribution of processes with the canopy. Crown leaching and absorption periods are separated to show crown leaching. Pt= wet deposition; DD=dry deposition; Lc= leaching; Up= uptake; Ci= canopy interaction process.

	Pt	% of Pt comes from		DD	% of DD comes from		Ci = Leaching	% of Ci comes from Lc	Ci = Uptake	% of Ci comes from Up
		Lc	Up		Lc	Up				
Clermont-en-Argonne										
	Ca (g.ha⁻¹ ou %)									
Full year	4876	46	59	2694	26	33	2933	28	701	8
Growing season	3726	44	60	1934	23	31	2786	33	590	9
Non-growing season	1150	76	75	269	18	18	94	6	111	7
	Mg (g.ha⁻¹ ou %)									
Full year	744	31	64	332	14	29	1312	55	87	7
Growing season	355	21	71	141	8	28	1167	70	2	0
Non-growing season	389	54	59	191	26	29	145	20	85	13
Azerailles										
	Ca (g.ha⁻¹ ou %)									
Full year	2017	29	41	2160	31	44	2866	41	761	15
Growing season	1562	30	38	1812	34	44	1915	36	761	18
Non-growing season	454	26	57	348	20	43	951	54	0	0
	Mg (g.ha⁻¹ ou %)									
Full year	283	18	50	283	18	50	1035	65	0	0
Growing season	159	16	46	187	19	54	644	65	0	0
Non-growing season	124	20	56	96	16	44	391	64	0	0

Table 5. $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ measured in the different ecosystem compartments. 2SE represent measurement error. The potential weathering isotopic ratio calculated, called “Total-Exchangeable”, was reported (see 2.4.3. part for more details).

CLERMONT-EN-ARGONNE				AZERAILLES				
	Depth	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE		Depth	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	
Bulk Soil (Total)	0-5cm	0.725668	1.20E-05	Bulk Soil (Total)	0-5cm	0.720982	1.00E-05	
	5-10cm	0.725434	9.00E-06		5-10cm	0.721831	1.10E-05	
	10-15cm	0.725639	1.20E-05		10-15cm	0.721189	1.20E-05	
	15-20cm	0.725739	1.10E-05		15-20cm	0.721127	9.00E-06	
	20-30cm	0.726033	1.10E-05		20-30cm	0.720996	1.00E-05	
	30-40cm	0.726960	1.20E-05		30-40cm	0.721407	9.00E-06	
	40-50cm	0.727196	1.20E-05		40-50cm	0.721696	1.30E-05	
	50-60cm	0.726264	1.10E-05		50-60cm	0.721749	1.30E-05	
	>110cm	0.730633	1.10E-05		60-65cm	0.721847	1.00E-05	
>110cm	0.728555	1.10E-05	>100cm	0.723398	1.10E-05			
Exchangeable Soil	0-5cm	0.711970	1.20E-05	Exchangeable Soil	0-5cm	0.714015	1.20E-05	
	10-15cm	0.713702	1.60E-05		10-15cm	0.714707	1.70E-05	
	30-45cm	0.714847	1.40E-05		30-45cm	0.713691	1.10E-05	
	50-60cm	0.712524	1.40E-05		40-50cm	0.713612	1.10E-05	
	150-160cm	0.711532	1.10E-05		130-140cm	0.712230	1.00E-05	
	175-185cm	0.711574	1.20E-05		155-165cm	0.712191	1.20E-05	
"Total - Exchangeable calculated"	0-5cm	0.726707		"Total - Exchangeable calculated"	0-5cm	0.722235		
	10-15cm	0.725745			10-15cm	0.721716		
	30-40cm	0.727316			30-40cm	0.722294		
	50-60cm	0.74517			40-50cm	0.723107		
	60-110	0.789203			60-65cm	0.734578		
Leaf		0.711709	1.20E-05	Leaf		0.714166	1.20E-05	
		0.711621	1.10E-05			0.713877	1.20E-05	
		0.711705	1.00E-05			0.713447	1.20E-05	
		0.711966	1.20E-05		Leaf litter		0.713826	1.10E-05
		0.711471	1.10E-05				0.713779	1.10E-05
Leaf litter		0.711849	1.50E-05		0.713761	9.00E-06		
		0.711700	1.30E-05		0.713484	1.00E-05		
		0.711747	1.40E-05		0.713423	1.80E-05		
Fine root	OL/OF	0.712035	1.20E-05	Fine root	OL/OF	0.711617	8.00E-06	
	0-5cm	0.712412	1.90E-05		0-5cm	0.715077	1.80E-05	
	5-10cm	0.713151	1.90E-05		5-10cm	0.714955	1.30E-05	
	10-15cm	0.713136	1.40E-05		10-15cm	0.715626	1.30E-05	
	15-20cm	0.713807	2.10E-05		15-20cm	0.715409	1.30E-05	
	20-30cm	0.713509	1.70E-05		20-30cm	0.714662	1.70E-05	
	30-40cm	0.713627	1.20E-05		30-40cm	0.714463	1.20E-05	
	40-50cm	0.713202	2.10E-05		40-50cm	0.714308	1.50E-05	
	50-60cm	0.712851	1.00E-05					
Groundwater (oct 2013)		0.711156	1.00E-05	Groundwater (nov 2013)		0.713395	1.30E-05	
Groundwater (oct 2013)		0.711735	1.00E-05	Groundwater (jan 2012)		0.709437	1.00E-05	
Rainfall (jan 2012)		0.709682	1.00E-05	Rainfall (jan 2012)		0.709437	1.00E-05	

Figures

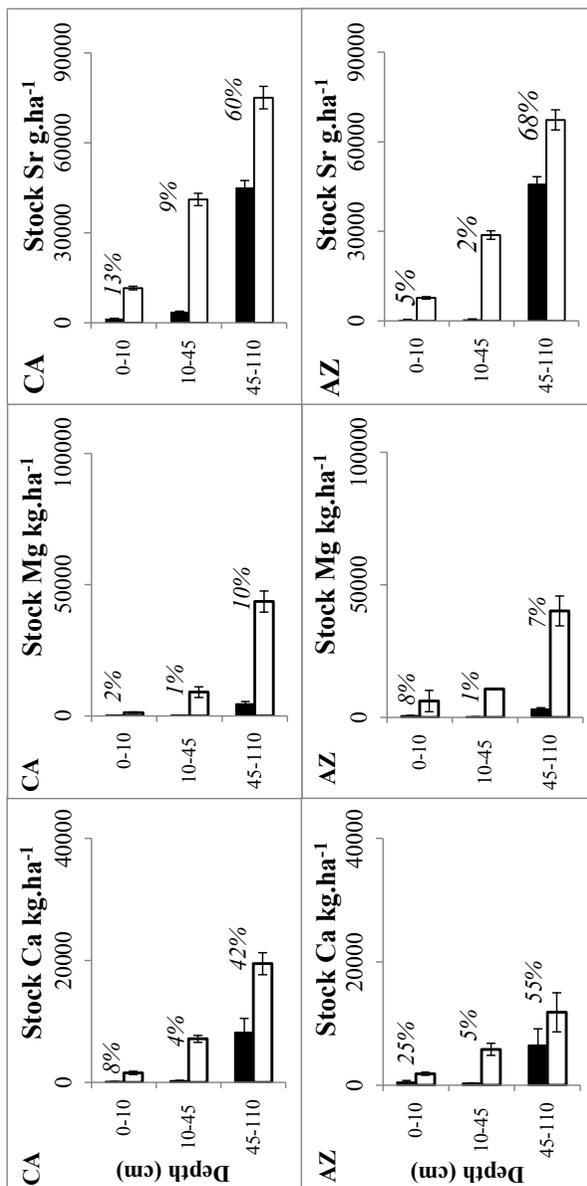


Fig. 1

Stocks of Ca (left), Mg (middle) and Sr (right) in exchangeable soil compartments (black bars) and in total bulk soils (white bars) measured in three horizons (loamy organo-mineral [0 - 10 cm], loamy [10 - 45 cm] and clayey [45 - 110 cm]) at Clermont-en-Argonne (CA) (upper graphs) and Azerailles (AZ) (lower graphs). Mean values (from 3 pits) and standard deviations are shown. Percentages indicate the total element concentration that is exchangeable.

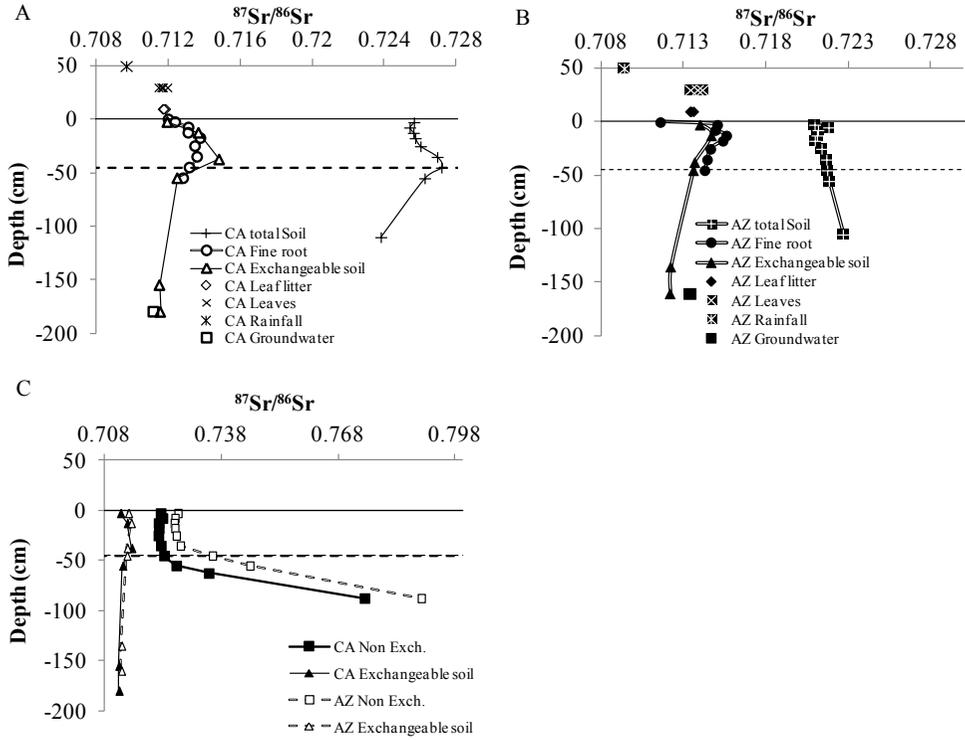


Fig. 2

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in bulk atmospheric deposition, leaves, litter, fine roots, total and exchangeable soil at Clermont en Argonne (Fig 2.A) and at Azerailles (Fig 2.B). The horizontal discontinuous line represents the transition between the two materials ("loamy" and "clayed" layers). Fig 2.C shows the comparison between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the non-exchangeable fraction of total soil and that of exchangeable Sr.

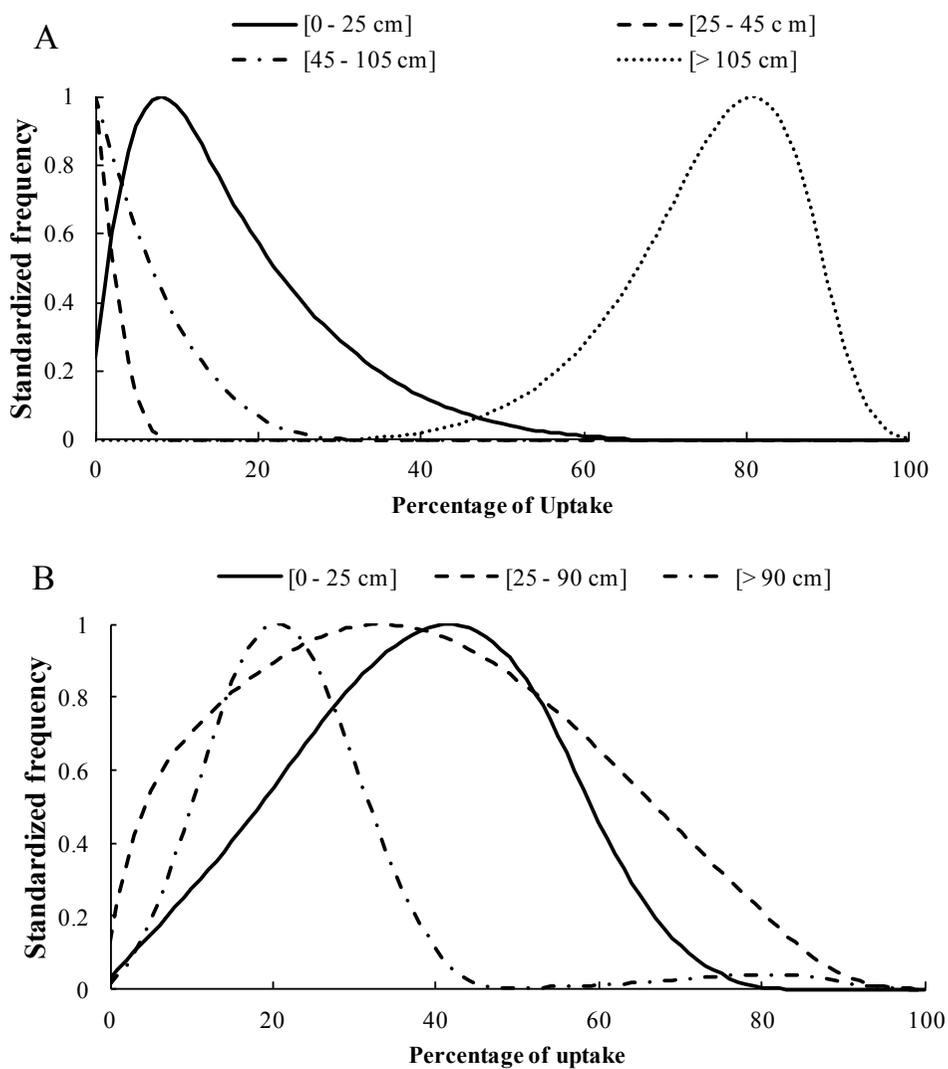


Fig.3

Distribution of the populations of all possible contributions (expressed as a percentage of total uptake) of the different soil layers to Sr total uptake at the Clermont en Argonne (A) and Azerailles (B) sites determined from modeling the isotope ratio of tree leaves from the Sr isotopic signature of the soil layers.

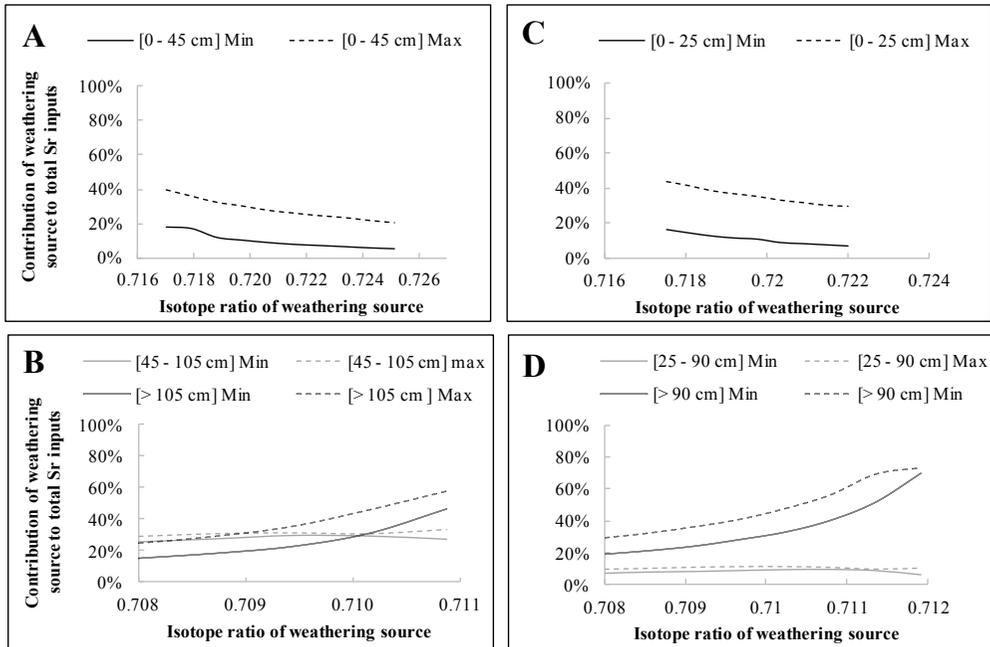


Fig.4 Range of the possible contribution of the mineral weathering source to the exchangeable Sr pool at Clermont en Argonne (left) and Azerailles (right) in the different soil layers (topsoil layers Fig 4.A and Fig.4.C; deep soil layers Fig 4.B and Fig 4.D) as a function of the isotopic signature of the weathering source (from 0.717 to 0.726 for topsoil layers and from 0.708 to 0.711 for deep soil layers). The contribution of the mineral weathering source was estimated by modeling isotopic mixing of Sr sources in the soil.

Article 2

Soumission prochaine, après traduction en anglais, à *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Utilisation combinée des isotopes du Ca et du Mg pour mettre en évidence des processus spécifiques de sites mais également des sources de Ca et Mg

Bedel Léa^{a, b}, Poszwa Anne^b, Bolou-Bi Emile Bolou^c, Caro Guillaume^d, Grégory van der Heidjen^a, Legout Arnaud^a, Court, Mélanie^a, Ranger Jacques^a

a INRA UR BEF 1138 Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, F-54280 Champenoux, France

b Université de Lorraine, CNRS UMR 7360 LIEC Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux, F-54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

c Université Paris Est Créteil Val de Marne, iEES - Institut d'écologie et des sciences de l'environnement de Paris, Département Sol & Eaux, Equipe DIIM - Diversité des ingénieurs et interactions microbiennes, 61 avenue du général de Gaulle, F-94010 CRETEIL cedex, France

d CRPG, UMR 7358 CNRS/Université de Lorraine, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, F-54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Corresponding author

Anne Poszwa

Tel: +338 3684287

E-mail address: anne.poszwa@univ-lorraine.fr

LIEC, Faculté des Sciences et Technologies, F-54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY

1. Introduction

Les sols les moins fertiles ont été réservés à la forêt (Badeau et al., 1999a), qui s'est cependant parfaitement adaptée à cet état de fait, pour assurer la nutrition minérale des plantes, dans un processus global dénommé cycle biologique des éléments nutritifs (Duvigneaud, 1964). Ces écosystèmes doivent, cependant, faire face à des sollicitations de plus en plus fortes, dans un contexte climatique changeant et un essor important de la demande en bois éco-matériau, y compris pour l'énergie. D'où une question importante : quelle sera l'évolution de la fertilité des sols dans les décennies à venir et dans quelle conditions le sol pourra maintenir l'ensemble de ses fonctions ? Pour répondre à cette question, il est important de parfaitement caractériser le fonctionnement actuel de ces écosystèmes et d'identifier précisément les sources de nutriments.

Les cations comme le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) ont un rôle essentiel dans toutes les composantes de la fertilité des sols, physique, chimique et biologique (Bonneau, 1995) et dans leur équilibre acido-basique, en participant efficacement au pouvoir tampon (McLaughlin and Wimmer, 1999; Wallace et al., 1966; Wilkinson et al., 1990).

Le pool échangeable de Ca et Mg des sols forestiers provient en général de deux sources : l'altération des minéraux du sol et les apports atmosphériques. Ces stocks peuvent diminuer au cours du temps car ces éléments sont exportés avec la biomasse et/ou lixiviés, étant peu compétitifs par rapport à l'aluminium en système acide (Reuss and Johnson, 1986). Ca a un rôle également très important dans le fonctionnement biologique du sol, la quantité de vers de terre étant proportionnelle au Ca échangeable. Magnésium et calcium sont des éléments majeurs pour la nutrition des organismes vivants. Ils assurent par exemple de nombreuses fonctions de régulation, essentielles pour la croissance des plantes (Marschner, 1995; McLaughlin and Wimmer, 1999; Wallace et al., 1966; Wilkinson et al., 1990; Willows, 2007). Toutefois, vis-à-vis de la nutrition minérale des plantes, Ca aurait plutôt un rôle oligo-minéral (Marschner, 1995; Wallace et al., 1966) alors que Mg est un nutriment essentiel pour la photosynthèse, abondant dans la chlorophylle et dans certaines enzymes et donc très vite limitant pour la plante (Hawkesford et al., 2012).

Il existe donc des processus de type et/ou d'intensité variables dans les arbres et dans les sols spécifiques pour Ca et Mg, expliquant des différences de cycles de ces éléments dans les écosystèmes.

Le cycle biogéochimique des éléments peut être mis en évidence en étudiant leurs sources d'une part par une approche classique, par des estimations de stocks et de flux dans l'écosystème (Ranger and Turpault, 1999) et d'autre part, par une approche isotopique pour suivre la dynamique des éléments et/ou estimer la contribution des différentes sources. Depuis quelques années, la mesure des rapports isotopiques des isotopes stables des éléments dits « légers », dont Ca et Mg, apportent en effet des précisions sur la dynamique de ces éléments dans les systèmes sol - plante - eaux (*e.g.* (Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2012a; Cenko-Tok et al., 2009; Opfergelt et al., 2014; Opfergelt et al., 2012; Wiegand, 2005). Les

fractionnements isotopiques de ces éléments permettent notamment d'identifier certains processus biologiques ou/et physico-chimiques spécifiques. Par contre, ces fractionnements généralisés tendent à rendre l'interprétation des résultats plus délicate pour tracer des sources à l'échelle de l'écosystème. Les isotopes de Ca et Mg mettent en évidence l'importance du recyclage biologique sur sols pauvres pour réalimenter et maintenir le pool disponible des sols en ces éléments (Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010; Page et al., 2008; Schmitt and Stille, 2005) et du Mg (Bolou-Bi et al., 2012a; Mavromatis et al., 2014). Cependant, ces avancées récentes mettent également en évidence la méconnaissance de certains processus, des paramètres de contrôle, ainsi que des sources de Ca et Mg pouvant participer à la nutrition des arbres... La confrontation de différentes approches et la multiplication d'études dans des contextes similaires ou différents, est aujourd'hui nécessaire pour avancer dans la compréhension globale des cycles de Ca et Mg.

Depuis quelques années, une étude multi-approches est menée sur deux sites expérimentaux (Clermont en Argonne et Azerailles, Est de la France), en suivant cette philosophie. Les sols sont analogues sur le plan physique (sols polycycliques) et présentent tous deux des stocks de Mg mais surtout de Ca échangeable très importants en profondeur (Bedel et al., Submitted). Malgré cette richesse profonde, les horizons de surface sont pauvres en calcium et magnésium, surtout pour le site de Clermont en Argonne, qui est pourtant le plus riche en profondeur (Bedel et al., Submitted) et qui reçoit le plus de dépôts atmosphériques. La production forestière sur ces sols est pourtant élevée et très similaire entre les deux sites, mais leur fertilité vue au travers de leurs stocks échangeables de surface est très différente.

Une première approche isotopique en utilisant Sr, couplée à une modélisation simple (Bedel et al., Submitted) a permis de déterminer qu'en plus des sources altération et dépôt, une nappe souterraine, joue un rôle déterminant en participant à la recharge de la CEC des horizons profonds, qui eux mêmes participent à la nutrition des arbres, ce qui pourrait expliquer ces productions similaires. Ces premiers résultats posent également de nombreuses questions sur la dynamique des éléments dans ces profils de sol. Le Sr étant un proxy du Ca, cette étude a permis d'avancer sur la compréhension du cycle du Ca mais pas sur celui du Mg. L'objectif de la présente étude est de préciser et compléter les résultats de l'étude précédente, pour mieux appréhender les cycles de Ca et Mg, en utilisant cette fois les variations isotopiques naturelles de ces éléments *in-situ*, dans les sols, les eaux et les arbres. Les objectifs détaillés sont :

- (i) de comparer les résultats obtenus avec les isotopes du Sr et de vérifier quelles sont les sources de Ca pour le compartiment disponible des sols et les végétaux.
- (ii) identifier les similitudes et différences de cycles entre Ca et Mg
- (iii) mettre en évidence des processus intimes (spécifiques) liés à la fertilité de surface différente sur les deux sites ?

2. Matériels et méthodes

2.1. Collecte des échantillons

Deux sites expérimentaux sont situés en forêt domaniales de « Grand-Pays » à Clermont en Argonne (CA - 49 ° 06 '23 "N, 5 ° 04' 18" E) où le substrat géologique est composé de Gaize d'Argonne (Albien) et en forêt des « Hauts-Bois » à Azerailles (AZ - 48 ° 29 '19 "N, 6 ° 41' 43" E) où la géologie se compose d'un socle de Marnes du Keuper surmontées d'alluvions siliceuses quaternaires. Les sites de Clermont en Argonne et Azerailles ont respectivement une altitude de 270 m et 300 m, une température annuelle moyenne (calculée sur 30 ans) de 9.5°C et 9°C et des précipitations annuelles (calculées sur 30 ans) de 1000 et 900 mm. Les sols de ces deux sites sont des Luvisols (WRB, 2006), ou Néoluvisols polycycliques (Baize and Girard, 2008) composés d'une unité limoneuse (I) en surface, avec un pH du sol de 4.2 à Clermont en Argonne et 4.81 à Azerailles sur [0-10cm], qui repose sur une unité argileuse profonde (II) où le pH augmente et atteint 5.06 à Clermont en Argonne et 5.09 à Azerailles. Les roches mères de ces sols sont datées de l'Albien à Clermont en Argonne (Gaize d'Argonne) et du Keuper à Azerailles (Marnes). Les profils de sols se composent d'un horizon I A humifère [0-10cm], d'un horizon I E limoneux décoloré [10-30cm], d'un horizon I Bt limoneux enrichi en argiles [30-60cm], d'un horizon II Btg limoneux à argiles lourde [60-90cm] et d'un horizon II C composé d'argile lourde, structurée de couleur ocre avec des plages bleutés (Table 1). Malgré la présence d'une nappe perchée temporaire, ces sols ne sont pas des sols hydromorphes.

Le stock de Ca échangeable du sol varie avec la profondeur et diminue dans l'horizon [10-40cm] par rapport aux horizons sus et sous-jacent pour les deux sites. Pour le site de Clermont en Argonne, les teneurs en Ca échangeable sont très faibles en surface et atteignent des valeurs jusqu'à 80 fois inférieures à celles du Ca de la terre fine totale dans l'horizon [10-15cm]. Cependant, en profondeur, dans la couche [45-110 cm], les stocks de Ca total et échangeable sont très importants pour les deux sites. Les concentrations en Mg de la terre fine totale présentent une tendance similaire sur les deux sites, en augmentant avec la profondeur. Les teneurs dans le pool de Mg échangeable sont 24 fois plus faibles que celles de la terre fine totale à Clermont en Argonne sur [10-15cm] et seulement 2 fois plus faible à Azerailles pour le même horizon. Cependant, en profondeur, dans la couche [45-110 cm], les stocks de Mg sont très importants, par rapport à la surface, pour les deux sites. Dans ces sols, tant pour Ca que pour Mg, la richesse profonde contraste avec la pauvreté de surface.

Les peuplements natifs se composent de hêtre (*Fagus sylvatica*) et de chêne (*Quercus*) pour les deux sites, avec pour le site de Clermont en Argonne la présence de quelques érables. Un inventaire systématique des arbres présents (circonférence à 1,30m et hauteur), a été réalisé par échantillonnage sur des placettes d'environ 10 ares. Des échantillons de bois et d'écorce de tronc ont été prélevés par carottage à la tarière de Pressler à 1,30m. Les racines fines sont récupérées dans les refus de tamis

et lavées à l'eau ultrapure (Milli-Q). Les chutes de litières sont récoltées dans des bacs à litières (3 lots de 3 bacs de 0,5m² par site) et les feuilles de lumière, sont récoltées par tir au fusil durant l'été pour réaliser un diagnostic foliaire. Tous les échantillons végétaux sont séchés à 65°C, triés, pesés, broyés (Broyeur à anneaux SODEMI) en vue de leur analyse.

Les sols ont été prélevés en juillet 2011 à partir de trois fosses pédologiques dans des forêts matures à Clermont en Argonne et à Azerailles. Les prélèvements sont faits tous les 5cm sur 20cm, puis tous les 10cm jusqu'à 60cm. Les sols sont tamisés à 2mm, puis séchés à l'air avant d'être broyés en partie en utilisant un broyeur à anneaux SODEMI.

Les apports atmosphériques (2 collecteurs) et pluviollessivats (3 collecteurs) sont récoltés mensuellement pour chaque site.

2.2. Préparation des échantillons

Les attaques acides et les purifications chimiques nécessaire à la mesure isotopique sont réalisées en salle blanche, sous hotte à flux laminaire en utilisant les réactifs les plus purs (Suprapur®), des acides bi-distillés (distillateur DST-1000 Savillex®), de l'eau ultra-pure Milli-Q (Millipore) et des vials uniquement en Téflon® (Savillex).

2.2.1. Prétraitement des échantillons

Les échantillons liquides (bulk deposition et pluviollessivats) sont filtrés (nylon Millipore, 0.45µm), évaporés à sec dans des Savillex avant d'être repris dans 2ml 14M HNO₃ pour les analyses élémentaires (ICP-OES) et isotopiques.

Le sol tamisé à 2 mm est broyé finement puis digéré par une attaque avec 1 mL HF bi-distillé et 6mL HNO₃ bi-distillé dans des vials en Téflon® (Savillex®) et introduits dans un bloc de minéralisation à 130°C pour 24h minimum. La solution est évaporée à sec et le résidu est repris dans 7M HCl bi-distillé et les analyses sur ICP-OES effectuées avant isotopie.

L'extraction de la fraction échangeable des sols est réalisée par déplacement par un sel, ici l'acétate d'ammonium (NH₄OAc Fractopur®, Merck, 1 M, pH7). Aux échantillons de sols tamisés (4g de terre fine <2 mm) sont ajoutés 40 mL de NH₄OAc 1 M, pH7. L'ensemble est agité une première fois pendant 24h, puis centrifugé (1500 tr/min – 15 min, le surnageant est conservé) avant une deuxième extraction d'1h, une nouvelle centrifugation (1500 tr/min – 15min, le surnageant est conservé). Les deux surnageants collectés après centrifugation sont filtrés (0.45 µm, Nylon, Millipore®) puis évaporés à sec. Les résidus sont dissous dans 14 M HNO₃

bi-distillé pour stockage. Une aliquote est diluée avant analyse élémentaire à l'ICP-OES avant isotopie.

Les échantillons de végétaux : feuilles, litières et racines fines sont séchés à 65°C et broyés en utilisant un broyeur centrifuge (Sodemi) disposant d'un bol en matériau inerte (carbure de tungstène). Une aliquote de 200 mg de poudre est dissoute dans 6 mL HNO₃ bi-distillé dans des vials en Téflon® (Savillex®) introduits dans un bloc de minéralisation et chauffés à 130°C pour 24h. A froid, sont ajoutés 2 mL de H₂O₂ (Suprapur®, Merck), dès la réaction d'effervescence terminée les vials sont remis dans le bloc pour 2h. Enfin la solution est évaporée à sec et le résidu repris dans 14M HNO₃ bi-distillé pour être stocké.

2.2.2. Approche conventionnelle

Suite aux analyses élémentaires effectuées, les stocks et flux de ses écosystèmes (présentés en figure 1) ont été déterminés lors d'une étude antérieure, dans laquelle les détails sont présentés (Bedel et al., Submitted).

2.2.3. Séparation du calcium, purification et analyses des isotopes du calcium

Une aliquote de minéralisât ou de solution contenant 10-100 µg de Ca est prélevée puis évaporée après ajout d'un double Spike ⁴²Ca - ⁴³Ca (⁴²Ca = 57.28952 nM.g⁻¹ et ⁴³Ca = 11.90956 nM.g⁻¹) dans des proportions (⁴²Ca)_{spike}/⁽⁴²Ca)_{ech}=90:10. Le Calcium est ensuite séparé des autres éléments de la matrice par un double passage sur résine cationique (Ag® 50W-X8, 200-400 mesh) suivant la méthode décrite par (Caro et al., 2010). Le rendement moyen de la procédure est >90% et le blanc de 50 ng. Calcium isotope analyses were performed by thermal-ionisation mass spectrometry (Triton plus – Thermo, CRPG Nancy), using the multidynamic routine described in Caro et al (2010). Results were corrected for instrumental mass fractionation and the added ^{42,43}Ca spike using a conventional iterative method (e.g.(HEUSER et al., 2002)), assuming an exponential mass fractionation law. The resulting calcium isotopic ratios are reported using the delta notation relative to the NIST SRM915a

standard, $\delta^{44}\text{Ca} (\text{‰}) = \left(\frac{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{sample}}}{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{standard}}} - 1 \right) 10^3$

par soucis d'homogénéité, les valeurs initialement présentées dans la littérature avec des $\delta^{44}\text{Ca}$ rapportés à l'eau de mer ont été rapportées au NIST SRM 915a.

The reproducibility of $\delta^{44}\text{Ca}$ analyses was estimated for each analytical session based on repeated (N=25-20) measurements of the NIST SMR 915a standard and gave 2SE=0.11.

2.2.3. Séparation du magnésium et analyses des isotopes du magnésium

Une aliquote de minéralisât ou de solution d'échantillon contenant environ 50 µg de Mg est évaporée à sec sur plaque chauffante dans des vials en Téflon® (Savillex®). Le résidu repris en solution sera passé sur différentes colonnes chromatographiques

afin de séparer et purifier le Mg. La procédure utilisée est celle décrite par Bolou-Bi et al. (2009).

Les solutions purifiées obtenues sont évaporées à sec et le résidu est repris dans 0.05 M HNO₃ pour le passage sur MC-ICP-MS (Nu instrument – ENS Lyon). La technique de mesure est celle du standard bracketing avec une solution standard (DSM3) pour corriger le biais instrumental (Galy et al., 2003). La mesure se compose de deux blocs de 24 cycles chacun et isotope ratios are presented as:

$\delta^{26}\text{Mg} (\text{‰}) = \left(\frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{sample}}}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 10^3$. Les valeurs et les incertitudes (2SD) du standard Cambridge-1 durant les périodes d'analyse sont $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Cambridge}} = -2.61\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$. D'autre part, l'eau de mer étant un excellent geostandard elle permet de valider les séparations car la valeur de $\delta^{26}\text{Mg}$ homogène partout dans le monde, et toujours proche de $-0.83 \pm 0.11\text{‰}$ (Ling et al., 2011)].

3. Résultats

3.1. Teneurs en Ca et Mg dans les compartiments sol-plante

Dans l'arbre des différences de concentrations sont visibles, avec un enrichissement en Ca dans les feuilles par rapport aux racines fines. A Clermont en Argonne, la concentration en Ca dans les feuilles est identique à celle des litières contrairement à Azerailles où la concentration en Ca des feuilles est inférieure à celle des litières (Table 2).

Les concentrations des racines fines ne montrent qu'une faible différence de concentrations entre les sites et sont moins concentrées que les feuilles. A Clermont en Argonne les feuilles sont beaucoup moins concentrées en Mg qu'à Azerailles. Pour les deux sites, la concentration des litières est proche et elle est plus faible que celle des feuilles (Table 2).

3.2. Variations des $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les écosystèmes étudiés

Sur le site Clermont en Argonne (Fig.2A), les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ des échantillons de pluie ne présentent pas, dans la limite des incertitudes de mesure, de différences significatives au cours de l'année. Par contre, sur le site d'Azerailles (Fig.2B), les pluies sont légèrement enrichies en ^{44}Ca en été par rapport à l'hiver. Les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ des pluies d'hiver à Azerailles sont inférieures à celles du site de Clermont en Argonne. Pour chaque site, les pluviollessivats ne présentent pas de différences par rapport à la pluie.

Sur les deux sites, à profondeur identique, les $\delta^{44}\text{Ca}$ sur le Ca total de la terre fine (sol <2 mm) sont proches. Ils augmentent progressivement avec la profondeur dans les horizons limoneux, entre 0 et 40 cm (Table 2).

Dans les sols des deux sites, l'évolution du $\delta^{44}\text{Ca}$ de la fraction échangeable avec la profondeur suit celle de la terre fine totale jusqu'à 50 cm, mais la fraction

échangeable est enrichie en ^{44}Ca par rapport à celle-ci (Fig.2). A Clermont en Argonne, les variations entre cette fraction échangeable et la terre fine totale $\Delta_{\text{soil-exch}}$ restent globalement constantes autour de -0.5‰ ; alors qu'à Azerailles, elles varient en fonction des horizons considérés, ($\Delta_{\text{soil-exch.}}$, de -0.35 , -0.77 et -0.6‰ respectivement pour les horizons [0-5 cm], [10-15 cm] et [30-40 cm] - Table 3). Cependant, la fraction échangeable varie fortement avec la profondeur. En effet, en profondeur (profondeur de 180 cm à CA et 160 cm à AZ) le $\delta^{44}\text{Ca}$ est très différent de celui mesuré aux environ de 50 cm de profondeur pour chaque site. Ces fractions échangeables profondes sont très enrichies en ^{40}Ca .

Les racines fines (<1 mm), ont des valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ très négatives, elles sont appauvries en isotope ^{44}Ca par rapport à cette fraction échangeable (Fig.2). Cependant l'évolution avec la profondeur est différente entre les deux sites. A Clermont en Argonne, les $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines fines montrent un appauvrissement important en ^{44}Ca dans l'horizon [30-50 cm] par rapport au compartiment échangeable avec des $\Delta_{\text{exch.-roots}}$ de 1.28‰ contre 0.52 et 0.74‰ pour les horizons [0-5 cm] et [10-15 cm] ; alors qu'à Azerailles, l'appauvrissement en ^{44}Ca dans le profil reste constant avec des $\Delta_{\text{exch.-roots}}$ autour de 0.7 à 0.8‰ (Table 3).

Sur les deux sites, les feuilles sont enrichies en ^{44}Ca par rapport aux racines fines mais appauvries par rapport au compartiment échangeable. Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des feuilles et des litières ne présentent pas de différences entre les deux sites.

Les eaux de nappes ont des valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ toujours supérieures ou égales à tous les autres compartiments étudiés. Elles sont ainsi systématiquement enrichies en ^{44}Ca par rapport aux végétaux, au Ca de la terre fine totale analysée (jusqu'à 40cm) et à la pluie.

3.3. Variation des $\delta^{26}\text{Mg}$ dans les deux écosystèmes étudiés

Les eaux de pluie analysées pour les deux sites (janvier 2013 pour chaque site) présentent des $\delta^{26}\text{Mg}$ proches (Fig.3 et Table 2). Les eaux de nappe analysées ont des $\delta^{26}\text{Mg}$ identiques pour les deux sites avec une valeur de $-0.62\text{‰} \pm 0.1$ (2SE).

Le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale (terre fine totale <2 mm) varient avec la profondeur de manière contraire sur les deux sites (Table 2). A Clermont en Argonne, le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale diminue entre les horizons [0-5 cm] ($\delta^{26}\text{Mg} = 0.17 \pm 0.10$) et [10-15 cm] ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.11 \pm 0.10$), puis augmente pour atteindre un $\delta^{26}\text{Mg}$ de 0.30 ± 0.10 dans l'horizon [50-60 cm]. A Azerailles, le $\delta^{26}\text{Mg}$ augmente avec la profondeur, et passe de -0.27 ± 0.10 pour l'horizon [0-5cm] à 0.20 ± 0.10 pour l'horizon [50-60cm].

L'évolution de la fraction échangeable avec la profondeur se fait également à l'inverse dans les deux sols (Table 2) avec un enrichissement en ^{26}Mg dans l'horizon

[10-15 cm] à Clermont en Argonne par rapport aux horizons sus et sous jacents (Fig. 3A) ; à Azerailles un appauvrissement en ^{26}Mg est constaté dans l'horizon [10-15 cm] en comparaison des horizons sus et sous adjacents (Fig. 3B). Pour chaque site, l'évolution des $\delta^{26}\text{Mg}$ de la fraction échangeable du sol reste constante en surface et en profondeur ($\delta^{26}\text{Mg} \approx -1.0\text{‰}$ à CA et -1.5‰ à AZ) mais présente un enrichissement en ^{26}Mg autour de 40-50cm de profondeur qui est la profondeur de rupture texturale de ces sols (mis à part le point particulier observé sur l'horizon [10-15 cm] de Clermont en Argonne où le pool échangeable est quasi inexistant et très riche en isotopes légers, tout comme pour les racines fines et la terre fine totale qui ont le même $\delta^{26}\text{Mg}$). Les valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ de cette fraction échangeable restent toujours appauvries en ^{26}Mg par rapport à la terre fine totale avec un $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{soil-exch}}$ dans l'horizon [10-15cm] minimal à Clermont en Argonne ($\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{soil-exch}} = 0.01$) et maximal à Azerailles ($\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{soil-exch}} = 1.49$; Table 3).

Quel que soit le site, les $\delta^{26}\text{Mg}$ des racines fines (<1 mm), sont toujours compris entre ceux de la fraction échangeable plus pauvre en ^{26}Mg et ceux de la terre fine totale plus riche en ^{26}Mg . A noter que sur le site de Clermont en Argonne (Figure 3A and Table 2), dans l'horizon [10-15 cm], les $\delta^{26}\text{Mg}$ des racines fines sont identiques à ceux de la fraction échangeable et de la terre fine totale ($\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{exch-roots}} = 0.04$).

Sur les deux sites, les parties aériennes des arbres (feuilles et litières) sont appauvries en ^{26}Mg par rapport aux racines fines (Fig. 3 – Table 2). Sur le site de Clermont en Argonne, le fractionnement $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{root-leaves}}$ varie entre 1.34 and 1.57 et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{leaves-leaf litter}} = 0.89$ et pour Azerailles, le $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{root-leaves}}$ varie entre 1.61 and 1.75 et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{leaves-leaf litter}} = -0.13$ (Table 3).

4. Discussion

4.1. Fractionnement impliqués dans les cycles Ca et Mg

Les résultats de cette étude, obtenus *in-situ*, sur les deux sites, permettent de mettre en avant différents fractionnements. Un premier fractionnement est visible entre la signature isotopique du pool échangeable (Ca et Mg) et celle des racines fines. Les racines fines sont enrichies en ^{40}Ca et en ^{26}Mg par rapport au compartiment échangeable qui se retrouve appauvri en ces isotopes (Fig. 2 et 3 et Table 2). Un second fractionnement intervient au sein de la plante où les parties apicales se retrouvent enrichies en ^{44}Ca et ^{24}Mg par rapport aux racines, qui provient d'un transfert préférentiel du ^{44}Ca et du ^{24}Mg des racines vers les parties aériennes (Fig. 2 et 3 et Table 2).

Les isotopes des deux éléments Ca et Mg subissent des fractionnements qui vont dans des sens opposés (Table 3 et Figure 4).

Nos données, en isotopie Ca et Mg étudiés simultanément sur des échantillons prélevés in-situ conformes à ceux déjà rapportés dans la littérature où ils sont analysés le plus souvent un seul élément ou en conditions contrôlées.

Nos résultats sont accord avec les études antérieures sur les isotopes du Ca qui indiquent toutes que les plantes prélèvent préférentiellement les isotopes légers ^{40}Ca à partir d'un compartiment disponible (solution ou échangeable), ce qui entraîne une signature globale de la plante enrichie en ^{40}Ca par rapport au Ca disponible. Le pool échangeable se retrouve ainsi relativement enrichi en ^{44}Ca par le prélèvement préférentiel de ^{40}Ca par la plante et ce malgré des contextes différents. Lors de son transfert dans l'arbre le ^{40}Ca est préférentiellement utilisé comme élément de structure dans le bois, les feuilles se retrouvent donc relativement enrichies en ^{44}Ca (Wiegand, 2005). En plus du prélèvement, le recyclage biologique joue également un rôle essentiel dans la signature isotopique de Ca échangeable du sol par; le retour annuel au sol de litière appauvrie en ^{44}Ca , en comparaison du pool échangeable (Cobert et al., 2011; Platzner and Degani, 1990).

Que ce soit, par exemple, en forêt sur granite dans les Vosges (France) où la végétation est composée de 80% de spruce et 20% de beech (Cenki-Tok et al., 2009); sur de la végétation pionnière (*Leucanthemopsis alpina*) ou sur des herbacées dans une zone de retrait d'un glacier des alpes (Hindshaw et al., 2013) ; ou dans des forêts de black spruce/trembling aspen d'un écosystème forestier boréal (Saskatchewan, Canada) (Holmden and Bélanger, 2010) ou bien encore *ex-situ*, condition contrôlées sur des cultures de haricots (*Phaseolus vulgaris* L.) (Cobert et al., 2011) les fractionnements identifiés sont toujours les mêmes, quel que soit le type de culture ou le site (latitude, climat et essence étudiée).

Nos observations, en isotopie du Mg, sont en accord avec les études antérieures (Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2012; Tipper et al., 2010) et convergent pour montrer que les plantes prélèvent préférentiellement les isotopes lourds ^{26}Mg à partir d'un compartiment disponible (solution ou échangeable), ce qui entraîne une signature globale de la plante enrichie en ^{26}Mg par rapport au Ca disponible. Le pool échangeable se retrouve ainsi relativement enrichi en ^{24}Mg par le prélèvement préférentiel de ^{26}Mg par la plante ; de plus Bolou-Bi et al. (2010) suggèrent que l'appauvrissement en ^{26}Mg de la solution nutritive serait, au moins en partie, dû à l'adsorption préférentielle de ^{26}Mg à la surface des racines en vue de son adsorption. Ces fractionnements observés sont pour le Mg aussi les mêmes quel sur soit le milieu étudiés, que ce soit in-situ à Santa Cruz, (California) où la végétation est composée de non-native annual grasses and a low abundance of perennial forbes, ou in-situ en forêt dans les montagnes des Vosges (France) composée de Norway spruce (Bolou-Bi et al., 2012) ; ou encore en conditions contrôlées de culture hydroponique de wheat (Black et al., 2006) ou de rye grass and clover (Bolou-Bi et al., 2010)

Bien que les études antérieures soient réalisées en conditions très différentes : avec des sols et des essences différentes, *ex-situ* ou *in-situ*, les sens de

fractionnements isotopiques observés, pour Ca et Mg, sont toujours les mêmes ce qui démontre la puissance de ces outils.

4.2. Origine d'une variation d'amplitude du fractionnement Ca et Mg

4.2.1 Dans les sols

Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines fines, présentent deux différences notables entre les sites. En effet, en surface à Clermont en Argonne les racines sont légèrement enrichies en ^{44}Ca par rapport à celles d'Azerailles à la même profondeur. Dans l'horizon profond à Clermont en Argonne les $\delta^{44}\text{Ca}$ des racines sont très appauvris en ^{44}Ca . L'amplitude des fractionnements échangeable-racines varie avec les sites et semble donc diminuer lorsque la disponibilité en Ca diminue. En effet, à Azerailles, en conditions peu limitantes vis-à-vis du calcium disponible, les sites d'adsorption à la surface des racines occasionnent un fractionnement des isotopes du calcium (en faveur des isotopes légers) constant dans tout le profil de sol. A Clermont en Argonne, où les conditions sont plus limitantes en surface, les racines s'enrichissent relativement en ^{44}Ca . Nos résultats sont en accord avec Schmitt et al. (2013) qui précisent qu'en culture, sur milieu limitant en Ca, les racines de haricots (*Phaseolus vulgaris L.*) sont enrichies en ^{44}Ca par rapport à des contions non limitantes.

Le compartiment échangeable du sol est très différent d'un site à l'autre avec des $\delta^{26}\text{Mg}$ plus négatifs à Azerailles qu'à Clermont en Argonne malgré des $\delta^{26}\text{Mg}$ identiques pour la terre fine totale et les apports atmosphériques. Les racines qui prélèvent dans ce compartiment se retrouvent aussi impactées par cette différence entre les sites, étant plus appauvries en ^{26}Mg à Azerailles qu'à Clermont en Argonne. A Clermont en Argonne, la signature du pool échangeable de surface [0-5 cm] est proche de celle de l'horizon [40-50 cm], nous supposons que l'horizon [40-50 cm] est alimenté par l'horizon de surface [0-5 cm], par lixiviation où il est peu retenu. L'horizon intermédiaire [10-15 cm] est un horizon particulier, où le pool de Mg échangeable est appauvri en ^{26}Mg par rapport aux deux autres horizons. Cet horizon est décoloré, lessivé, appauvri en fer, en matières organiques et en argiles (riches en ^{26}Mg (Brenot et al., 2008; Teng et al., 2010; Tipper et al., 2006; Tipper et al., 2012)). Ce lessivage des argiles peut expliquer cette faible valeur de $\delta^{26}\text{Mg}$ du pool échangeable dans cet horizon [10-15 cm]. Le $\delta^{26}\text{Mg}$ ne présente curieusement aucune différence entre la terre fine totale, le pool échangeable et les racines fines, ce qui suggère qu'il n'y a pas de fractionnement dans cet horizon appauvri et que le Mg des racines fines à la même composition isotopique que le Mg échangeable et celui de la terre fine totale.

L'amplitude des fractionnements isotopiques observés entre les racines et les feuilles et également entre le pool échangeable et les racines en surface (0-5 cm et 10-15 cm) pour le Mg est plus grande pour le site d'Azerailles que pour celui de Clermont en

Argonne (Table 3), ce qui pourrait également indiquer que l'amplitude du fractionnement augmente avec la richesse en Mg échangeable du sol, contrairement à ce qu'observent Bolou-bi et al. (2010) en conditions contrôlées de culture de ray-grass (*Lolium multiflorum*) et trèfle (*Trifolium repens*). Pour l'horizon [10-15cm] à Clermont en Argonne, très pauvre en Mg échangeable, car lixivié, aucun fractionnement n'est visible entre la terre fine totale et le sol échangeable et entre le sol échangeable et la racine fine. Le $\delta^{26}\text{Mg}$ serait d'autant plus homogène que le pool échangeable est limitant.

La richesse en Ca et Mg échangeable d'un sol forestier impacte le fonctionnement global de l'écosystème. En effet, l'amplitude des différents fractionnements des isotopes du Ca et du Mg par les processus bio-physico chimiques semble augmenter en même temps que la richesse en Ca et Mg disponible.

4.2.2 Dans les feuilles

Sur les deux sites, les concentrations dans les feuilles sont toujours inférieures ou égales à celles des litières, ce qui suggère qu'il n'existe aucun processus de translocation interne du Ca au moment de la sénescence. Les différences très faibles de $\delta^{44}\text{Ca}$ entre les feuilles et les litières ne montre pas de fractionnement ni lors de l'accumulation de Ca dans les organes âgés (Azerailles) ni au moment de la chute des feuilles ($\Delta_{\text{leaves-leaf litter}}$ between -0.02 and 0.05 – Table 3). A Clermont en Argonne, la concentration en Ca dans les feuilles semble stable, de leur développement maximum à la sénescence, puisque nous n'observons pas de différence entre la concentration des feuilles prélevées en août sur l'arbre, et celle des litières tombées au sol en novembre. A Azerailles, la concentration est plus élevée dans les litières que dans les feuilles, indiquant que la concentration en Ca augmente donc tout au long de la vie de la feuille. Cette tendance est connue, le Ca s'accumulant dans les organes âgés (Mengel and Kirkby, 2001). Cette différence de dynamique d'accumulation du Ca sur les deux sites n'induit cependant aucune différence isotopique. Ceci suggère un fractionnement constant dans les feuilles et/ou des contributions des sources constantes à Azerailles entre Août et Novembre.

La concentration en Ca des feuilles semble proportionnelle à la richesse en Ca disponible. Le prélèvement du calcium étant passif, l'arbre l'accumulerait dans ses feuilles jusqu'à atteindre un seuil de toxicité (variant en fonction des espèces). Pour les deux sites, la concentration en Mg des litières est plus faible que celle des feuilles, ce qui démontre l'existence d'une perte de Mg à la sénescence des feuilles. A Azerailles, sur le site le plus riche en Mg disponible, les feuilles sont plus concentrées en Mg qu'à Clermont en Argonne ce qui suggère que la richesse en Mg disponible conditionne la concentration des feuilles (le Mg serait pour partie absorbé passivement par les racines, qui en feraient si la disponibilité le permet, une certaine consommation de luxe). Pour le site d'Azerailles, cette perte de Mg doit donc se

faire soit par lixiviation des éléments sous forme ionique (donc sans fractionnement) lors de la sénescence, quand les parois cellulaires deviennent perméables, soit par translocation sous forme non complexée. Cette hypothèse est en accord avec les données acquises sur les flux dans les pluviollessivats qui sont 9 fois plus importants que la pluie hors couvert en novembre alors qu'ils sont seulement 5 fois plus importants en août (Bedel et al., Submitted). Alors que pour Clermont en Argonne, un troisième fractionnement lié à la translocation préférentielle de ^{26}Mg des feuilles avant la chute vers les organes pérennes de l'arbre semble se produire (Δ Green Leaves - Leaf litter tableau 3). Ce phénomène a rarement été quantifié en isotopie ; il a néanmoins été décrit par Bolou-Bi et al. (2012) sur des aiguilles jeunes et âgées d'épicéas sur sol pauvre. Le Mg est facilement transloqué des tissus âgés vers les tissus jeunes, et ceci d'autant plus que le milieu est pauvre en Mg ; cette translocation pourrait se faire au profit du ^{26}Mg mobilisé sous forme de complexes organiques (Bolou-Bi, 2009; Bolou-Bi et al., 2012) et aurait lieu à travers le phloème à partir des feuilles vers les racines et les autres organes (Augusto et al., 2011; Black et al., 2006; Proe et al., 2000; Weatherall et al., 2006).

Le recyclage biologique avec la récréation, la chute et minéralisation des feuilles, influence le pool échangeable. Pour le site de Clermont en Argonne, le pool échangeable de l'horizon de surface [0-5cm] a un $\delta^{26}\text{Mg}$ appauvri en ^{26}Mg par les flux riches en ^{24}Mg issus en partie de la minéralisation des litières. Cependant, l'amplitude du $\Delta_{\text{leaf litter-exch.soil}}$ (-1.71) laisse supposer l'existence d'un fractionnement lors de la fixation du Mg sur l'échangeur organique au profit de l'isotope lourd ^{26}Mg , entraînant la perte par drainage du ^{24}Mg . Ce type de fractionnement sur l'échangeur organique serait le même que celui observé lors de l'adsorption de Mg en solution à la surface des racines mortes et sèches (autre échangeur organique), ce qui caractériserait un phénomène purement physico-chimique (Bolou-Bi et al., 2010). Pour le site d'Azerailles, les pools de Mg des horizons superficiels [0-5cm] et [10-15cm] sont appauvris en ^{26}Mg par les flux riches en ^{24}Mg provenant des apports atmosphériques et de la minéralisation des litières par rapport aux horizons profonds. L'amplitude du $\Delta_{\text{leaf litter-exch.soil}}$ ($\Delta_{\text{leaf litter-exch.soil}}$ -0.88 à Azerailles) est plus faible que pour Clermont en Argonne (-1.71), malgré que les essences forestières soient quasiment les mêmes sur les deux sites, ce qui suggère que l'amplitude du fractionnement lors de l'adsorption sur l'échangeur organique serait plus forte sur un sol pauvre où la partie active du prélèvement serait proportionnellement plus forte.

4.3. Traçage de sources : actuellement encore des limites mais un fort potentiel

La mesure des signatures isotopiques de chaque source du système peut-elle permettre de déterminer els contribution de chacune au pool échangeable ?

4.3.1. Cas du Ca

Les $\delta^{44}\text{Ca}$ mesurés dans les échantillons de pluie et de pluviollessivats ne montrent pas de fluctuations saisonnières et ne diffèrent pas entre les deux sites étudiés. Les valeurs sont cohérentes avec celles présentées dans la review de Fantle et al. (2014) où les $\delta^{44}\text{Ca}$ de la pluie sont généralement compris entre 0.25 et 1‰ avec une valeur moyenne à 0.72‰.

Pour les deux sites, les valeurs mesurées de $\delta^{44}\text{Ca}$ sur la terre fine totale sont comprises entre 0.15‰ et 0.45‰ et d'après Fantle et al. (2014) les sols ayant des $\delta^{44}\text{Ca}$ compris entre 0 et 0.5 ‰ auraient une signature proche de celle des carbonates ($\delta^{44}\text{Ca}$ des carbonates 0.60‰). Ce qui n'est pas incohérent sur des sols développés sur roches sédimentaires comme la marne (Azerailles) et/ou les limons des plateaux (Clermont en Argonne). Cependant ces matériaux parentaux ont été altérés et sont déjà décarbonatés dans les deux premiers mètres du profil de sol ; il pourrait néanmoins subsister un vestige de signature issue des carbonates sur l'échangeur, en faisant l'hypothèse que le Ca ait pu se maintenir sur cet échangeur au cours du temps. Cependant, la terre fine totale de surface [0-40 cm] est appauvrie en ^{44}Ca par rapport au $\delta^{44}\text{Ca}$ d'une roche silicatée saine (0.61 à 1.13‰ (Schmitt et al., 2012) avec une valeur moyenne à 0.60‰ (Fantle and Tipper, 2014)). Ceci pourrait s'expliquer par (i) la disparition d'une partie des minéraux facilement altérables, certains ayant des $\delta^{44}\text{Ca}$ corrigés assez élevés, comme la biotite à 0.36‰ ou la chlorite à 0.61‰ (Ryu et al., 2011) ; (ii) la conservation de feldspaths riches en ^{40}Ca (venant de la désintégration du ^{40}K initialement présent dans le minéral) qui ont un $\delta^{44}\text{Ca}$ corrigé de -7.74‰ (Ryu et al., 2011)). La minéralogie faite sur les sites (Bedel et al., Submitted) atteste la présence de ces minéraux dans les sols des deux sites et conforte ces hypothèses.

Une étude récente a montré qu'une nappe profonde soutiendrait indirectement la nutrition en Sr des arbres par recharge de la CEC profonde (Bedel et al., Submitted). Cette nappe apporte une eau très enrichie en ^{44}Ca par rapport aux autres compartiments de l'écosystème et possède des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativement radiogénique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7111$ à Clermont en Argonne et 0.7134 à Azerailles) qui contredisent une origine uniquement carbonatée de la nappe et suggèrent un mélange avec une eau de milieu silicaté. Les isotopes du Ca, ne permettent pas dans ce cas précis de distinguer clairement les deux sources (carbonatée vs. silicatée), car d'après Ryu et al. (2011), les $\delta^{44}\text{Ca}$ des lixiviats acides de carbonates et de silicates sont peu différents, avec des valeurs corrigées respectivement, de 0.62 et 0.50. Les $\delta^{44}\text{Ca}$ des nappes souterraines prélevée à 2 mètres sur nos sites (entre 1 et 1.5‰) sont mêmes proches de celle d'une eau souterraine issue d'un granite ($\delta^{44}\text{Ca}$ corrigés de 1.08 et 1.19‰) (Holmden and Bélanger, 2010). Ceci montre une certaine limite dans l'utilisation des isotopes du Ca comme traceurs de sources quand les différences de signature sont faibles et lorsque les fractionnements peuvent être élevés.

Dans les sols qui contiennent des minéraux argileux, un flux supplémentaire de ^{40}Ca pourrait exister et proviendrait de la désorption du Ca (Cenki-Tok et al., 2009);

Ockert et al., 2013; Schmitt et al., 2012; Stille et al., 2012). Le pool échangeable profond (profondeur > 160cm), qui est appauvri en ^{44}Ca ($\delta^{44}\text{Ca}$ -0.325‰ à Clermont en Argonne et 0.544‰ à Azerailles) en comparaison des horizons supérieurs, pourrait résulter d'un mélange entre le Ca de la nappe ($\delta^{44}\text{Ca}$ 0.96 et 1.25‰ à Clermont en Argonne et 1.27‰ à Azerailles) et le Ca issu de ce flux « échange » des minéraux argileux du sol profond, les pourcentages d'argiles étant respectivement de 32.3 et 53.9, pour CA et AZ (Table 1).

La figure 5, permet de visualiser la relation qui existe entre les compositions isotopiques en Ca et Sr, celle de chaque compartiment étant bien spécifique. Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du pool échangeable du sol sur les deux sites se trouvent être un mélange de trois pôles : dépôts atmosphériques, altération des minéraux du sol, et nappe souterraine. Ceux ci correspondent aux trois sources de Sr mises en évidence par la modélisation des résultats $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Bedel et al., Submitted). L'absence de données suffisante sur les fractionnements rend impossible l'interprétation d'un tel diagramme de mélange en l'état actuel des connaissances en terme de contributions de source au pool échangeable.

Nos résultats tentent de démontrer l'intérêt des isotopes du Ca pour tracer des sources bien que sur nos sites, les limites de ce système à tracer des sources sont atteintes par le manque d'étude précise visant à identifier et quantifier tous les fractionnement (par exemple des fractionnements au moment de la dégradation de litières, ou de la fixation sur des échangeurs organiques ou argileux, ou encore une altération préférentielle des minéraux).

4.3.2. Cas du Mg

Les $\delta^{26}\text{Mg}$ des pluies ont des valeurs de $-0.85 \pm 0.1\text{‰}$ et $-1.05 \pm 0.1\text{‰}$ respectivement pour Clermont en Argonne et Azerailles, ce qui est cohérent avec les données antérieures qui s'échelonnent de -0.51 à -1.59‰ (Bolou-Bi et al., 2012; Tipper et al., 2010; Tipper et al., 2012).

Le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la terre fine totale des sols des deux sites est plus élevé que celui des carbonates et très proche de celui mesuré sur des roches silicatées ($\delta^{26}\text{Mg}$ bulk entre -0.5 et +0.1 (Bolou-Bi et al., 2012; Tipper et al., 2010; Wimpenny et al., 2014)) ce qui suggère une origine silicatée du Mg total contenu ces sols. Cette origine est également suggérée par les $\delta^{44}\text{Ca}$ et les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la terre fine totale (Bedel et al., Submitted).

Les échantillons de pluie analysés sur les deux sites ont des $\delta^{26}\text{Mg}$ proches de ceux du pool échangeable de surface, ce qui montre une influence des apports atmosphériques sur l'horizon le plus superficiel du sol, à l'instar de ce qui a été observé pour Ca. Le compartiment échangeable est cependant la résultante du mélange de différentes sources (dépôts atmosphériques et altération) auquel s'ajoute

le fractionnement lors de l'adsorption préférentielle de ^{26}Mg par la racine (Bolou-Bi et al., 2012) et un effet recyclage (Opfergelt et al., 2014). Mais également peut être d'autres fractionnements non renseignés à ce jour comme une altération préférentielle de certains minéraux par exemple. D'où la difficulté à trancher, quant à la contribution de ces sources et processus, au renouvellement du Mg disponible des horizons de surface de ces sols.

En profondeur, la contribution des dépôts atmosphériques et du recyclage biologique doit être inférieure à celle observée en surface. L'altération y est plus faible qu'en surface car les températures sont plus stables et le pH est légèrement plus élevé. Ces sources peuvent donc difficilement être à l'origine du Mg échangeable à cette profondeur (qui représente 10 % du pool total, soit $4.5 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ à Clermont en Argonne et 7%, soit $3.0 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ à Azerailles – Fig. 1). Si l'on considère que cette nappe qui enrichi la CEC des horizons profonds en Sr échangeable, donc par analogie également en Ca, elle le pourrait également pour le Mg. En effet, cette nappe contient du Mg (1 à 2 ppm) et l'adsorption de ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sur l'échangeur argileux se fait quasiment sans préférence (Fletcher et al., 1984; Huang, 2000) cependant les différences de signatures isotopiques observées (Table 3) peuvent être dues à l'existence d'une source riche en isotopes légers qui contribue au pool de Mg échangeable mais également à un fractionnement lors de l'adsorption du Mg sur l'échangeur argileux où les isotopes légers seraient préférentiellement fixés, contrairement aux autres fractionnements celui-ci se ferait dans le même sens que pour les isotopes du Ca.

Le Mg est quant à lui présent dans des minéraux argileux abondants mais relativement stables ; le processus de recharge par la nappe, plus rapide que le processus d'altération, pourrait alors compléter et/ou suppléer les apports par altération pour le Mg.

4.3.2. Ca vs. Mg pour tracer des sources

Chaque compartiment de l'écosystème possède un $\delta^{44}\text{Ca}$ et un $\delta^{26}\text{Mg}$ bien spécifique et très semblable pour les deux sites (Fig. 4A) ce qui renforce l'hypothèse les dynamiques propres à chaque élément sont analogues sur différents écosystèmes. Les fractionnements des isotopes du Ca entre échangeable et racines et entre racines et feuilles sont opposés à ceux observés pour le Mg. Par ailleurs, l'amplitude du fractionnement racine-feuilles des isotopes du Mg est supérieure à celle des isotopes du Ca (Fig. 4B). Ainsi, ce fractionnement lors du transfert conduit à une signature $\delta^{26}\text{Mg}$ feuille extrêmement appauvrie en ^{26}Mg bien distincte des autres sources. Ceci pourrait permettre d'estimer la contribution des retours en Mg par les litières (par rapport notamment à la source dépôts atmosphériques) au Mg échangeable des horizons de surface en déterminant précisément la signature isotopique des produits de décomposition au cours de la dégradation des litières. L'absence de différence entre $\delta^{44}\text{Ca}$ des litières et des dépôts atmosphériques ne permet pas de distinguer les contributions de ces deux sources au Ca échangeable de surface. Les isotopes du Mg sont donc de plus puissants traceurs de sources et de recyclage biologique que les

isotopes du Ca dans les écosystèmes étudiés mais ils nécessitent tous deux des études précises des fractionnements.

5. Conclusion

Les isotopes du Ca ne permettent pas directement de confirmer les résultats obtenus avec les isotopes du Sr et de vérifier que les sources de Ca pour les sols et les végétaux sont également les dépôts atmosphériques, l'altération (limitée car peu de minéraux porteurs de Ca) et la nappe souterraine. Nos travaux conduisent à la conclusion que les fractionnements (connus, supposés et non encore étudiés), des isotopes du Ca limitent leur utilisation comme traceurs de source. L'utilisation combinée des systèmes isotopiques Ca et Mg *in-situ*, encore marginale, a permis de préciser que les isotopes du Mg possèdent, comme les isotopes du Ca un potentiel pour tracer des sources (Opfergelt et al., 2014; Ryu et al., 2011), et des flux (apports atmosphériques et du recyclage biologique sur des sols aux faibles stocks de Mg échangeable) en plus de leur rôle mieux connu de traceur de processus dans le système sol-plante. Les isotopes du Mg, de par leur fractionnement au sein de la plante plus important que pour les isotopes du Ca, lui confère une plus grande puissance pour tracer les sources du pool disponible de surface. Cependant, il est nécessaire de connaître précisément tous les fractionnements existant pour permettre un traçage de source correct.

Les sens de tous les fractionnements observés dans ces deux écosystèmes sont inverses entre Ca et Mg. Le fait que l'échangeable soit un mélange de trois sources ne permet pas de conclure quant à un fractionnement dû au prélèvement préférentiel de ^{40}Ca (ou ^{26}Mg) par les racines, qui enrichirait relativement le pool échangeable en ^{44}Ca (^{24}Mg). Par contre un fractionnement du Ca échangeable important semble exister, avec la fixation préférentielle de l'isotope léger pour les deux éléments ^{40}Ca et ^{24}Mg , lors de l'adsorption sur le complexe d'échange en surface (riche en MO) et en profondeur (riche en argiles) et serait pour une fois dans le même sens pour les deux éléments. Dans la plante, le Ca (Mg) subit un fractionnement en faveur de l'isotope lourd ^{44}Ca (léger ^{24}Mg), d'autant plus important quand la disponibilité en Ca (Mg) augmente. Le $\delta^{44}\text{Ca}$ ($\delta^{26}\text{Mg}$) des feuilles reste cependant inférieur à celui du compartiment échangeable. Ce fractionnement au sein de l'arbre influence le pool disponible à la surface du sol lors de la chute et minéralisation des litières riches en ^{44}Ca (riches en ^{24}Mg).

Cette approche nous a permis de mettre en évidence un point commun entre les deux écosystèmes où une nappe souterraine joue un rôle dans la nutrition et la recharge de la CEC des horizons profonds du sol en Sr, donc probablement en Ca et pourquoi pas en Mg, mais également des différences de fonctionnement liées au niveau de fertilité dans l'horizon de surface : (i) les concentrations en Ca et Mg dans les feuilles diminuent quand le pool échangeable est limité (Clermont en Argonne) ; (ii) les différences isotopiques en $\delta^{26}\text{Mg}$ suggèrent que sur le sol le moins riche (Clermont en Argonne), une translocation du Mg se fait au profit de l'isotope lourd

^{26}Mg , ce qui représente une stratégie d'adaptation des arbres à une limite de disponibilité en Mg (iii) l'amplitude des fractionnements observés entre le pool échangeable et les racines fines ou entre les racines fines et les parties aériennes augmente en même temps que la disponibilité de Ca et Mg des sols.

Pour comprendre un écosystème il est nécessaire de réaliser une approche conventionnelle par l'étude des stocks et flux d'éléments, qui cependant ne permet pas de mettre en évidence ni les sources du système ni des processus biologiques particuliers. En l'état actuel des connaissances l'approche par les isotopes du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) est un outil puissant pour tracer des sources grâce à l'absence de fractionnement par le cycle biologique. La mesure des $\delta^{44}\text{Ca}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ permet aujourd'hui de tracer des processus est de mettre en évidence certaines particularités liées à un site par exemple, mais pas encore de tracer des sources c'est pourquoi ces approches sont fortement complémentaires.

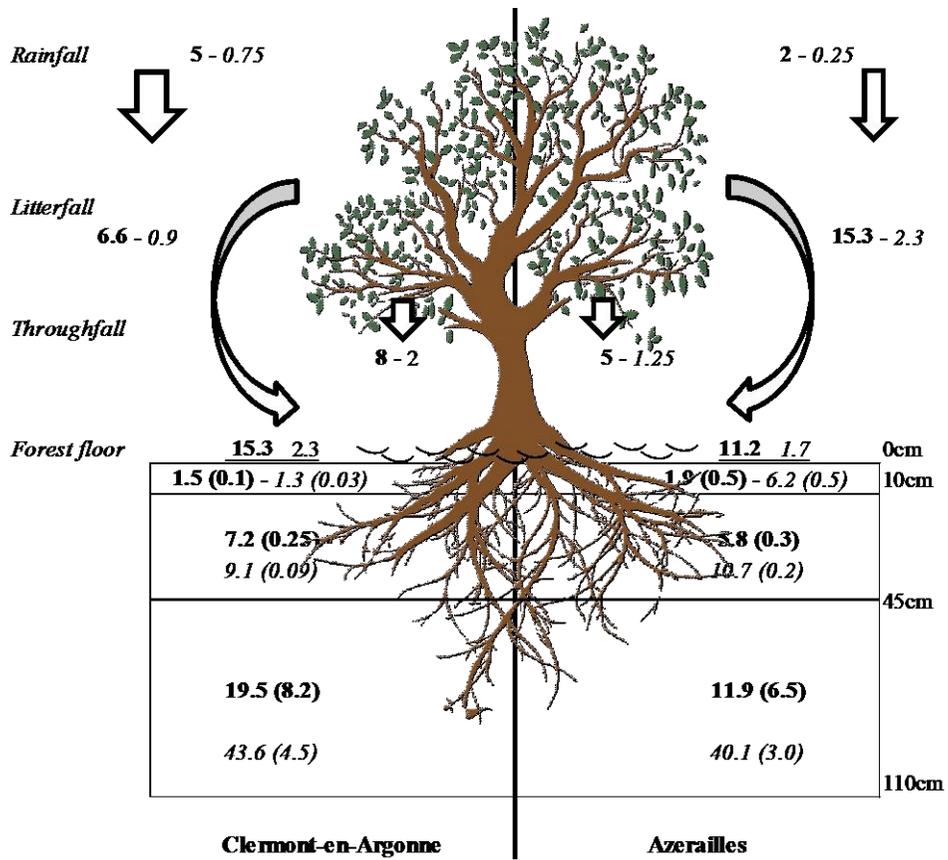


Figure 1. Stocks et flux sur les deux écosystèmes étudiés. Clermont-en-Argonne à gauche et Azerailles à droite. In soils : **Ca-Stocks** and **Mg-Stocks** (exchangeable **Ca-Stocks** and **Mg-Stocks**) expressed in $t \cdot ha^{-1}$. **Ca-Fluxes** and **Mg-Fluxes** in rainfall, throughfall and litterfall expressed in $kg \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$. Forest floor **Ca-stocks** and **Mg-stocks** expressed in $kg \cdot ha^{-1}$.

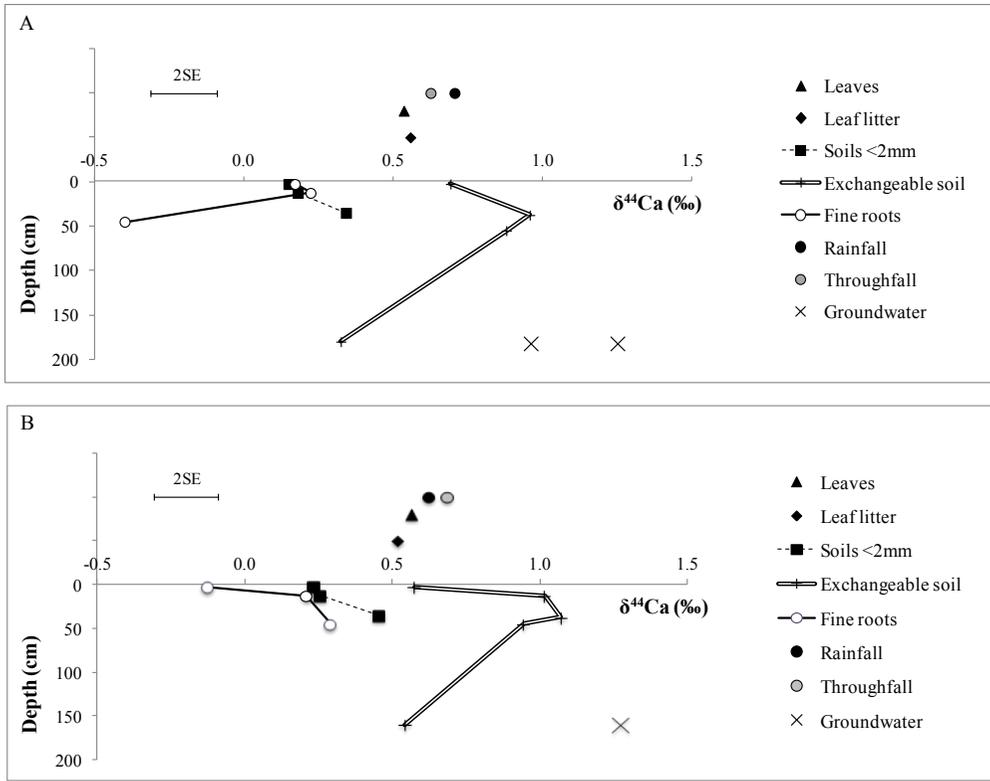


Figure 2 : Variations des $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les racines fines (<1mm), les sols (<2mm), la fraction échangeable du sol, les feuilles, les litières, la pluie et les eaux souterraines. A : Clermont-en-Argonne et B : Azerailles

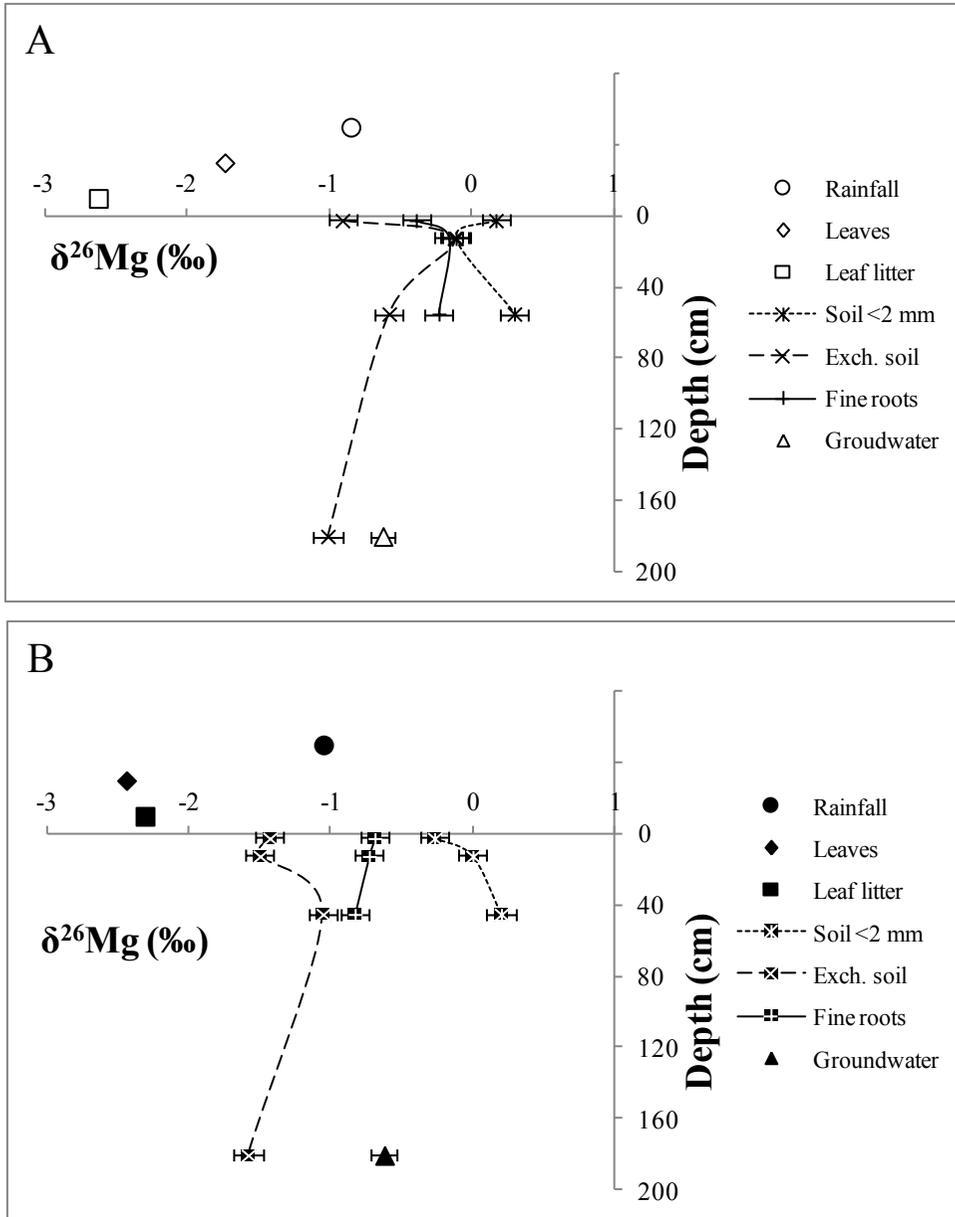


Figure 3 : Variations des $\delta^{26}\text{Mg}$ dans différents compartiments de l'écosystème : précipitations, feuilles, litières, racines fines, sol échangeable et sol sur la terre fine totale. A : Clermont-en-Argonne ; B : Azerrailles.

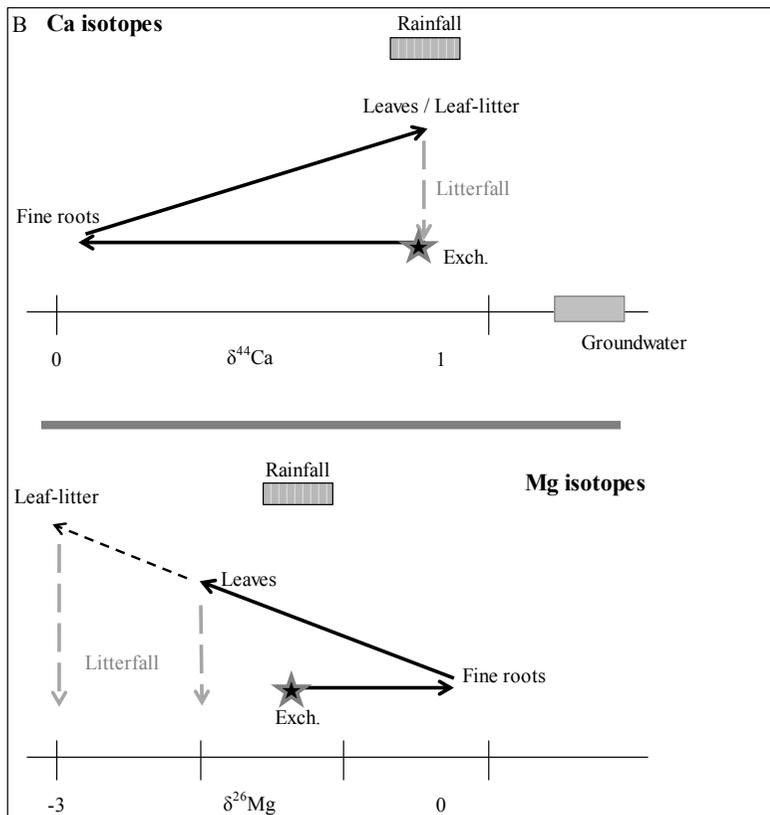
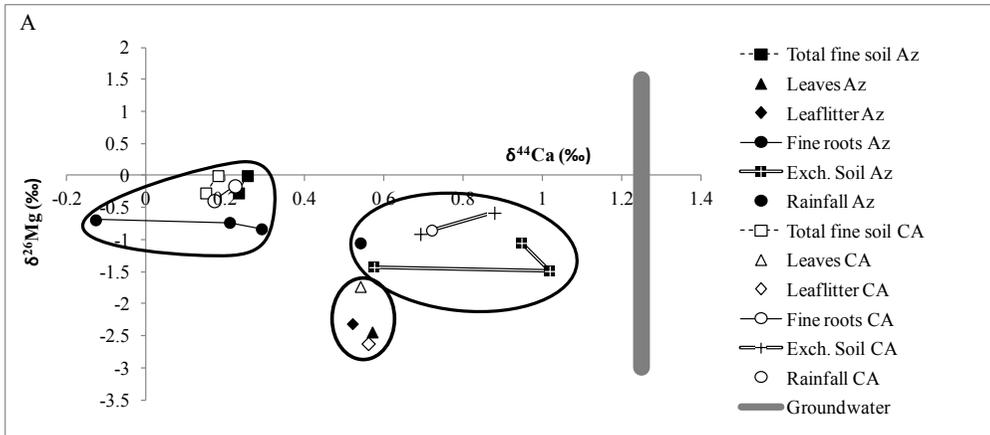


Figure 4 : A - Relations entre les $\delta^{44}\text{Ca}$ et les $\delta^{26}\text{Mg}$ des différents compartiments de l'écosystème à Clermont-en-Argonne (CA) et Azerailles (Az). B- Représentation schématique des fractionnements, sens et intensité pour les isotopes Ca et Mg ; des signatures isotopiques des sources pluie, altération et nappe souterraine pour CA et AZ afin de comprendre la composition du pool échangeable de surface

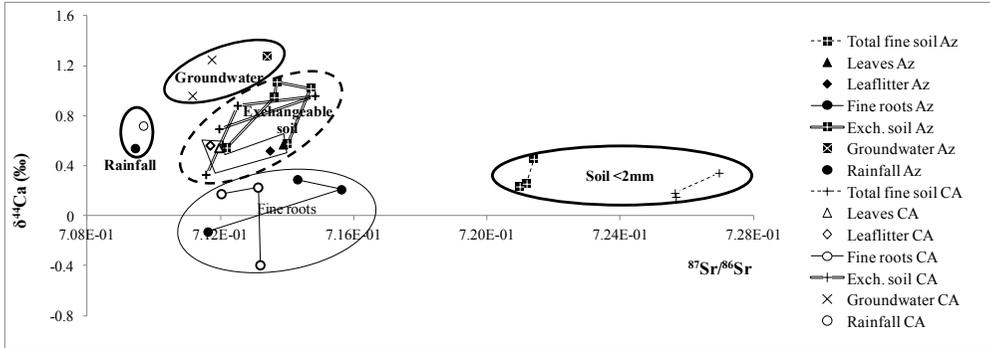


Figure 5 : Relations entre les signatures isotopiques Sr et Ca sur les deux sites Clermont-en-Argonne (blanc) et Azerailles (noir) entre les différents compartiments de l'écosystème. Apport des trois sources (cercles gras) au le pool échangeable (cercles pointillés) et à l'arbre (cercle en trait fin)

Table 1. Clermont-en-Argonne and Azerailles soil granulometry, mineralogy, cation exchange capacity (CEC), and total carbon and nitrogen contents. In the table, "x" means that the mineral is present.

Clermont-en-Argonne														
Depth (cm)	Horizon	CEC cmol _c .kg ⁻¹	Organic C (g.kg ⁻¹)	Organic N (g.kg ⁻¹)	Particle size (%)				Mineralogy					
					Clay	Fine silt	Coarse silt	Fine sand	Coarse sand	Quartz Muscovite	Anorthite	Smectite	Kaolinite Illite Vermiculite	
0 - 10	A	31.0	26.1	1.4	12.8	35.7	36.5	14.0	1.0		x			x
10 - 25	E	23.0	9.6	0.5	12.8	35.7	36.2	14.1	1.2		x			x
25 - 45	B	25.5	7.1	0.6	18.4	33.7	33.4	12.9	1.6		x		x	x
45 - >100	C	43.4	27.8	1.3	32.3	28.5	26.1	11.6	1.5		x		x	x
Azerailles														
Depth (cm)	Horizon	CEC cmol _c .kg ⁻¹	Organic C (g.kg ⁻¹)	Organic N (g.kg ⁻¹)	Particle size (%)				Mineralogy					
					Clay	Fine silt	Coarse silt	Fine sand	Coarse sand	Quartz Muscovite	Calcite	Orthose	Kaolinite Illite Chlorite	
0 - 10	A	24.0	26.7	1.8	22.1	35.5	20.1	5.8	16.5		x			x
10 - 25	E	22.0	15.0	1.0	21.6	36.3	20.8	5.9	15.4		x			x
25 - 45	B	19.0	16.3	1.3	27.9	34.6	18.8	5.3	13.4		x		x	x
45 - >100	C	26.8	8.6	1.3	53.9	28.4	10.1	2.7	4.9		x		x	x

Table 2. Signatures isotopiques du calcium et du magnésium dans les différents compartiments, sur les sites de Clermont-en-Argonne (à gauche) et Azerailles (à droite). (Exch. = Echangeable)

Sample	Clermont-en-Argonne					Azerailles				
	Depth / Date	Ca (ppm)	$\delta^{44}\text{Ca}$ (2SD = 0,11)	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (2SD = 0,10)	Depth / Date	Ca (ppm)	$\delta^{44}\text{Ca}$ (2SD = 0,11)	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (2SD = 0,10)
Soil < 2mm	0-5cm	850.98	0.15	82.35	0.17	0-5cm	1287.27	0.23	126.75	-0.27
	10-15cm	764.18	0.18	89.55	-0.11	10-15cm	953.85	0.25	123.46	0.00
	30-40cm	584.40	0.34	146.89	N.D.	30-40cm	1076.32	0.45	154.60	N.D.
	50-60 cm	762.65	N.D.	225.68	0.30	40-50 cm	1150.68	N.D.	129.41	0.20
Exch. soil	0-5cm	135.38	0.69	24.50	-0.91	0-5cm	504.92	0.58	93.99	-1.43
	10-15cm	9.51	N.D.	3.70	-0.12	10-15cm	226.19	1.02	60.23	-1.49
	30-40cm	20.87	0.96	19.72	N.D.	30-40cm	379.69	1.07	115.15	N.D.
	50-60cm	252.24	0.88	183.98	-0.58	40-50cm	529.42	0.95	161.75	-1.05
	175-185 cm	810.96	0.33	145.00	N.D.	155-165cm	679.68	0.54	261.25	N.D.
Fine root	0-5cm	2992.02	0.17	67.33	-0.39	0-5cm	3404.26	-0.13	63.03	-0.69
	10-15cm	1419.10	0.22	42.62	N.D.	10-15cm	1626.23	0.21	58.82	-0.73
	20-30cm	1431.41	N.D.	45.69	-0.16	30-40cm	2382.53	0.29	70.82	N.D.
	40-50cm	1620.92	-0.4	77.18	N.D.	40-50 cm	2808.99	N.D.	63.65	-0.83
	50-60 cm	1719.79	N.D.	79.68	-0.23					
Leaves	-	6195.97	0.56	97.98	-1.73	-	5947.78	0.52	141.20	-2.44
Leaf litter	-	6308.07	0.54	79.22	-2.62	-	7033.18	0.57	90.14	-2.31
Rainfall	jan-12	0.20	0.72	0.041	-0.85	jan-12	0.9	0.54	0.20	-1.05
	jul-12	0.97	0.65	0.08	N.D.	jul-12	0.07	0.78	0.03	N.D.
	fév-13	0.92	0.75	0.06	N.D.	fév-13	0.26	0.55	0.11	N.D.
Thoughtfall	jul-12	2.98	0.76	0.51	N.D.	jul-12	2.13	0.72	0.43	N.D.
	fév-13	0.20	0.60	0.11	N.D.	fév-13	0.39	0.65	0.03	N.D.
Groundwater	oct-13	5.50	0.96	1.19	N.D.	oct-13	13.9	1.27	1.27	N.D.
	oct-13	9.57	1.25	1.02	N.D.					

Table 4. Fractionnements isotopiques du Ca et du Mg entre les différents processus impliqués dans el cycle biogéochimique. (Exch. = Exchangeable)

	Clermont-en-Argonne		Azerailles	
	$\Delta^{44}\text{Ca}$	$\Delta^{26}\text{Mg}$	$\Delta^{44}\text{Ca}$	$\Delta^{26}\text{Mg}$
Δ Soil - Exch.	<0	>0	<0	>0
0-5cm	-0.54	1.08	0-5cm	-0.35 1.16
10-15cm	N.D.	0.01	10-15cm	-0.77 1.49
30-40cm	-0.62	N.D.	30-40cm	-0.62 N.D.
50-60 cm	N.D.	0.88	40-50 cm	N.D. 1.25
Δ GW - Exch.	>0	>0	>0	>0
175-185cr	0.63	0.39	155-165cm	0.73 0.96
175-185cr	0.92	N.D.		
Δ Exch. - Root	>0	<0	>0	<0
0-5cm	0.52	-0.52	0-5cm	0.71 -0.74
10-15cm	0.74	0.04	10-15cm	0.81 -0.76
30-50cm	1.28	-0.35	30-40cm	0.78 -0.22
Δ Root - Leaves	<0	>0	<0	>0
0-5cm	-0.39	1.34	0-5cm	-0.65 1.75
10-15cm	-0.34	1.57	10-15cm	-0.31 1.71
40-50cm	-0.96	1.5	30-40cm	-0.23 1.61
Δ Leaves - Leaf litter	=0	\geq 0	=0	\geq 0
-	0.02	0.89	-	-0.05 -0.13

References

- Augusto, L., Zeller, B., Midwood, A. J., Swanston, C., Dambrine, E., Schneider, A., and Bosc, A., 2011. Two-year dynamics of foliage labelling in 8-year-old *Pinus pinaster* trees with ^{15}N , ^{26}Mg and ^{42}Ca —simulation of Ca transport in xylem using an upscaling approach. *Ann For Sci* 68, 169-178.
- Badeau, V., Dambrine, E., and Walter, C., 1999. Propriétés des sols forestiers français : résultats du premier inventaire systématique. *Étude et Gestion des Sols*, 6,3, pp. 165-180.
- Baize, D. and Girard, M. C., 2008. Référentiel pédologique - Association française pour l'étude du sol (AFES). ISBN: 978-2-7592-0186-0. Edition Quae.
- Bedel, L., Poszwa, A., Aquilina, L., Legout, A., and Ranger, J., Submitted. Unexpected calcium and magnesium sources in low-fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, eastern France) Submitted *Geoderma*.
- Black, J., Yin, Q., and Casey, W., 2006. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4072-4079.

- Black, J. R., Epstein, E., Rains, W. D., Yin, Q.-Z., and Casey, W. H., 2008. Magnesium-Isotope Fractionation During Plant Growth. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7831-7836.
- Bolou-Bi, E. B., 2009. Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium : approche isotopique, Nancy-Université.
- Bolou-Bi, E. B., Poszwa, A., Leyval, C., and Vigier, N., 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2523-2537.
- Bolou-Bi, E. B., Vigier, N., Poszwa, A., Boudot, J.-P., and Dambrine, E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 87, 341-355.
- Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les pays tempérés. — Nancy : ENGREF — 367 p.
- Brenot, A., Cloquet, C., Vigier, N., Carignan, J., and France-Lanord, C., 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5070-5089.
- Caro, G., Papanastassiou, D. A., and Wasserburg, G. J., 2010. ^{40}K – ^{40}Ca isotopic constraints on the oceanic calcium cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 296, 124-132.
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A. D., Pierret, M. C., Viville, D., Bagard, M. L., and Stille, P., 2009. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2215-2228.
- Cobert, F., Schmitt, A.-D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P.-M., Chabaux, F., and Stille, P., 2011. Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5467-5482.
- Cole, D. and Rapp, M., 1980. Elemental cycling in forest ecosystems. Dynamic properties of forest ecosystems, 341-409.
- Duvigneaud, P., Denaeyer-De Smet S, 1964. Le cycle des éléments biogènes dans l'écosystème forêt. *Lejeunia*, 28, 1-148.
- Fantle, M. S. and Tipper, E. T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129, 148-177.
- Fletcher, P., Sposito, G., and LeVesque, C. S., 1984. Sodium-Calcium-Magnesium Exchange Reactions on a Montmorillonitic Soil: I. Binary Exchange Reactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1016-1021.

- Galy, A., Yoffe, O., Janney, P. E., Williams, R. W., Cloquet, C., Alard, O., Halicz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I. D., Ramon, E., and Carignan, J., 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *J. Anal. Atomic Spec.* 18, 1352-1356.
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B., and Nägler, T. F., 2002. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 220, 385-397.
- Hindshaw, R. S., Reynolds, B. C., Wiederhold, J. G., Kiczka, M., Kretzschmar, R., and Bourdon, B., 2013. Calcium isotope fractionation in alpine plants. *Biogeochemistry* 112, 373-388.
- Holmden, C. and Bélanger, N., 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 995-1015.
- Huang, P. M., 2000. Section B Soil Chemistry- in Handbook of soil sciences (2nd edition). CRC Press LLC.
- Ling, M.-X., Sedaghatpour, F., Teng, F.-Z., Hays, P. D., Strauss, J., and Sun, W., 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: an excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25, 2828-2836.
- Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants.
- Mavromatis, V., Prokushkin, A. S., Pokrovsky, O. S., Viers, J., and Korets, M. A., 2014. Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 147, 76-89.
- McLaughlin, S. B. and Wimmer, R., 1999. Tansley Review No. 104 - Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes. *New Phytol* 142, 373-417.
- Mengel, K. and Kirkby, E. A., 2001. Principles of plant nutrition. Kluwer Academic Publishers.
- Ockert, C., Gussone, N., Kaufhold, S., and Teichert, B. M. A., 2013. Isotope fractionation during Ca exchange on clay minerals in a marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 374-388.
- Opfergelt, S., Burton, K. W., Georg, R. B., West, A. J., Guicharnaud, R. A., Sigfusson, B., Siebert, C., Gislason, S. R., and Halliday, A. N., 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 110-130.
- Opfergelt, S., Georg, R. B., Delvaux, B., Cabidoche, Y. M., Burton, K. W., and Halliday, A. N., 2012. Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Earth and Planetary Science Letters* 341-344, 176-185.

- Page, B., Bullen, T., and Mitchell, M., 2008. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. *Biogeochemistry* 88, 1-13.
- Platzner, I. and Degani, N., 1990. Fractionation of stable calcium isotopes in tissues of date palm trees. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* 19, 822-824.
- Proe, M. F., Midwood, A. J., and Craig, J., 2000. Use of stable isotopes to quantify nitrogen, potassium and magnesium dynamics in young Scots pine (*Pinus sylvestris*). *New Phytol* 146, 461-469.
- Ranger, J. and Turpault, M.-P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI.
- Reuss, J. O. and Johnson, D. W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and water. *Ecological Studies* 59, Springer, New York. 119 p.
- Ryu, J.-S., Jacobson, A. D., Holmden, C., Lundstrom, C., and Zhang, Z., 2011. The major ion, $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$, and $\delta^{26}/^{24}\text{Mg}$ geochemistry of granite weathering at pH=1 and T=25°C: power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6004-6026.
- Schmitt, A.-D., Cobert, F., Bourgeade, P., Ertlen, D., Labolle, F., Gangloff, S., Badot, P.-M., Chabaux, F., and Stille, P., 2013. Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. *Geochim. Cosmochim. Acta* 110, 70-83.
- Schmitt, A.-D. and Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3463-3468.
- Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., and Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *C. R. Geosci.* 344, 704-722.
- Stille, P., Schmitt, A.-D., Labolle, F., Pierret, M.-C., Gangloff, S., Cobert, F., Lucot, E., Guéguen, F., Brioschi, L., Steinmann, M., and Chabaux, F., 2012. The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *C. R. Geosci.* 344, 297-311.
- Teng, F.-Z., Li, W.-Y., Rudnick, R. L., and Gardner, L. R., 2010. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 63-71.
- Tipper, E. T., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., and White, A. F., 2010. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz, California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3883-3896.
- Tipper, E. T., Galy, A., and Bickle, M. J., 2006. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 247, 267-279.

- Tipper, E. T., Lemarchand, E., Hindshaw, R. S., Reynolds, B. C., and Bourdon, B., 2012. Seasonal sensitivity of weathering processes: Hints from magnesium isotopes in a glacial stream. *Chemical Geology* 312–313, 80-92.
- Wallace, A., Frolich, E., and Lunt, O. R., 1966. Calcium Requirements of Higher Plants. *Nature* 209, 634-634.
- Weatherall, A., Proe, M. F., Craig, J., Cameron, A. D., and Midwood, A. J., 2006. Internal cycling of nitrogen, potassium and magnesium in young Sitka spruce. *Tree Physiol.* 26, 673-680.
- White, P. J., 2000. Calcium channels in higher plants. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes* 1465, 171-189.
- White, P. J., Bowen, H. C., Demidchik, V., Nichols, C., and Davies, J. M., 2002. Genes for calcium-permeable channels in the plasma membrane of plant root cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1564, 299-309.
- Wiegand, B. A., 2005. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.* 32.
- Wilkinson, S., Welch, R., Mayland, H., and Grunes, D., 1990. Magnesium in plants: uptake, distribution, function and utilization by man and animals. *Metal Ions in Biological Systems* 26, 33–56.
- Willows, R. D., 2007. Chlorophyll Synthesis. In *The Structure and Functions of plastids, advances in photosynthesis and Respiration* 23 (eds. R. R. Wise and J. K. Hooper). Springer Netherlands. pp. 295-313.
- Wimpenny, J., Yin, Q.-Z., Tollstrup, D., Xie, L.-W., and Sun, J., 2014. Using Mg isotope ratios to trace Cenozoic weathering changes: A case study from the Chinese Loess Plateau. *Chemical Geology* 376, 31-43.
- WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.

Article 3

Dynamique des cations dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain installés sur des sols sensibles à la dégradation physique : approches classique et isotopique

BEDEL Léa^{1a,2}, POSZWA Anne², RANGER Jacques^{1b}

¹ U.R. 1138 - BEF, INRA, Centre de Nancy, Route d'Amance, 54280 Champenoux.

² U.M.R. 7360 - CNRS-Université Lorraine LIEC, Faculté des sciences, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy.

A paraître dans La Revue Forestière Française, 2014 –Numéro 4

RESUME

Les écosystèmes forestiers sont généralement adaptés à un milieu peu favorable qui nécessite une utilisation efficiente des ressources disponibles. Quelle est l'origine de ces ressources ? Quelle est la part venant des dépôts atmosphériques et celle venant de l'altération ? Les isotopes du Sr (traceur de source) indiquent que ces ressources proviennent, pour un site, d'un mélange de ces deux sources (Azerailles) et pour l'autre, majoritairement des dépôts atmosphériques (Clermont-en-Argonne).

ABSTRACT

Forest ecosystems are generally adapted to unfavorable environments that require an efficient use of available resources for their development. What is the origin of these resources? What part from atmospheric deposition and from soil mineral weathering is used by vegetation? The use of Sr isotopes as source-tracer indicates that they originate from a mixture of both these two sources in the Azerailles site (richer site) but mostly from atmospheric deposition in the Clermont-en-Argonne site (poorer site).

1. INTRODUCTION

Contexte

Les écosystèmes forestiers sont généralement adaptés à un milieu peu favorable : sols acides, souvent hydromorphes qui nécessitent une utilisation efficiente des ressources disponibles pour produire leur biomasse. Ils doivent faire face à des sollicitations de plus en plus fortes, notamment via l'intensification de la filière bois-énergie, dans un contexte climatique changeant. Celle ci pourrait entraîner une dégradation à la fois de la fertilité chimique et de la qualité physique des sols à texture fine (limoneuse en particulier), en particulier à cause de la mécanisation des opérations sylvicoles (tassement conduisant à l'anoxie et à l'hydromorphie). Ces dégradations, menaçant les futurs peuplements, pourraient être limitées par des cycles biologiques (dynamique des éléments) efficaces, en particulier via le retour rapide d'éléments nutritifs prélevés en profondeur et restitués à la surface des sols, qui soutient la nutrition, diminue l'acidification, limite les dégradations de sols sensibles en maintenant une activité biologique intense en surface, stabilisant la structure et augmentant leur vitesse de restauration.

Objectifs

Mon sujet de thèse porte sur l'amélioration de la compréhension de la dynamique d'éléments minéraux majeurs (Ca et Mg) dans deux peuplements forestiers d'une centaine d'année pour comprendre leur fonctionnement, estimer les stocks et leur distribution verticale, ainsi que les flux entrant (dépôts atmosphériques et altération), comparer leurs cycles biogéochimiques et évaluer l'effet de tassements sur les sols. La première étape vise à mesurer les quantités de Ca et Mg totales et disponibles afin d'évaluer la fertilité chimique de ces sols.

Pourquoi malgré des réserves importantes, le sol est acide et pauvre en Ca et Mg disponibles en surface ?

La deuxième étape vise à identifier les sources et tracer la dynamique des nutriments de l'écosystème, via la mesure des isotopes naturels et stables : le strontium (Sr), élément trace considéré comme un analogue du Ca et présent dans tous les compartiments de l'écosystème a été utilisé initialement, Ca et Mg le seront dans un second temps.

Quelles sont les sources réelles d'éléments disponibles dans le sol pour la végétation ?

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Sites d'étude

Deux sites expérimentaux dédiés au suivi à long terme des effets du tassement des sols ont été installés sur des sols à texture fine, particulièrement sensibles à la dégradation physique du plateau lorrain, à *Azerailles* : 54 et à *Clermont-en-Argonne* : 55. Les sols sont relativement analogues au plan physique (sols à deux couches, limoneux sur 50 cm d'épaisseur puis très argileux) mais présentent des différences géochimiques (quantité et nature des argiles, pH et chimie).

Ces sites font l'objet d'un suivi continu depuis 2007 et 2008, pour les méso- et pédo-climats, le sol (solides, solutions et gaz) et la végétation (spontanée et plantations de chênes sessiles) (Ranger et al., 2012).

2.2. Approche isotopique

Dans un écosystème, le Sr provient de deux sources : les dépôts atmosphériques de particules transportées à plus ou moins longue distance par les vents et l'altération des minéraux primaires du sol. Ces sources ayant des signatures isotopiques (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) distinctes et les processus physico-chimiques et biologiques ne fractionnant pas les isotopes du Sr (la masse atomique du Sr est élevée et la différence de masse entre isotopes est faible en comparaison 1/86), le strontium est un traceur de source. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'un sol provient du mélange des signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de deux sources externes : l'altération des minéraux, et les apports par les précipitations qui permettent en général la création d'un gradient isotopique dans le profil. Le rapport isotopique dans l'arbre donne ainsi accès à la proportion des différentes origines prélevées et à la profondeur moyenne à laquelle l'arbre prélève cet élément dans le sol.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Fertilité chimique du sol

Selon Bonneau (1995), la fertilité chimique actuelle d'un sol peut être déterminée à partir des stocks de Ca et Mg échangeables sur le profil de sol (*Tab. 1*). Dans notre étude, le calcul des stocks sur 1m d'épaisseur, place ces sols, comme possédant une très bonne fertilité chimique. Cependant, leur hétérogénéité verticale montre que leur pH et leurs concentrations en cations échangeables sont faibles en surface et importants en profondeur.

Afin de mieux comprendre pourquoi malgré des réserves importantes, le sol est acide et pauvre en Ca et Mg disponible. L'approche choisie est d'utiliser des isotopes naturels et stables pour comprendre l'origine (isotopes Sr comme traceur de source) et la dynamique (isotopes Ca et Mg, qui mettent en avant la dynamique de ces éléments grâce à leurs fractionnements – résultats non présentés ici) de ces réserves importantes en Ca et Mg dans l'écosystème.

Table 1 : Fertilité chimique et stocks de Ca et Mg échangeables

		Fertilité chimique en fonction des stocks de Ca et Mg échangeables (kg/ha)				Source	Informations
		Très faible	Faible	Moyenne	Bonne à très bonne		
Ca		<450	450-650	650-1800	>1800	Bonneau (1995)	Sur profil homogène entier
Mg		<140	140-200	200-350	>350		
Azerailles							
Ca			300-1300		4500-10200		0-45cm (Limons)
							45-110 (Argiles)
Mg			79-950				0-45cm (Limons)
					2200-3800		45-110 (Argiles)
Clermont							
Ca		200-400			4800-10100		0-45cm (Limons)
							45-110 (Argiles)
Mg			70-150				0-45cm (Limons)
					3000-5400		45-110 (Argiles)

3.2. Isotopes du Sr comme traceurs de source des cations

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la pluie reste globalement constant, influencé par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan et proche de 0.71.

Les sols à Azerailles ont une signature proche de 0.720 qui varie peu avec la profondeur, alors qu'à Clermont-en-Argonne elle est proche de 0.725 et augmente vers 30 cm de profondeur. L'altération étant une source difficile à approcher, nous étudions le sol total qui représente le potentiel de flux d'éléments issu de l'altération des minéraux du sol.

Les signatures isotopiques des feuilles et des litières sont très proches pour les deux sites (Fig.1).

Les racines fines étudiées (<1mm), dont le rapport isotopique est supposé refléter celui du Sr échangeable du sol (Poszwa, 2000), ont des signatures proches de celle de la pluie à Clermont-en-Argonne et d'un mélange homogène pluie/altération à Azerailles.

Les résultats suggèrent que les sols et donc les arbres ne sont pas alimentés en cations par la ou les même(s) source(s) : à Azerailles ils le seraient par un mélange provenant des apports atmosphériques et des minéraux du sol, alors qu'à Clermont-en-Argonne, très majoritairement par la source atmosphérique.

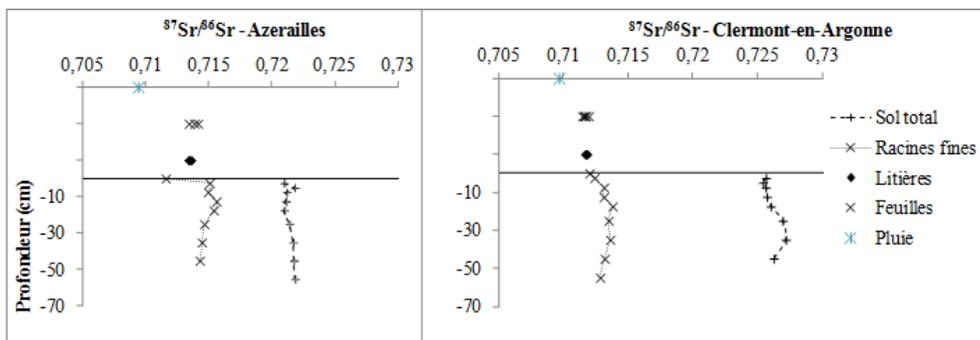


Fig.1 : Rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la végétation (racines fines, feuilles et litières), des précipitations et du sol total à Azerailles (gauche) et à Clermont-en-Argonne (droite).

4. CONCLUSION

En dépit de stocks de Ca et Mg importants sur le profil de sol complet, une faible part est disponible pour la végétation dans les horizons de surface où se trouve la majorité des racines. La comparaison des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les pluies, les sols et les arbres permet de faire une première estimation de la contribution des sources de Sr, et donc par analogie de Ca, à l'alimentation des arbres. Ces sources sont différentes sur les deux sites et mettent en avant un cycle biologique qui ne concerne que les horizons de surface du sol et ne fait pas intervenir d'éléments issus de l'altération des minéraux à Clermont-en-Argonne contrairement à Azerailles. Cependant, les résultats ne permettent pas de déterminer définitivement la profondeur de prélèvement de nutriments par les arbres sur chaque site, le profil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des racines ne conduisant pas à un gradient altération /pluie suffisamment discriminant.

Compte tenu des limites de l'approche par analogie, le diagnostic sera affiné par une approche similaire utilisant le calcium et le magnésium, dont les techniques d'identification des isotopes sont cependant nettement plus complexes.

Bonneau (M). - Fertilisation des forêts dans les pays tempérés - Nancy : ENGREF, 1995.

Poszwa (A). - Utilisation des isotopes du strontium pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical - Nancy - Université Henri Poincaré, 2000, pp 240.

Ranger (J), Goutal-Pousse (N), Bonnaud (P). - Effet de la mécanisation des travaux sylvicoles sur la qualité des sols forestiers : dynamique de la restauration naturelle ou assistée de leurs propriétés physiques - 2012, pp 67.

Article 3 bis

The dynamics of cations in two forest ecosystems located on the Lorraine plateau on soils susceptible to physical degradation - Conventional and isotopic approaches

BEDEL Léa^{1a,2}

¹ U.R. 1138 - BEF, INRA, Centre de Nancy, Route d'Amance, 54280 Champenoux.
lea.bedel@nancy.inra.fr

² U.M.R. 7360 - CNRS-Université Lorraine LIEC, Faculté des sciences, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy.

RFF - Special Issue - 2014 - REGEFOR 2013 WORKSHOPS

URL : <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/56276>

F02

THE DYNAMICS OF CATIONS IN TWO FOREST ECOSYSTEMS LOCATED ON THE LORRAINE PLATEAU ON SOILS SUSCEPTIBLE TO PHYSICAL DEGRADATION - CONVENTIONAL AND ISOTOPIC APPROACHES

BEDEL, L.

*This paper is the English abstract of: "Dynamique des cations dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain installés sur des sols sensibles à la dégradation physique : approche classique et isotopique", BEDEL, L. - Revue forestière française, 4-2014.
<http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/4752> © AgroParisTech, 2014*

ABSTRACT

Forest ecosystems are generally adapted to adverse environments requiring efficient use of available nutrient resources. Where do these resources come from? What are the respective shares coming from atmospheric deposition and from soil mineral weathering? The use of Sr isotopes as source-tracers indicates that the nutrients originate from a mixture of both these two sources in the Azerailles site (richer soil) but mostly from atmospheric deposition in the Clermont-en-Argonne site (poorer soil).

Léa BEDEL

Inra Centre de Nancy-Lorraine
UR Biogéochimie des Ecosystème Forestiers
F-54280 CHAMPENOUX
lea.bedel@nancy.inra.fr

Article 4

Avancées récentes dans le domaine de la physique et physico-chimie des sols. Traçage de la dynamique de l'eau et des nutriments dans les sols forestiers

POSZWA Anne¹, LEGOUT Arnaud^{2a}, LACLAU Jean-Paul³, VENNETIER Michel⁴, HATTON Pierre-Joseph^{2c}, ACHAT David Ludovic^{5,6}, BEDEL Léa^{1,2c}, RANGER Jacques^{2d}

¹ LIEC UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70 239- F-54506 VANDOEUVRE les Nancy. Tél. : 03 83 68 42 87, Mel : anne.pozwa@univ-lorraine.fr

² INRA Nancy, Unité Biogéochimie des écosystèmes forestiers, Route de l'Arboretum F-54 280 CHAMPENOUX Cedex. ^a Tél. : 03 83 39 40 73, Mel : legout@nancy.inra.fr, ^b Tél. : 03 83 39 40 68, Mel : pierre-joseph.hatton@nancy.inra.fr, ^c Tél. : 03 83 39 40 41, Mel : bedel.lea@gmail.com, ^d Tél. : 03 83 39 40 68, Mel : ranger@nancy.inra.fr

³ CIRAD, UMR Eco&Sols, Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & Agro-écosystèmes, 2 Place Viala, F34060 Montpellier, en poste au Brésil, Tél. : 55 11.3091.7600, Mel : jean-paul.laclau@cirad.fr

⁴ IRSTEA Aix en Provence, Unité Ecosystèmes méditerranéens et risques, 3275 Route de Cezanne, CS 40061, F-13182 Aix en Provence Cedex 5., Tél. 04 42 66 99 22, Mel : michel.vennetier@irstea.fr

⁵ INRA UMR 1391 ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon, France, Tel. 05 57 12 25 16, Mel : David.Achat@bordeaux.inra.fr

⁶ Bordeaux Sciences Agro, UMR 1391 ISPA, F-33170 Gradignan, France.

A paraître dans La Revue Forestière Française, 2014 –Numéro 4

Résumé

La fertilité des sols forestiers est généralement estimée par l'étude des cycles de l'eau et des éléments nutritifs essentiels aux êtres vivants (cycles biogéochimiques). Parmi l'ensemble des méthodes d'étude de ces cycles, une approche innovante, complémentaire des études plus classiques, consiste à utiliser des traceurs géochimiques et/ou isotopiques. Les démarches expérimentales et résultats de quelques études récentes dans le domaine, utilisant des traceurs naturellement présents dans les écosystèmes (ex. ^{18}O , ^{13}C , ^{26}Mg) ou artificiellement apportés (ex. enrichissements en Sr, Rb, ^{15}N , ^{44}Ca , ^{26}Mg , ^{32}P) seront présentés. Ces résultats seront discutés pour faire un point sur la pertinence d'utilisation de ces outils pour définir les sources, avoir accès au temps de résidence de l'eau et des éléments, et tracer les flux de nutriments qu'ils soient d'origine organique ou minérale, internes ou externes à l'écosystème.

1. Introduction

Les écosystèmes forestiers sont généralement adaptés à des milieux peu favorables, mais ils doivent cependant faire face à des sollicitations de plus en plus fortes (essor de la filière bois), dans un contexte climatique changeant. La fertilité chimique des sols forestiers est généralement estimée par la mesure des stocks d'éléments nutritifs et/ou d'eau dans les différents horizons et celle des flux internes, entrant ou sortant de l'écosystème (voir article Legout et al. cette revue). Le fonctionnement des écosystèmes forestiers étant caractérisé par des interactions fortes et variables au cours du temps entre facteurs physiques, chimiques et biologiques, le concept même de fertilité demeure complexe. En effet, le suivi *in situ* de différents compartiments de l'écosystème permet d'accéder à des flux nets, résultant à la fois de mélanges de sources et de puits, fonctions contrôlées par des processus physico-chimiques et biologiques. Ces flux nets constituent bien souvent une boîte noire et les méthodes conventionnelles ne permettent pas de déconvoluer l'information (partition entre les différents processus, les différentes sources...).

De nombreuses questions de recherche restent en suspens, telles que (i) quelle est la contribution des dépôts atmosphériques (dépôts secs ? adsorption-récrétion ?) ; (ii) comment mieux comprendre les processus d'altération des minéraux et de dégradation des matières organiques des sols (qui est impliqué ? quelles sont les sources ? quels sont les flux ? quelle part est stockée dans le sol sous une forme disponible ?) ; (iii) quelle est la contribution des processus liés à l'arbre (part et variabilité du prélèvement racinaire selon la profondeur et la saison ? part transférée et immobilisée dans les tissus ?...)

Ainsi, la mise en évidence du rôle des cycles biogéochimiques sur le fonctionnement de ces écosystèmes, la fertilité des sols, leur capacité à répondre à certaines contraintes (naturelles et anthropiques) et leur capacité à maintenir voire à restaurer leur qualité, reste aujourd'hui encore très incomplète.

La compréhension de la dynamique de l'eau et des nutriments dans et entre les différents compartiments de l'écosystème (sols, eaux, litière, plantes...) doit être améliorée. Parmi l'ensemble des méthodes d'étude des cycles biogéochimiques, une approche innovante, complémentaire des études plus conventionnelles, qui restent néanmoins nécessaires, consiste à utiliser des traceurs géochimiques ou isotopiques. Le développement récent de nouvelles techniques analytiques performantes et la diversification de l'offre de ces traceurs, conduit à une utilisation accrue de ces outils. Leur application apparaît dans des domaines très variés (géologie, hydrochimie, chimie,

biochimie, études environnementales), dont l'étude du fonctionnement biogéochimique des écosystèmes forestiers.

Dans les études environnementales, ces traceurs permettent de suivre le cheminement d'éléments spécifiques ou groupes d'éléments dans l'écosystème et d'identifier des sources alimentant le compartiment échangeable des sols, les eaux et les êtres vivants. Certains traceurs isotopiques, notamment les isotopes d'éléments légers (ex. azote ^{15}N , carbone ^{13}C), aident à identifier certaines réactions physico-chimiques ou biologiques : leur mesure permet ainsi de mettre en évidence des processus spécifiques, expliquant la dynamique des éléments.

Les résultats de quelques études récentes dans le domaine et appliqué à une meilleure compréhension du fonctionnement des écosystèmes forestiers seront présentés pour illustrer l'intérêt de cette approche, qui complète les connaissances sur la biodisponibilité de l'eau et des éléments, la fertilité des sols et la nutrition minérale et hydrique des arbres.

2. Approche méthodologique

2.1 Définition et principe de la méthode utilisant des traceurs isotopiques.

Les éléments chimiques ont généralement plusieurs isotopes, formes légèrement différentes d'un même élément. L'isotope possède le même nombre d'électrons et le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons dans le noyau. Les isotopes d'un élément donné ont des propriétés chimiques pratiquement identiques, puisque celles-ci ne dépendent que du nombre et de la configuration des électrons. Par contre leurs masses et leurs propriétés nucléaires peuvent être différentes. En particulier certains peuvent être radioactifs alors que d'autres sont stables. Parmi ces derniers, les isotopes radiogéniques sont des isotopes « produits », issus d'une désintégration radioactive.

Les isotopes radioactifs sont utilisés depuis longtemps comme outils de datation des milieux continentaux de surface, avec des applications dans les études pédologiques (^{14}C), pour estimer l'âge de sols et sédiments quaternaires. Des isotopes radioactifs comme le ^{32}P ou le ^{33}P sont également utilisés en laboratoire (dans des suspensions de sols ou lors d'incubations) afin de déterminer les quantités d'éléments échangeables (ou potentiellement disponibles) dans les sols en fonction du temps. Les isotopes stables, selon les contextes environnementaux et les éléments, peuvent être utilisés comme traceurs de sources et / ou de processus. Le tableau 1 illustre les isotopes

stables des éléments qui ont été utilisés dans les travaux discutés ci-dessous, leurs abondances et les amplitudes des variations isotopiques naturelles connues à l'heure actuelle.

2.2 Les isotopes stables, traceurs de sources ou de processus ?

Pour qu'un système isotopique soit un bon traceur de sources, celles-ci doivent avoir des compositions chimiques ou isotopiques très distinctes et mesurables. Ainsi, la contribution de chaque source au remplissage des réservoirs de ces éléments dans l'écosystème, qui sont un mélange de ces sources, pourra être quantifiée. Par ailleurs leur composition isotopique doit être le moins possible modifiée lors de réactions bio-physico-chimiques. C'est ainsi que les variations isotopiques naturelles du strontium (Sr) sont largement utilisées pour étudier les processus à la surface de la terre, tels que l'altération des minéraux, la formation des sols, l'origine des cations et leur mobilité.

Certains traceurs isotopiques, notamment les isotopes d'éléments légers (ex. azote - ^{15}N , carbone ^{13}C , magnésium ^{24}Mg , calcium ^{44}Ca , oxygène ^{18}O) subissent un fractionnement lors de réactions physico-chimiques ou biologiques. Ceci signifie que l'un des isotopes, du fait de sa masse plus lourde ou plus légère, va être préférentiellement impliqué dans la réaction. La composition isotopique du produit formé lors de la réaction sera différente de celle du substrat de départ. Ainsi, ces traceurs permettent de mettre en évidence des processus (prélèvements, translocations), des réactions chimiques, des interactions entre éléments, ou encore la dynamique de certains éléments.

2.3 Détermination de la composition isotopique d'un échantillon naturel

Les méthodes d'analyses ne seront pas développées dans les détails ici car chaque système isotopique nécessite une procédure de préparation des échantillons et d'analyse spécifique (exemple pour quelques isotopes http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TCS-32_fr_web.pdf, pp 107-136 ou <http://stableisotopefacility.ucdavis.edu/>). D'une manière générale, cette approche nécessite des déterminations très précises pour identifier des concentrations et des variations isotopiques très faibles entre compartiments (cf Tableau 1).

Pour la détermination des variations isotopiques entre les compartiments sols, eaux, arbres d'éléments stables et naturellement présents dans les écosystèmes, la première étape consiste à échantillonner de manière adéquate (exemple pour des échantillons d'eau http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TCS-32_fr_web.pdf, pp 107-136). S'il

s'agit de solide (sol, végétal), les échantillons doivent être minéralisés, puis purifiés afin de collecter les différents isotopes sous forme de gaz (cas des isotopes du C par ex.) ou de liquide (cas des isotopes de Mg ou Ca par ex.). Les liquides sont traités sur des résines échangeuses d'ions spécifiques, permettant d'isoler l'élément dont on veut connaître la composition isotopique. Les compositions isotopiques des échantillons ainsi conditionnés sont mesurées par spectrométrie de masse (Spectromètres de masse, ICP MS multi collection), dont le principe consiste à détecter puis séparer les éléments selon leur masse et leur charge grâce à des champs magnétiques.

Une autre approche consiste à apporter artificiellement une quantité connue d'un ou plusieurs traceurs (soit un élément trace, soit un isotope lourd, souvent peu abondants naturellement) en excès dans un compartiment : cette méthode est dite par enrichissement. Ceci permet de créer un fort gradient de composition isotopique, facilitant le suivi de la cinétique de transfert d'un ou plusieurs éléments dans l'écosystème. Ces marquages peuvent se faire in situ ou en conditions expérimentales pour préciser/étudier finement certains processus. Les approches par enrichissement requièrent pour certains éléments (ex. Ca, Mg) une précision analytique moindre en comparaison de l'isotopie naturelle, ce qui permet généralement de réduire les coûts et d'augmenter la cadence analytique. Ceci est vrai en phase initiale de l'expérimentation mais la redistribution sur le long terme dans l'écosystème conduira à une dilution et nécessitera le recours aux déterminations sophistiquées. D'autre part, le coût de l'enrichissement est souvent très élevé et par là même réservé à des systèmes expérimentaux très élaborés.

3. Résultats

3.1. Dynamique des éléments dans les écosystèmes forestiers

Acidification des sols et des eaux et restaurations possibles par amendement

En 2003, des petits bassins versants forestiers (BVF) ont été amendés sur grès et granite dans les Vosges et l'évolution de la qualité des sols, des eaux, des peuplements, des communautés animales est suivie depuis cette date.

La Figure 1 illustre quelques résultats obtenus sur le BVF de Cornimont, sur granite. Les mesures sur le BVF témoin (non amendé) ont permis de mettre en évidence des variations isotopiques significatives entre les compartiments de l'écosystème et d'identifier des processus clés occasionnant des fractionnements (Bolou Bi, 2012). Les produits d'amendement ont une signature isotopique très négative ($\delta^{26}\text{Mg}$ de -1,75‰) par rapport aux autres

compartiments et sources de Mg. Sur le BVF amendé, les $\delta^{26}\text{Mg}$ très négatifs de certains compartiments, 7 ans après l'apport, prouvent que le produit est retrouvé sur le complexe d'échange des sols jusqu'à 45 cm de profondeur, dans les feuilles des arbres, mais également dans les eaux du ruisseau. Ceci corrobore les analyses « conventionnelles » conduites en parallèle qui montrent une augmentation des pools échangeables de Mg dans les premiers horizons de sol, une augmentation des teneurs foliaires en Mg et des concentrations en Mg à l'exutoire du BVF.

Cette approche permet de démontrer que ces augmentations de concentration sont majoritairement dues à du Mg provenant de la dissolution des produits d'amendement et non au déplacement de Mg ancien présent dans les compartiments de l'écosystème avant l'apport du produit.

Fonctionnement des sols sensibles aux tassements

L'intensification récente de la récolte de bois se traduit par une circulation accrue d'engins forestiers lourds, augmentant le risque de dégradation des sols sensibles à texture fine, ce qui est le cas de nombreux écosystèmes de plaine en Lorraine. Une coopération INRA/ONF a permis de mettre en place deux dispositifs expérimentaux pour le suivi à long terme des effets du tassement de sols forestiers sur les sites de Azerailles, 54 et Clermont en Argonne, 55 (Ranger et al., 2012). Les sols de ces deux sites sont identiques physiquement, avec des horizons limoneux qui reposent sur des horizons riches en argiles. Ils sont riches en Ca et Mg en profondeur. Par contre, en surface, les sols de Clermont sont plus acides ($\text{pH} < 4,5$) que ceux de Azerailles (en moyenne 4,8).

Des analyses isotopiques ont été réalisées sur les différents compartiments, afin d'étudier les cycles de Ca et Mg et de relier les propriétés chimiques des sols aux propriétés physiques, à la sensibilité des sols au tassement et à leur vitesse de restauration.

La Figure 2 représente les variations isotopiques en Mg, exprimées en $\delta^{26}\text{Mg}$, dans la terre fine des sols et dans les végétaux. Sur les deux sites, il existe des variations identiques entre les compartiments. Ces résultats confirment l'existence de fractionnements significatifs dus à des processus biologiques ou physico-chimiques. Certaines différences sont à noter entre les deux sites. En particulier le fractionnement isotopique entre les feuilles et les litières ($\delta^{26}\text{Mg}$ respectivement de $-1,7\text{‰}$ et $-2,6\text{‰}$) suggère une forte retranslocation du Mg avant la chute des feuilles à Clermont en Argonne, qui résulterait de la faible disponibilité du Mg dans le sol.

L'approche multi isotopes (Mg, Ca, Sr) en cours permettra d'estimer la fonctionnalité physique du système et son lien avec la fertilité, ainsi que l'impact de l'anthropisation

Fonctionnement des écosystèmes forestiers sur roche acide.

Les variations en isotopes du Ca et du Mg dans les écosystèmes forestiers sont faibles (quelques ‰) et parfois différents processus ou mélanges de sources se superposent et compliquent l'interprétation des variations isotopiques observées. Enrichir artificiellement l'un des compartiments peut donc s'avérer très utile.

Pour mieux comprendre les cycles du calcium et du magnésium, une expérimentation de multitraçage isotopique (^2H , ^{26}Mg , ^{44}Ca) a été conduite sur le site expérimental de la forêt de Breuil Chenue (58). Ce site a notamment été retenu car il s'agit d'une hêtraie croissant sur un sol très faiblement pourvu en Ca et Mg. Les traceurs ont été apportés à la surface du sol en avril 2010 sous forme soluble et leur progression a ensuite été suivie dans l'écosystème.

Un résultat est présenté Figure 3 concernant le transfert du traceur ^{44}Ca dans les sols de la placette. La rétention du Ca (et en moindre mesure du Mg) dans l'humus (couche O1) et dans les sols est forte, confirmant le rôle important de l'échangeur organique (les charges négatives des matières organiques fixent les cations). L'utilisation de ces traceurs a également permis de mettre en évidence la lenteur de la redistribution de Mg et encore plus de Ca dans l'écosystème, d'une part de la litière vers les sols et d'autre part des racines vers les canopées. Ce comportement est attribué en grande partie à l'affinité de ces ions pour les charges négatives développées par la matière organique. Ces travaux ont également mis en évidence le caractère très conservatif des cycles du Mg et Ca, les pertes par drainage profonds après 2 ans étant nulles. Les bilans réalisés sur le système humus-sol-plante 2 ans après l'apport des traceurs bouclent pratiquement à 100%.

Ces travaux montrent l'intérêt et la puissance de l'approche « traçage isotopique » en complément des approches conventionnelles (bilans entrées-sorties), afin d'étudier les cycles et la fertilité minérale des écosystèmes forestiers.

3.2 Profondeur de prélèvement en eau et en nutriments

Réchauffement climatique et réserve en eau dans les sols méditerranéens

Dans des peuplements de pins d'Alep à Chypre, les isotopes de l'oxygène ont été utilisés pour comprendre la réponse des arbres à la sécheresse et le lien avec des mortalités constatées (Sarris et al. 2013). Les études sont réalisées sur des arbres à proximité de pins "desséchés".

L'isotope ^{18}O de l'oxygène étant plus lourd que l'atome majoritaire (^{16}O), l'eau qui en contient demande plus d'énergie pour s'évaporer. La signature isotopique en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de l'eau de pluie est donc corrélée positivement aux températures. Celle mesurée dans les cernes d'arbre correspond à la composition isotopique de l'eau prélevée dans les sols au moment de la formation de ces cernes.

Une corrélation négative apparaît entre le $\delta^{18}\text{O}$ des cernes et les températures moyennes annuelles entre 1970 et 2000 (Figure 4a). Elle contredit le lien habituel entre ^{18}O et températures, mais elle est parallèle à la baisse graduelle des précipitations au cours du temps. En région méditerranéenne, l'eau profonde, provient des précipitations d'hiver tombées par faible température, peu soumises à évaporation et au prélèvement par les plantes: elle est donc pauvre en ^{18}O . Les précipitations de fin de printemps et d'été sont rapidement utilisées par la végétation et évaporées et ne parviennent pas en profondeur. La tendance observée ici suggère que les arbres utilisent en moyenne de l'eau de plus en plus profonde, ou qu'ils forment leurs cernes plus tôt au printemps et plus tard en automne (décalage phénologique lié au réchauffement climatique).

Les variations isotopiques intra-annuelles dans les cernes (microcoupes représentant 1/10 de la largeur des cernes, Figure 4b) précisent la tendance précédente. On s'attendrait à un enrichissement en ^{18}O en fin de printemps et début d'été avec les hautes températures mais c'est l'inverse qui se produit. L'aridité du climat qui oblige l'arbre à puiser dans des sources d'eau très profondes pauvre en ^{18}O pour assurer sa croissance dès le mois de mai. Il n'y a pas de signal isotopique au cœur de l'été car la croissance radiale s'arrête. La hausse du signal ^{18}O entre septembre et octobre montre le retour progressif à l'utilisation d'eau plus superficielle en provenance des pluies d'automnes.

Les études sur les largeurs de cernes dans différentes régions méditerranéennes (de Chypre à l'arrière-pays provençal, données non montrées) confirment ces résultats: lorsque l'aridité augmente, la croissance annuelle des cernes est corrélée au climat des 3 à 5 ans précédents, suggérant que l'eau disponible vient de couches de plus en plus profondes où le stock dépend des précipitations cumulées sur plusieurs années.

Profondeur de prélèvement en nutriments de plantations d'eucalyptus au Brésil

Une étude a été réalisée au Brésil sur des plantations d'eucalyptus pour améliorer la compréhension du rôle des racines profondes dans le prélèvement racinaire d'eau et d'éléments minéraux lixivés depuis la surface (da Silva et al., 2011). Des fertilisations sont nécessaires pour maintenir de

très fortes productions dans ces plantations (autour de $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) et le nombre d'apports d'engrais nécessaire pour éviter les pertes par drainage profond représente un enjeu économique important.

Des expériences de marquage ont été réalisées à deux saisons, sur deux types de sols de textures contrastées (20% vs 40% d'argile). Des solutions marquées avec du nitrate enrichi en ^{15}N , du Rb (analogue du K) et du Sr (analogue du Ca) ont été apportées dans les sols à une profondeur fixée : 10 cm, 50 cm, 150 cm ou 300 cm. Les applications de traceurs étaient réalisées à une distance d'au moins 30 mètres les unes des autres afin que les racines des arbres situés à proximité de chaque profondeur d'application ne puissent pas accéder aux traceurs appliqués à une autre profondeur. Les feuilles jeunes des arbres adjacents ont été échantillonnées à différentes dates après chaque application. Un indice d'activité racinaire a été calculé à partir de la concentration de chaque élément retrouvé dans les feuilles 70 jours après application à chacune des profondeurs et cet indice a été rapporté à la longueur de racines à chaque profondeur dans chaque type de sol (Figure 5).

Bien que le ^{15}N , le Rb et le Sr aient été placés simultanément au même endroit, on observe une aptitude plus forte par unité de longueur de racine fine à prélever le Rb en profondeur (ainsi que le Sr sur sol sableux) que pour les nitrates dont le potentiel de prélèvement reste stable avec la profondeur. Ces résultats suggèrent une spécialisation fonctionnelle des racines pour prélever les cations en profondeur, comme cela a été montré sur des racines excisées de chêne, hêtre et épicéa (Göransson et al. 2008). Les modèles de prélèvements minéraux devraient donc prendre en compte cette spécialisation fonctionnelle avec la profondeur. La forte capacité de prélèvement des cations en profondeur par les racines profondes d'eucalyptus montrée dans cette étude, en complément d'autres travaux quantifiant les pertes de nutriments par drainage (Laclau et al. 2010), ont conduit à une réduction du nombre de fertilisations sur des centaines de milliers d'hectares de plantations d'eucalyptus au Brésil.

Profondeur de prélèvement en nutriments dans un écosystème forestier boréal

Le strontium (Sr) est un élément trace analogue du calcium et l'utilisation du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (isotopes stables) peut permettre d'estimer les sources de Ca dans un écosystème. Dans un peuplement mélangé de pins et épicéas développés sur des podzols au Nord de la Suède, les vieilles roches riches en K ont une signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ très élevée ($\approx 0,75$) alors que la signature de la pluie est significativement plus basse ($\approx 0,71$). Il s'établit alors un gradient isotopique qui augmente avec la profondeur dans les sols (Figure 6), du fait de la contribution de plus en plus faible du Sr apporté en

surface annuellement par les pluies. Dans cette étude (Poszwa et al. 2004), les gradients distincts mesurés sous pins et sous épicéas ont pu être modélisés et expliqués (1) par une restitution plus importante du Sr via les chutes annuelles d'aiguilles d'épicéa (quantités de litière plus abondante et teneurs en Ca et Sr plus importantes que dans les aiguilles de pins) et (2) par une altération spécifique sous épicéa (pic dans l'horizon E du podzol).

La composition isotopique en Sr de la végétation reflétant celle du Sr prélevé, la comparaison entre la composition isotopique du Sr des arbres et celui des différents horizons de sol sous chaque espèce permet d'estimer la profondeur moyenne de prélèvement en Sr, donc en Ca, des arbres. Dans l'étude présentée ici (Figure 6), les pins prélèvent le Sr et le Ca en moyenne à 20 cm alors que les épicéas ont une profondeur moyenne de prélèvement autour de 10 cm.

Ces résultats démontrent que le prélèvement minéral des deux espèces reste relativement superficiel mais légèrement plus profond chez les pins. Ils complètent une étude précédente menée sur le même peuplement en utilisant les isotopes de l'oxygène et hydrogène (Dambrine et al. 1997) qui concluait sur un prélèvement en eau plus profond chez les pins que chez les épicéas.

3.3 Processus dans les sols

Devenir de l'azote issu des décompositions de litières

L'azote est un élément limitant la croissance arborée et la capacité des sols à séquestrer le carbone. Mieux comprendre la biogéochimie de l'azote représente donc un enjeu socio-économique et environnemental considérable. Les litières constituant la principale source en azote pour les sols forestiers non fertilisés, le traçage isotopique de feuilles de hêtre enrichies en ^{15}N a été utilisé pour mieux comprendre les devenir de l'azote dans une futaie régulière de jeunes hêtres (Ebrach, Allemagne).

Les litières sont rapidement colonisées et transformées par les champignons et la faune du sol. En moins d'un an, les champignons assimilent près de 15 % de l'azote dérivé des litières, préférentiellement sous forme soluble (Zeller et al., 2000). Dans la même période, la faune du sol herbivore et fongivore assimile également près de 15 % de l'azote soluble dérivé des litières (Caner et al., 2004). La Figure 7 illustre le mouvement de l'azote des litières dans le sol et les arbres au cours des 8 premières années après la chute des litières. Trois ans après la chute des feuilles, l'action conjointe de la (macro- ; méso- ; micro-) faune du sol et des processus gravitationnels se traduit par (i) une assimilation faible (2–4 %) mais rapide par les arbres de

l'azote (essentiellement sous forme minérale) et (ii) le transfert rapide de 55 % de l'azote des litières dans les couches superficielles du sol (Zeller et al., 2001). Le transfert de l'azote des litières dans les couches superficielles du sol s'effectue principalement sous forme de fragments de litières. Ces fragments sont préférentiellement minéralisés par les microorganismes du sol dont l'action accroît la (bio)disponibilité en azote pour les arbres (Zeller and Dambrine, 2011). Huit ans après la chute des feuilles, 30 % de l'azote des litières est réassimilé par les arbres, principalement vers les parties aériennes. Parallèlement, les fragments de litières s'agrègent progressivement au contact des complexes organo-minéraux du sol (Hatton et al., 2012). Le transfert de l'azote vers les agrégats du sol prévient sa minéralisation par les microorganismes et assure sa rétention, et celle du carbone qui y est associé, dans le sol. Le suivi de l'azote dérivé des litières à l'échelle nanométrique souligne le rôle joué pas les microorganismes dans la formation et la rétention des matières organiques sous forme de complexes organo-minéraux stables à l'échelle décennale (Remusat et al. 2012).

Le traçage isotopique a permis de quantifier les flux et les mécanismes d'échange de l'azote dans les différents compartiments d'écosystèmes forestiers contrastés. Sur le plus long terme, le traçage isotopique permettra l'élaboration de nouvelles pratiques de gestion pour optimiser la biodisponibilité en azote pour les arbres et la capacité des sols à séquestrer le carbone.

Disponibilité du phosphore dans les sols forestiers (exemple des sols landais).

Le phosphore (P) est reconnu comme un nutriment limitant la croissance des arbres en milieu forestier. Cependant les processus gouvernant la disponibilité du phosphore sont encore peu connus. Les travaux présentés Figure 8 utilisent un marquage isotopique au ^{32}P et ^{33}P pour évaluer les processus de disponibilité des différentes formes de P dans les sols des Landes de Gascogne très déficients en P, sous plantation de pins (*Pinus pinaster*).

Les processus de disponibilité du P, qui correspondent aux processus de réapprovisionnement de la solution du sol en ions phosphate, incluent (1) les processus physico-chimiques en lien avec les formes inorganiques du P du sol (diffusion d'ions phosphate à l'interface solide-solution) et (2) les processus microbiologiques (minéralisation du P organique non-microbien et turnover / reminéralisation du P contenu dans les microorganismes du sol).

Les ions phosphate diffusibles à l'interface solide-solution sont quantifiés lors d'expériences en batch dans lesquelles le sol est mis en suspension avec de

l'eau et un inhibiteur microbiologique puis un traçage au ^{32}P est réalisé. La méthode permet de quantifier les ions phosphate diffusibles en fonction du temps (voir exemple dans la figure 8a) et de caractériser les réactions immédiates (réactions de surface) et lentes (en lien avec la porosité des constituants solides). Ces réactions, caractérisées par dilution isotopique, peuvent être prédites en fonction des propriétés physico-chimiques des sols (Achat et al. 2011).

Un exemple de suivis des flux de minéralisation du P organique et de reminéralisation du P microbien, obtenu en combinant une incubation de sols en conditions contrôlées (sols frais à 20°C et 70% de la capacité de rétention en eau) et un marquage au ^{33}P , est également présenté Figure 8a (Achat 2009).

La figure 8b intègre plusieurs résultats (quantités totales de P organique, inorganique et microbien, résultats d'expériences en batch et d'incubations avec traçage au ^{32}P et ^{33}P) pour illustrer l'importance relative des différents processus permettant de rendre disponible le P des sols. Dans le profil de sol étudié ici, le rôle des processus microbiologiques décroît avec la profondeur du sol alors que la contribution des processus physico-chimiques (diffusion) augmente (Achat et al. 2013).

Substitution de nutriments en plantations d'*Eucalyptus*

Des expérimentations de fertilisation des plantations d'*Eucalyptus* au Congo, montrant une réponse à l'apport de potassium (K) beaucoup plus faible que d'autres régions où les stocks de K dans les sols étaient pourtant comparables, ont conduit à formuler l'hypothèse que le sodium (Na) pouvait se substituer partiellement à K dans le cycle biologique chez les *Eucalyptus*. Ce type de substitution a été très étudié chez la betterave par exemple. Un dispositif expérimental en blocs complets randomisés a été installé sur 1 ha au Brésil pour tester l'hypothèse que des dépôts atmosphériques riches en NaCl dans les régions côtières peuvent permettre la substitution partielle de K par Na lors du prélèvement minéral des *Eucalyptus*, conduisant à une augmentation de la production de bois (Almeida et al., 2010). Un témoin sans apport de K ni de Na a été comparé avec des traitements recevant des apports soit de K (sous forme de KCl ou de K_2SO_4), soit de Na (NaCl), soit un mélange de NaCl et KCl. Tous les traitements étaient fertilisés avec les autres nutriments pour étudier l'effet spécifique de la nutrition en K et en Na.

Un effet positif de l'application de NaCl a été observé sur la croissance des arbres (Figure 9), avec une augmentation de plus de 30 tonnes de matière sèche de bois par ha à l'exploitation par rapport au traitement témoin. L'application NaCl accroît significativement l'incorporation de Na dans les organes aériens mais ne modifie pas l'accumulation de K. Une substitution

partielle de K par Na dans la physiologie des arbres peut expliquer cette réponse (Battie-Laclau et al. 2014). Ces résultats suggèrent la possibilité d'utiliser des fertilisants moins chers, avec des roches extraites de mines de K (de type sylvinite) moins purifiées en Na. Ils expliquent aussi les bons rendements obtenus dans des plantations côtières ne bénéficiant pas d'apports de fertilisants, mais où les dépôts atmosphériques d'aérosols marins sont élevés. Des expérimentations sont en cours dans les entreprises forestières brésiliennes pour le remplacement de l'apport de KCl pur par un mélange de KCl et NaCl afin de bénéficier du faible coût du NaCl.

4. Conclusion

Cet article illustre, par quelques exemples issus de travaux récents, l'intérêt d'utiliser des traceurs géochimiques ou isotopiques pour compléter les connaissances sur la biodisponibilité de l'eau et des éléments, la fertilité des sols et la nutrition des plantes. Selon le contexte et le(s) traceur(s) utilisé(s), cette approche permet de définir les sources, d'estimer le temps de résidence de l'eau et des éléments et de tracer les flux de nutriments qu'ils soient d'origine organique ou minérale, internes ou externes à l'écosystème.

Un premier type d'approche consiste à utiliser des variations isotopiques entre les compartiments sols, eaux, arbres d'éléments stables et naturellement présents dans les écosystèmes (ex. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{26}\text{Mg}$). Une étude des signatures en $\delta^{18}\text{O}$ dans les cernes d'arbres en région méditerranéenne démontre que les arbres vont puiser plus profondément une eau qui a séjourné plus longtemps dans le sol. La mesure des signatures en $\delta^{26}\text{Mg}$ a permis de suivre le transfert de produits d'amendements dans les sols, les arbres et les eaux à l'échelle de petits bassins versants Vosgiens. Ces traceurs permettent également de mettre en évidence des processus (prélèvements, translocations) responsables de la dynamique des éléments.

Une autre approche consiste à apporter des traceurs chimiques et ou isotopiques afin de suivre le cheminement des éléments apportés *in situ*. Appliqués à différentes profondeurs dans le sol, l'utilisation combinée de traceurs (Sr, Rb et ^{15}N) a mené à la mise en évidence d'une spécialisation fonctionnelle des racines avec la profondeur dans des plantations d'eucalyptus au Brésil. La simulation d'une pluie enrichie en ^{44}Ca , ^{26}Mg et ^2H et son suivi dans une hêtraie sur sol acide dans le Morvan a permis de démontrer que le transfert de Ca et Mg dans l'écosystème était lent et que les cycles de ces éléments étaient très conservatifs. Le suivi dynamique de feuilles de hêtre enrichies en ^{15}N lève le voile sur la biogéochimie de l'azote dans une jeune hêtraie. Des expériences en batch et incubations de sols avec traçage isotopique au ^{32}P et ^{33}P ont conduit à l'évaluation des processus de

disponibilité des différentes formes de phosphore dans des sols sous plantation de pins dans les Landes.

5. Bibliographie

Achat D.L., Augusto L., Morel C., Bakker M.R., 2011. Predicting available phosphate ions from physical-chemical soil properties in acidic sandy soils under pine forests. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 452-466.

Achat D.L., Bakker M.R., Augusto L., Morel C., 2013. Contributions of microbial and physical-chemical processes to phosphorus availability in Podzols and Arenosols under a temperate forest. *Geoderma*, 211-212, 18-27.

Achat D.L., Bakker M.R., Morel C., 2009. Process-based assessment of phosphorus availability in a low phosphorus sorbing forest soil using isotopic dilution methods. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 2131-2142.

Almeida J.C.R., Laclau J.-P., Gonçalves J.L.M., Ranger J., Saint-André L., 2010. A positive growth response to NaCl applications in Eucalyptus plantations established on K-deficient soils. *Forest Ecology and Management*, 259, 1786-1795.

Battie-Laclau P., J.-P., Beri C., Mietton L., Muniz M.R.A., Arenque B.C., Piccolo M.C., Jordan-Meille L., Bouillet J.-P., Nouvellon Y., 2014. Photosynthetic and anatomical responses of Eucalyptus grandis leaves to potassium and sodium supply in a field experiment. *Plant, Cell & Environment*, 37, 70-81.

Bolou-Bi E.B., Vigier N., Poszwa A., Boudot J.P. Dambrine E., 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains; France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87 (2012) 341–355

Caner, L., Zeller, B., Dambrine, E., Ponge, J.-F., Chauvat, M., Llanque, C., 2004. Origin of the nitrogen assimilated by soil fauna living in decomposing beech litter. *Soil Biology & Biochemistry* 36, 1861-1872.

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.

Göransson, H., Ingerslev, M. & Wallander, H., 2008. The vertical distribution of N and K uptake in relation to root distribution and root uptake capacity in mature Quercus robur, Fagus sylvatica and Picea abies stands. *Plant and Soil*, 306, 129–137.

Hatton, P.-J., Kleber, M., Zeller, B., Moni, C., Plante, A.F., Townsend, K., Gelhaye, L., Lajtha, K., Derrien, D., 2012. Transfer of litter-derived N to soil mineral-organic associations: Evidence from decadal N-15 tracer experiments. *Organic Geochemistry* 42, 1489-1501.

Laclau, J.-P., Ranger, J., Gonçalves, J.L.M., Maquère, V., Krusche, A.V., M'Bou, A.T., Nouvellon, Y., Saint-André, L., Bouillet, J.-P., Piccolo, C.M. & Deleporte, P., 2010. Biogeochemical cycles of nutrients in tropical *Eucalyptus* plantations: main features shown by intensive monitoring in Congo and Brazil. *Forest Ecology and Management*, 259, 1771–1785.

Legout A. Hansson K., van der Heijden G., Laclau J.P., Augusto L., Ranger J. ; Fertilité chimique des sols forestiers : concepts de base (Soumis RFF).

Poszwa A, Ferry B, Dambrine E, Pollier B, Wickman T, Loubet M & Bishop K 2004 : Variation of Ca and Sr concentrations and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratio variation in boreal forest

- ecosystems: Role of biocycling and depth of root uptake. *Biogeochemistry* 67: 1-20.
- Ranger, Goutal, Gelhaye, Bonnaud, Nourrisson, Demaison, Lefevre, and Brethes, 2012. Effet de la mécanisation des travaux sylvicoles sur la qualité des sols forestiers : dynamique de la restauration naturelle ou assistée de leur propriétés physiques.
- Remusat, L., Hatton, P.-J., Nico, P.S., Zeller, B., Kleber, M., Derrien, D., 2012. NanoSIMS study of organic matter associated with soil aggregates: advantages, limitations and combination with STXM. *Environmental Science & Technology* 46, 3943-3949.
- Sarris D., Siegwolf R., Körner C., 2013. Inter- and intra-annual stable carbon and oxygen isotope signals in response to drought in Mediterranean pines, *Agric. For. Meteorol.*, (168) 0: 59-68.
- Van der Heijden, G., 2013, Apport du multi-traçage isotopique (26Mg, 44Ca et 2H) à la connaissance des flux d'éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers. Thèse de doctorat, AgroParisTech, 277p
- Zeller, B., Colin-Belgrand, M., Dambrine, E., Martin, F., 2001. Fate of nitrogen released from N-15-labeled litter in European beech forests. *Tree Physiology* 21, 153-162.
- Zeller, B., Colin-Belgrand, M., Dambrine, E., Martin, F., Bottner, P., 2000. Decomposition of N-15-labelled beech litter and fate of nitrogen derived from litter in a beech forest. *Oecologia* 123, 550-559.
- Zeller, B., Dambrine, E., 2011. Coarse particulate organic matter is the primary source of mineral N in the topsoil of three beech forests. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 542-550.

Tableau 1 : Abondance des isotopes de quelques éléments couramment utilisés comme traceurs dans les études environnementales, rapport isotopiques recherchés (notation δ en référence à un standard), et amplitudes de variations isotopiques naturelles connues à l'heure actuelle dans l'environnement

Élément	Isotope léger	abondance	Isotope lourd	abondance	Composition isotopique	Amplitude*
	Symbole		Symbole			
Carbone	^{12}C	98,89 %	^{13}C	1,11 %	$\delta^{13}\text{C}$	
Azote	^{14}N	99,63 %	^{15}N	0,37 %	$\delta^{15}\text{N}$	
Hydrogène	^1H	99,98 %	^2H	0,01 %	$\delta^2\text{H}$	
Oxygène	^{16}O	99,76 %	^{18}O	0,2 %	$\delta^{18}\text{O}$	
Mg	^{24}Mg	78,7	^{26}Mg	11,17	$\delta^{26}\text{Mg}$	5‰
			^{25}Mg	10,13	$\delta^{25}\text{Mg}$	
Ca	^{40}Ca	96,97	^{44}Ca	2,06	$\delta^{44}\text{Ca}$	5 ‰
			^{42}Ca	0,64		
			^{43}Ca	0,145		
			^{46}Ca	$33 \cdot 10^{-4}$		
			^{48}Ca	0,18		
Sr	^{86}Sr	9,86	^{87}Sr	7,02	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
			^{85}Sr	0,56		
			^{88}Sr	82,56		

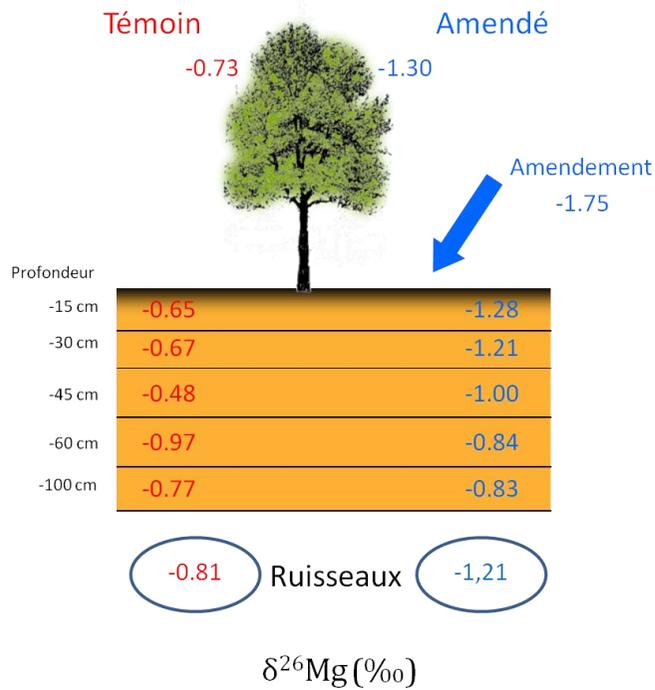


Figure 1 : Composition isotopique en Mg mesurée dans les sols, les eaux et les arbres (hêtres) des BVF de Cornimont, sur granite, 7 ans après l'apport. A gauche, BVF témoin, à droite BVF amendé. D'après Bolou Bi et al, In prep.

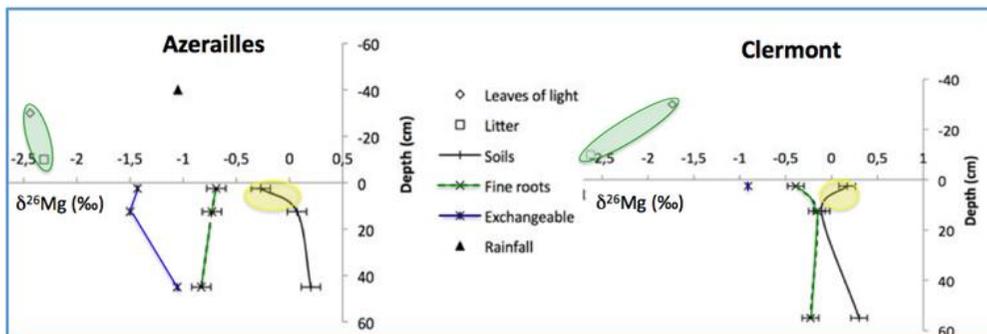


Figure 2 : Composition isotopique en Mg mesurée dans les sols, les eaux et les arbres des BVF de Azerailles (à gauche) et de Clermont en Argonne (à droite).

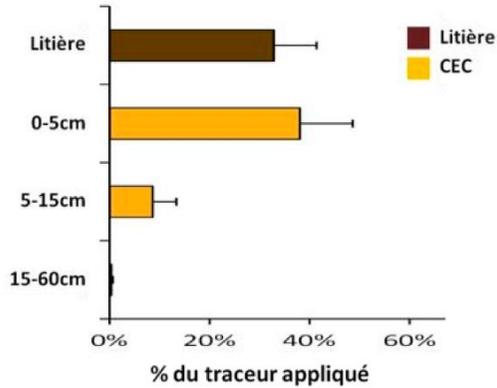
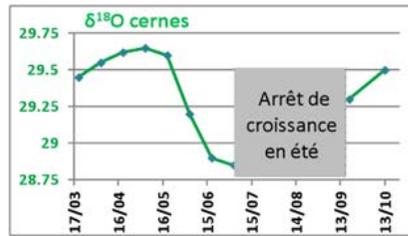
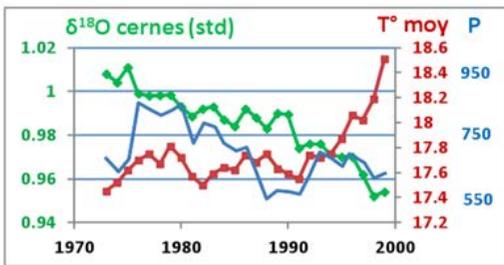


Figure 3 : Pourcentages de ^{44}Ca retrouvés dans la litière et sur le complexe d'échange dans les sols à différentes profondeurs, deux ans après enrichissement.



Chaque segment correspond à 10% de croissance

Figure 4. Variation de la composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) dans les cernes de pins d'Alep : sur le graphe de gauche (4a), entre 1972 et 2000, sur celui de droite (4b) dans des micro-segments de cernes correspondant au bois formé chaque mois au cours d'une année.

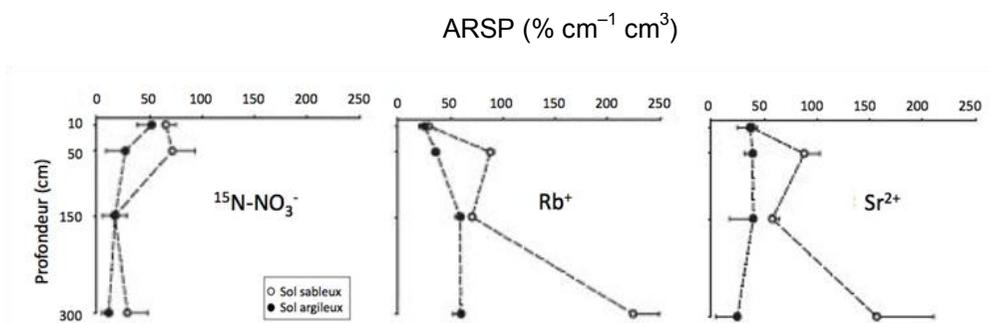


Figure 5 : Activité racinaire spécifique potentielle (ARSP, indicateur de la quantité de traceur absorbée à chaque profondeur par unité de longueur de racine) dans une plantation d'eucalyptus en fin de rotation au Brésil, 70 jours après application des traceurs.

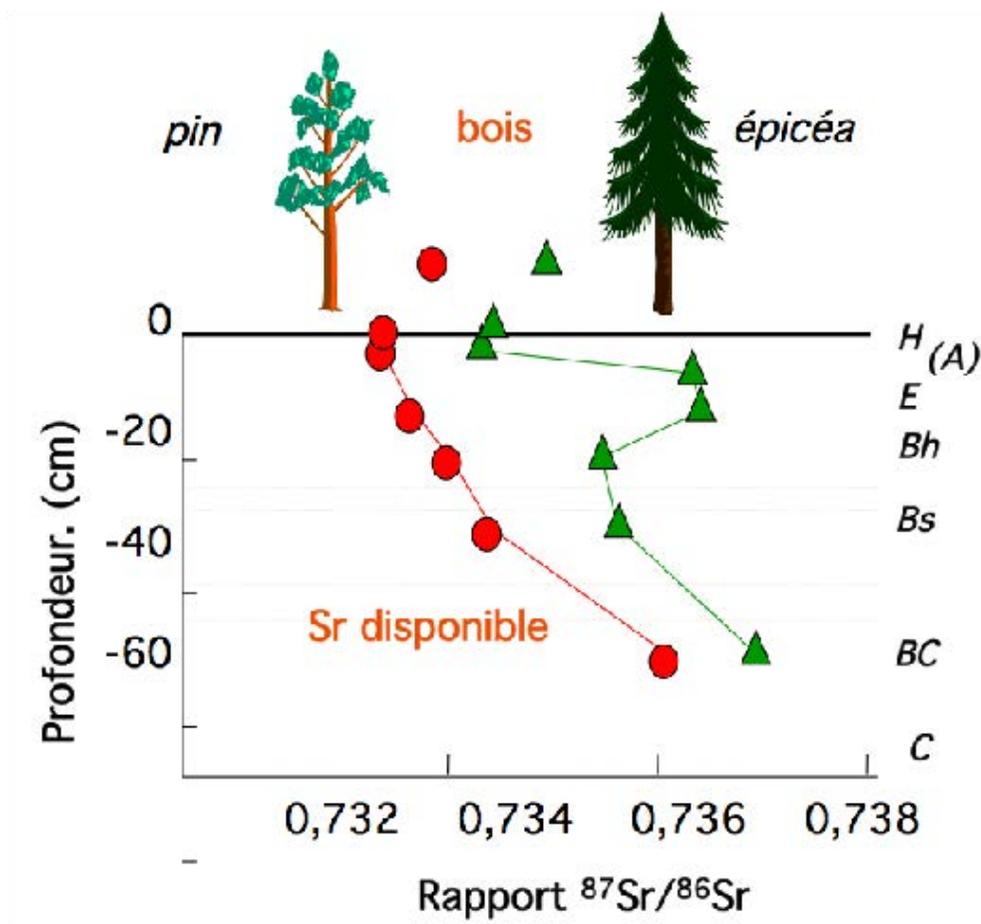


Figure 6. Comparaison de la composition isotopique du strontium (analogue du Ca) dans les sols et les arbres (pins et épicéas) en Suède pour estimer la profondeur de prélèvement minérale.

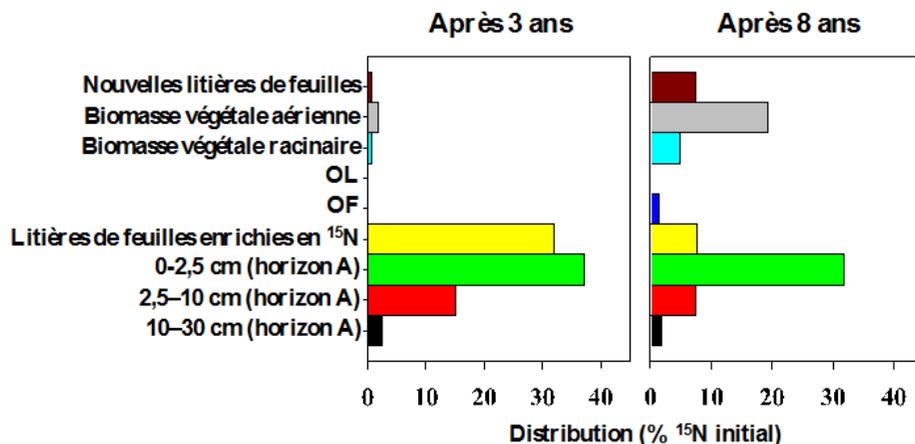


Figure 7. Distribution d'une cohorte de ^{15}N dans la futaie régulière de jeunes hêtres d'Ebrach (Allemagne), 3 et 8 ans après apport de feuilles de hêtre enrichies en ^{15}N . Les nouvelles litières de feuilles sont collectées après marquage au ^{15}N et remplacées par des litières non enrichies.

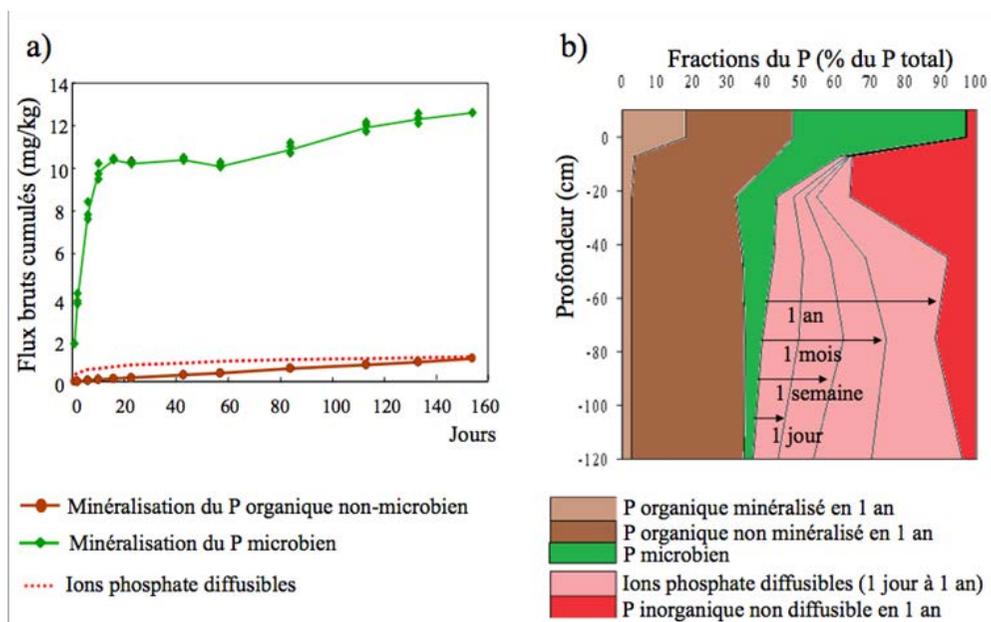


Figure 8 : Flux d'ions phosphate à l'interface solide-solution dans un sol minéral de surface (0-15 cm), quantifiés lors d'expériences en batch et incubations de sols avec traçage au ^{32}P et ^{33}P (partie a). Contributions des

différentes fractions organiques et inorganiques du P, en pourcentage du P total et en fonction de la profondeur du sol (exemple pour des sols des Landes de Gascogne sous plantations de pins (landes sèches) ; partie b).

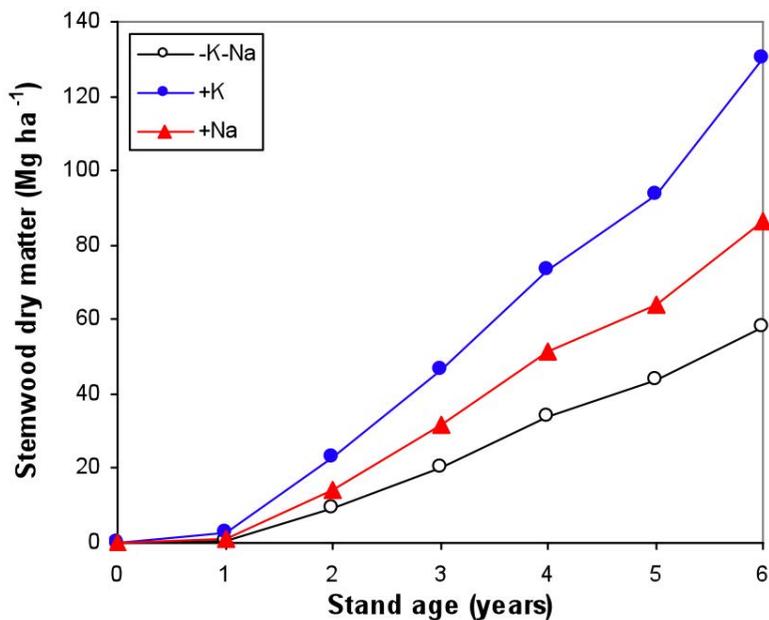


Figure 9. Production de biomasse de bois au cours d'une révolution forestière complète d'eucalyptus au Brésil (exploités 6 ans après plantation), en comparant un traitement témoin n'ayant reçu aucun apport de potassium (K) ni de sodium (Na), un traitement fertilisé avec du KCl et un traitement fertilisé avec du NaCl, sans apport de K.

Article 4 bis

Isotopic approach to trace water and nutrient dynamics in forest soils

POSZWA Anne¹, LEGOUT Arnaud^{2a}, LACLAU Jean-Paul³, VENNETIER Michel⁴, HATTON Pierre-Joseph^{2c}, ACHAT David Ludovic^{5,6}, BEDEL Léa^{1,2c}, RANGER Jacques^{2d}

¹ LIEC UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70 239- F-54506 VANDOEUVRE les Nancy. Tél. : 03 83 68 42 87, Mel : anne.pozswa@univ-lorraine.fr

² INRA Nancy, Unité Biogéochimie des écosystèmes forestiers, Route de l'Arboretum F-54 280 CHAMPENOUX Cedex. ^a Tél. : 03 83 39 40 73, Mel : legout@nancy.inra.fr, ^b Tél. : 03 83 39 40 68, Mel : pierre-joseph.hatton@nancy.inra.fr, ^c Tél. : 03 83 39 40 41, Mel : bedel.lea@gmail.com, ^d Tél. : 03 83 39 40 68, Mel : ranger@nancy.inra.fr

³ CIRAD, UMR Eco&Sols, Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & Agro-écosystèmes, 2 Place Viala, F34060 Montpellier, en poste au Brésil, Tél. : 55 11.3091.7600, Mel : jean-paul.laclau@cirad.fr

⁴ IRSTEA Aix en Provence, Unité Ecosystèmes méditerranéens et risques, 3275 Route de Cezanne, CS 40061, F-13182 Aix en Provence Cedex 5., Tél. 04 42 66 99 22, Mel : michel.vennetier@irstea.fr

⁵ INRA UMR 1391 ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon, France, Tel. 05 57 12 25 16, Mel : David.Achat@bordeaux.inra.fr

⁶ Bordeaux Sciences Agro, UMR 1391 ISPA, F-33170 Gradignan, France.

RFF - Special Issue - 2014 - REGEFOR 2013 WORKSHOPS

URL : <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/56265>

ISOTOPIC APPROACH TO TRACE WATER AND NUTRIENT DYNAMICS IN FOREST SOILS

POSZWA, A., LEGOUT, A., LACLAU, J-P., VENNETIER, M., HATTON, P-J., ACHAT, D.L., BÉDEL, L., RANGER, J.

This paper is the English translation of: «Approche isotopique pour tracer la dynamique de l'eau et des nutriments dans les sols forestiers», by POSZWA, A., LEGOUT, A., LACLAU, J-P., VENNETIER, M., HATTON, P-J., ACHAT, D-L., BEDEL, L., RANGER, J. - Revue forestière française, 4-2014. <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/4752> © AgroParisTech, 2014.

ABSTRACT

Forest soil fertility is generally estimated by studying the water and nutrient cycles essential to living organisms (*i.e.* biogeochemical cycles). Use of geochemical and/or isotopic tracers is an innovative, complementary approach to more traditional studies. Experimental procedures and results of some recent studies in forest ecosystems using natural tracers (*e.g.* ^{18}O , ^{13}C , ^{26}Mg) or artificially supplied tracers (*e.g.* enrichment in Sr, Rb, ^{15}N , ^{44}Ca , ^{26}Mg , ^{32}P) are presented. Results are discussed in terms of relevance for using these tools to identify sources, to estimate residence times of water and elements, and to trace nutrient fluxes, of both organic and mineral origins, that are internal or external to the ecosystem.

INTRODUCTION

Forest ecosystems are generally adapted to unfavourable environments, but increasingly encounter considerable constraints, particularly due to climate change, and in certain areas increased biomass removal. Forest soil fertility is traditionally estimated by measuring nutrient pools and water stocks in multiple soil horizons and by quantifying input and output fluxes of elements in the ecosystem (Legout et al, same issue). Functioning of forest ecosystems is characterised by strong and variable interactions over time between physical, chemical and biological processes, which makes it difficult to define the concept of fertility. The *in situ* monitoring of an ecosystem provides access to net fluxes, in which soil represents a "black box". This "box" receives influxes (sources) and emits outfluxes (sinks) that conventional methods do not distinguish or explain.

Many research questions about nutrient cycles remain:

- (i) What is the contribution of atmospheric deposition (wet and dry deposition, direct foliar absorption)?
- (ii) How can we better understand mineral weathering and degradation of soil organic matter? Which organisms are involved? What are the sources? What are the fluxes? How much organic matter is stored in the soil in an available form?
- (iii) What is the contribution of processes related to trees (spatial and temporal location of root uptake, allocation and immobilisation in the different compartments)?

The role of biogeochemical cycles is still not well-known in the functioning of forest ecosystems, the contribution to soil fertility, their ability to resist certain constraints (natural and anthropogenic) and their capacity to maintain or restore ecosystem quality. Better understanding is needed about water and nutrient dynamics within and between different compartments of the ecosystem. Use of geochemical and/or isotopic tracers is an innovative and complementary approach to more conventional studies, which nonetheless remain necessary for studying biogeochemical cycles. Use of these tools has increased due to the recent development of high-performance analytical techniques and the diversification of tracers.

In environmental studies, these tracers are relevant for observing the dispersion of specific elements or groups of elements through the ecosystem and identifying sources that feed the exchangeable compartment of soil, the water and living organisms. Some are helpful in identifying physico-chemical or biological processes.

After an overview of the methodological approaches used in this field, we present results of recent studies that investigated the functioning of forest ecosystems. These examples illustrate the appeal and usefulness of this approach for improving understanding of water and nutrient bioavailability, soil fertility, and mineral and water nutrition of trees.

GENERAL CHARACTERISTICS OF THE METHOD

Definition and principle of the method using isotopic tracers

Each chemical element has several isotopes with the same number of electrons and protons, but a different number of neutrons in the nucleus. Isotopes of an element have almost identical chemical properties, but their mass and nuclear properties may differ: some are radioactive while others are stable. Radioactive isotopes have been used for a long time to date continental environments, with application in soil studies (^{14}C) to estimate the age of soils and quaternary sediments. Radioactive isotopes, such as ^{32}P or ^{33}P , are used in the laboratory to determine potentially available P-reserves in soils. Various stable isotopes are used as tracers of sources and/or processes. Table 1 presents the stable isotopes of elements used in this study, their abundance and the range of currently known natural isotopic variations.

Table 1: Isotope abundance, isotopic ratios of elements commonly used as tracers in environmental studies and intervals of natural isotopic variations currently known in the environment (δ notations are calculated in reference to international tracers specific to each element).

Element	Light Isotope		Heavy isotope		Isotopic composition	Range
	Symbol	Abundance	Symbol	Abundance		
Carbon	^{12}C	98.89%	^{13}C	1.11%	$\delta^{13}\text{C}$	
Nitrogen	^{14}N	99.63%	^{15}N	0.37%	$\delta^{15}\text{N}$	
Hydrogen	^1H	99.98%	^2H	0.01%	$\delta^2\text{H}$	
Oxygen	^{16}O	99.76%	^{18}O	0.20%	$\delta^{18}\text{O}$	
Magnesium	^{24}Mg	78.70%	^{26}Mg	11.17%	$\delta^{26}\text{Mg}$	5‰
Calcium	^{40}Ca	96.97%	^{25}Mg	10.13%	$\delta^{25}\text{Mg}$	5‰
			^{44}Ca	2.06%	$\delta^{44}\text{Ca}$	
			^{42}Ca	0.64%		
			^{43}Ca	0.145		
Strontium	^{86}Sr	9.86%	^{46}Ca	$33 \times 10^{-4}\%$		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
			^{48}Ca	0.18%		
			^{87}Sr	7.02%		
			^{85}Sr	0.56%		
			^{88}Sr	82.56%		

Stable isotopes: tracers of sources and/or processes

One essential condition for considering an isotopic system a suitable tracer of sources is a significant difference in the chemical and/or isotopic compositions of these sources. Their contribution to a mixture can be quantified in various compartments, and their isotopic composition should not be

modified by bio-physicochemical reactions. Strontium (Sr) is widely used in this context to study processes on the Earth's surface, such as soil mineral weathering, soil formation, and the origin and mobility of cations.

Some tracers, such as isotopes of light elements (*e.g.* nitrogen ^{15}N , carbon ^{13}C , magnesium ^{24}Mg , calcium ^{44}Ca , oxygen ^{18}O), undergo isotopic fractionation during physico-chemical or biological reactions. This means that one isotope, due to its heavier or lighter weight, is preferentially involved in a reaction. The isotopic composition of the product of this reaction will differ from that of the initial substrate. These tracers highlight biological processes (*e.g.* tree uptake, plant internal translocations), chemical reactions, interactions between elements, or dynamics of certain elements. In certain contexts, they are useful for tracing element sources.

Determining isotopic composition of natural samples

Analytical methods are not explained in detail here because each isotopic system involves a specific protocol¹. Regardless of the tracer used, accurate measurements are always required to identify small isotopic variations between the soil, water and vegetation compartments (Table 1). The first step is to adequately and representatively sample the compartments². For solid matter (*e.g.* soil, vegetation), samples must be digested and purified to collect the isotopes in the gas phase (*e.g.* C isotopes) or liquid phase (*e.g.* Mg or Ca isotopes). Liquids are treated in specific ion-exchange resins to purify the studied element before measuring its isotopic composition by mass spectrometry (mass spectrometer or ICP MS multi-collection). The principle of the measurement is to separate and detect the elements according to their mass and charge.

Another approach is to provide a known amount of tracer(s) in excess in a compartment; which is called "isotopic enrichment". The concept is to create a strong gradient in isotopic composition, which facilitates monitoring the kinetics of element transfer through the ecosystem. Tracing can be accomplished *in or ex situ* to study the processes finely. Enrichment does not require such accurate analytical isotopic precision, at least in the initial phase, but the dilution related to redistribution in the long-term ecosystem requires sophisticated determinations. The high cost of the tracer often limits its use in experimental systems.

DYNAMICS OF ELEMENTS IN FOREST ECOSYSTEMS

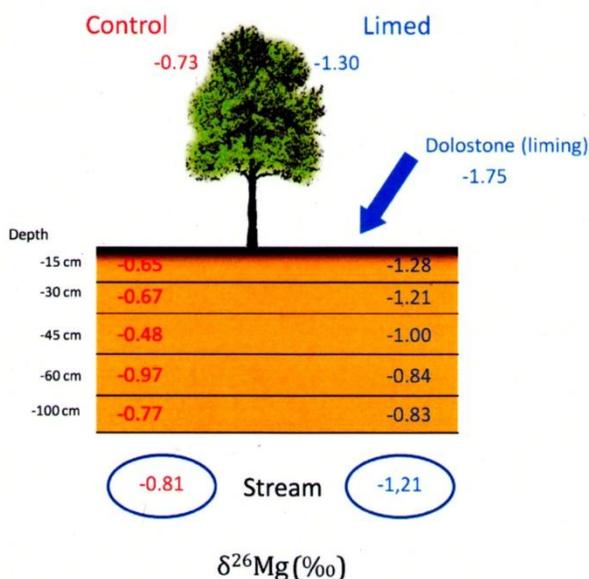
Acidification of soil and water and possible restoration by liming

In 2003, small forested catchments with acidic soils developed on granite (Cornimont) and sandstone (Senone) bedrock were amended with limestone, dolostone and gypsum in the Vosges Mountains (France). Since then, soil, water and forest-stand quality, as well as animal communities, have been continually monitored. Figure 1 shows results of the Mg-cycle of the granitic Cornimont catchment. Isotopic variations measured in the control catchment (not amended) were attributed to key processes causing Mg-isotope fractionation (Bolou Bi et al., 2012). The liming material has a negative isotopic signature ($\delta^{26}\text{Mg}$ of -1.75‰) compared to other compartments and sources of Mg in the system. In the amended catchment, the negative $\delta^{26}\text{Mg}$ of certain compartments seven years after treatment indicate that the Mg in lime has reached tree leaves, participated in saturation of the soil-exchange complex up to 45 cm deep, and begun to leave the catchment in the streamwater. These results corroborate those from more conventional techniques, which show an increase in Mg concentration in the exchangeable pool of upper soil layers, in tree leaves, and at the outlet of the amended catchment. The isotopic approach demonstrates that the Mg increase after amendment is the dissolution of liming material and not the transfer of pre-existing Mg in the ecosystem.

¹for more details, see: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TCS-32_fr_web.pdf, pp 107-136 or <http://stableisotopefacility.ucdavis.edu/>

²for water samples, see: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TCS-32_fr_web.pdf, pp 107-136

Figure 1: Mg isotopic composition observed in soil, water and trees (beech) of the Cornimont catchment (Vosges) seven years after liming. The control catchment is on the left and the limed catchment is on the right (Bolou Bi et al., in press).

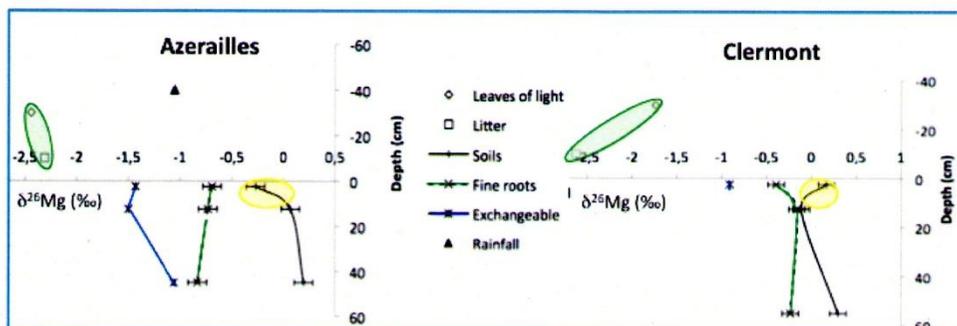


Geochemical functioning of soils sensitive to compaction

Intensification of forestry leads to increased traffic of heavy machinery. This increases the risk of degradation of compaction-sensitive fine-textured soils, which are abundant on the Lorraine plateau (France). Two experimental sites, Clermont-en-Argonne (Meuse) and Azerailles (Meurthe-et-Moselle), were established in Lorraine (Cooperation INRA / ONF). Soils on both sites have similar physical properties, *i.e.* a 50 cm silty layer resting on a clayey substrate. Both soils are rich in Ca and Mg in the clayey layer, but the silt layer at Clermont-en-Argonne is more acidic (pH < 4.5) than at Azerailles (pH > 4.5) (Ranger et al., 2012).

Isotopic analyses of ecosystem compartments were performed to study the Ca and Mg cycles and to link soil chemical properties to soil physical properties, soil susceptibility to compaction and the rate of porosity recovery after compaction. At both sites, soils and trees had similar relative Mg isotopic variations, which confirms significant isotope fractionation by biological or physico-chemical processes (Fig. 2). Isotopic fractionation existed between tree leaves and the forest floor only at Clermont-en-Argonne ($\delta^{26}\text{Mg}$ of -1.7‰ and -2.6‰, respectively). This suggests strong Mg retranslocation before litter fall, which probably resulted from the low Mg availability in the soil of this site. The multi-isotope approach (Mg, Ca, Sr) assessed functionality of the physical system, its relation to fertility and the potential impact of compaction.

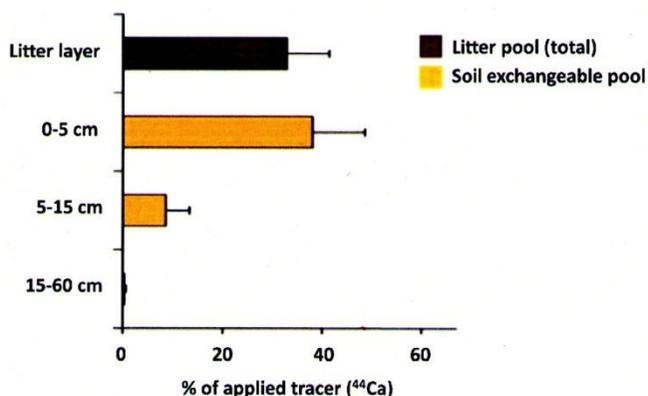
Figure 2 : Mg isotopic composition measured in soil (bulk and exchangeable stores), rainwater and trees at the Azerailles and Clermont-en-Argonne experimental sites.



Nutrient cycling in forest ecosystems on acid soil

To better understand Ca and Mg cycles, a multi-isotope tracing (^2H , ^{26}Mg , ^{44}Ca) experiment was conducted at an experimental site in the Breuil-Chenue forest (Nièvre department, France), in a 30-year-old beech plantation growing on a soil poor in Ca and Mg (Van der Heijden, 2013). Tracers were sprayed in a soluble form on the soil surface in April 2010. Dynamics of these isotopes in ecosystem compartments were then monitored regularly. Retention of Ca (and to a lesser extent Mg) in humus (the OI layer) and mineral soil was high (Fig. 3), confirming the important role of organic exchange. Use of these tracers highlights the slow redistribution of Mg and Ca in the ecosystem from the forest floor to the soil and from the roots to the tree canopy. This behaviour is attributed mostly to the affinity of these ions for organic material. This study also confirmed the conservative nature of Mg and Ca cycles, even under highly acidic conditions, as their loss in drainage after two years was zero. The isotopic balance of the ecosystem two years after tracer enrichment was nearly 100%. This demonstrates the great appeal of the isotope-tracing approach, especially on sites also using the conventional flux-measurement approach, as it provides a more relevant assessment than using only one approach.

Figure 3 : Percentages of applied tracer (^{44}Ca) in the forest floor and on the exchange complex in soils at different depths, two years after enrichment (Breuil-Chenue experiment, Nièvre, France).



DEPTH OF WATER AND NUTRIENT UPTAKE BY VEGETATION

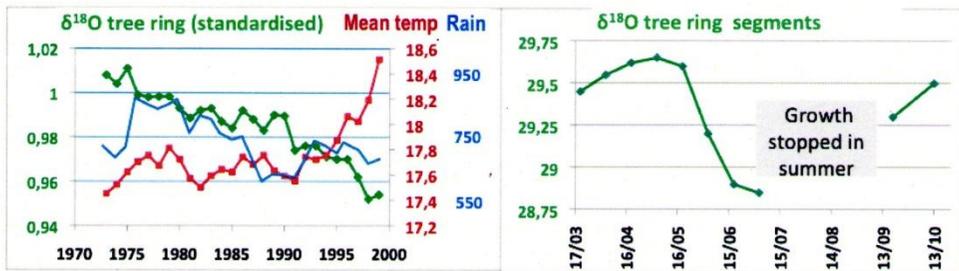
Climate change and water reserves in Mediterranean soils

In stands of Aleppo pine in Cyprus, O isotopes were used to understand tree response to drought and drought's relation with tree mortality (Sarris et al., 2013). Oxygen's ^{18}O isotope is heavier than its ^{16}O dominant atom, and water that contains more ^{18}O requires more energy to evaporate. The O isotopic signature ($\delta^{18}\text{O}$) of rainwater is thus positively correlated with temperature. The isotopic signature $\delta^{18}\text{O}$ measured in tree rings reflects the isotopic composition of the water taken up from the soil by roots during tree-ring formation.

A negative correlation appears between the $\delta^{18}\text{O}$ of tree rings and mean annual temperatures from 1970-2000 (Fig. 4a). This contradicts the usual relation between $\delta^{18}\text{O}$ and temperatures, but it parallels the gradual decrease in rainfall over time. In the Mediterranean region, deep water, low in ^{18}O , comes from winter precipitation. Rainfall in late spring and summer, enriched in $\delta^{18}\text{O}$, is quickly used by vegetation and evaporated, never reaching deep soil layers. The observed trend suggests that trees are using water taken up increasingly deeper by roots, or that their rings were formed earlier in spring and later in autumn (phenological shift linked to climate change).

According to intra-annual isotopic variations in tree rings, aridity of the climate in May forced trees to tap into deep- water sources poor in ^{18}O (Fig. 4b). The increase in the $\delta^{18}\text{O}$ signal between September and October attests to the gradual return to more superficial water uptake from autumn rains.

Figure 4 : Time-series of oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) in tree rings of Aleppo pine (Sarris et al. 2013), on the left from 1972-2000 (5-year means) with mean annual temperature ($^{\circ}\text{C}$) and rainfall (mm) and on the right, in micro-segments of rings corresponding to wood formed each month during a growing season.



Studies of ring widths in different Mediterranean regions from Cyprus to rural Provence (France) (data not shown) confirm these results. When aridity increases, annual ring growth is correlated with the climate of the 3-5 previous years, which suggests that the available water comes from increasingly deeper soil layers, where the stock depends on several years' cumulative rainfall.

Depth of nutrient uptake in Brazilian eucalyptus plantations

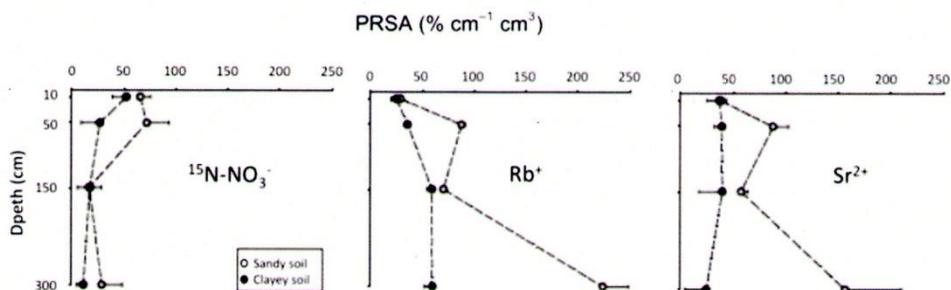
Eucalyptus plantations were studied to gain insight into uptake by deep roots of water and nutrients leached from upper soil layers. Fertilisation is necessary to maintain the high production of these plantations (around $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) and the amount of fertiliser that can be applied while avoiding deep drainage losses is an important economic issue.

Labelling occurred twice on two soils with contrasting textures (sandy vs clayey). Solutions labelled with ^{15}N -enriched nitrate, Rb (K analogue) and Sr (Ca analogue) were applied to the soils using polyethylene pipes at depths of 10, 50, 150 and 300 cm. Care was taken to avoid polluting the upper soil layers. Tracers were applied at least 30 m from each other to decrease the risk that the same

root would take up multiple tracers. A root-activity index was calculated for each soil depth from the concentration of each element measured in neighbouring tree leaves 70 days after application. This index was then related to mean root length at the same soil depth to estimate the potential root specific activity, expressed per unit of root length, an indicator of the amount of tracer absorbed at each soil depth (Fig. 5).

Even though ^{15}N , Rb and Sr were applied at the same time and the same place, the ability of fine roots, calculated per unit length, to take up Rb in the deeper soil layers (and also Sr in the sandy soil), was greater than the ability to take up nitrates, whose uptake was similar at all depths. These results suggest a functional specialisation of deep roots for taking up cations and confirm previous observations of excised roots of beech, oak and Norway spruce. The results of this study and complementary studies that quantified nutrient losses through drainage (Laclau et al., 2010) led to a significant decrease in the amount of fertiliser applied to hundreds of thousands of hectares of eucalyptus plantations in Brazil.

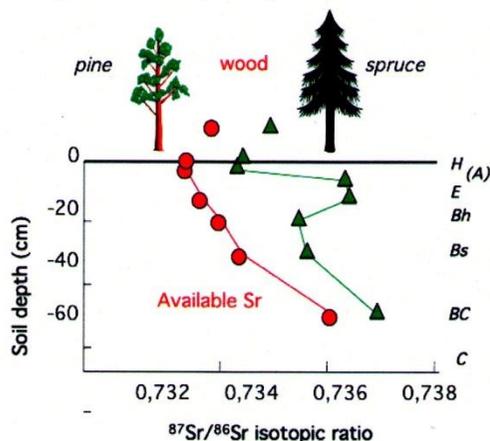
Figure 5: Potential root specific activity (PRSA, indicator of the amount of tracer absorbed at each soil depth, expressed per unit of root length) 70 days after application of tracers on a eucalyptus plantation at the end of a rotation in Brazil.



Depth of nutrient uptake in a boreal-forest ecosystem

Sr is a trace element analogous to Ca, and the study of natural $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios enables estimation of Ca sources in an ecosystem. In a mixed population of pine and spruce trees on podzols in northern Sweden, the K-rich rocks have a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature (≈ 0.75), whereas the signature of rain is significantly lower (≈ 0.71). An isotopic gradient that increases with depth exists in the soil due to the decreasing contribution of Sr from rainfall. In this study (Poszwa et al., 2004), the gradients measured under pine and spruce (Fig. 6) were modelled and explained by (i) the greater return of Sr to the soil via the annual fall of spruce needles (more abundant than that from pine trees, with higher Ca and Sr concentrations than pine needles) and (ii) specific weathering under spruce (*i.e.* a radiogenic peak in the E horizon of the podzol). The Sr isotopic composition in the vegetation reflects the Sr taken from the soil, which makes it possible to estimate the mean depth at which trees take up Sr, and consequently that for Ca. Pines take up Sr and Ca at a depth of approximately 20 cm, whereas spruces take them up at a depth of approximately 10 cm. These results show that mineral uptake in the two species remains relatively shallow but slightly deeper for pines. They supplement a previous study of the same population using O and H isotopes that concluded that pines had deeper water uptake.

Figure 6: Comparison of the isotopic composition of strontium (Sr) (a Ca analogue) in soils and trees (pine and spruce) in Sweden to estimate the depth of nutrient uptake by roots.

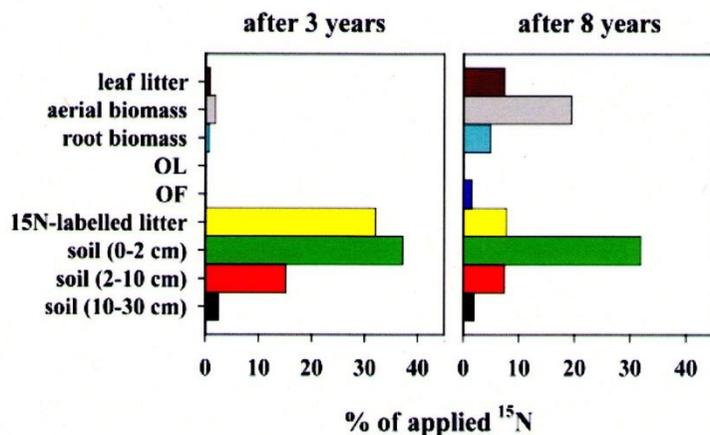


PROCESSES IN SOILS

Fate of nitrogen from labelled litter spread on the forest floor

N is often a limiting nutrient for both tree growth and soil C sequestration. Leaf litter is the main N source for non-fertilised forest soils. ^{15}N -enriched beech leaves were used to better understand N cycling in a young beech stand (Ebrach forest experimental site, Germany). Leaf litter was quickly colonised and transformed by both soil fauna and soil fungi. After less than 1 year, fungi had assimilated about 15% of N derived from litter, mainly labile compounds. After the same period, herbivory and soil eating-fungi had assimilated about the same amount of these labile compounds. Three years after litter-fall, the combined activity of soil fauna and transfer processes led to (i) a small (2-4%) but rapid N uptake by trees (mainly as mineral compounds) and (ii) rapid transfer of 55% of N from litter to soil surface layers (Zeller et al., 2001) (Fig. 7). This transfer mainly occurred as litter fragments were preferentially mineralised by soil microorganisms, whose activity increased N bioavailability for trees. Eight years after litter-fall, 30% of its N was again taken up by trees and mainly allocated to aboveground tree compartments (Fig. 7). Similarly, forest-floor fragments gradually aggregated on contact with soil organo-mineral complexes (Hatton et al., 2012). N transfer to stable aggregates prevents its mineralisation by microorganisms, ensuring its own retention and that of the associated C. Monitoring the fate of litter N at the nanoscale highlighted the role of microorganisms in forming and retaining organic matter in the form of organo-mineral complexes stable at a decadal scale. This ^{15}N enrichment experiment identified mechanisms of N redistribution and quantified their fluxes in multiple compartments of contrasting forest ecosystems. In the long-term, this kind of approach will enable development of new management practices, optimise bioavailability of soil N for trees and increase the soil's ability to stock C.

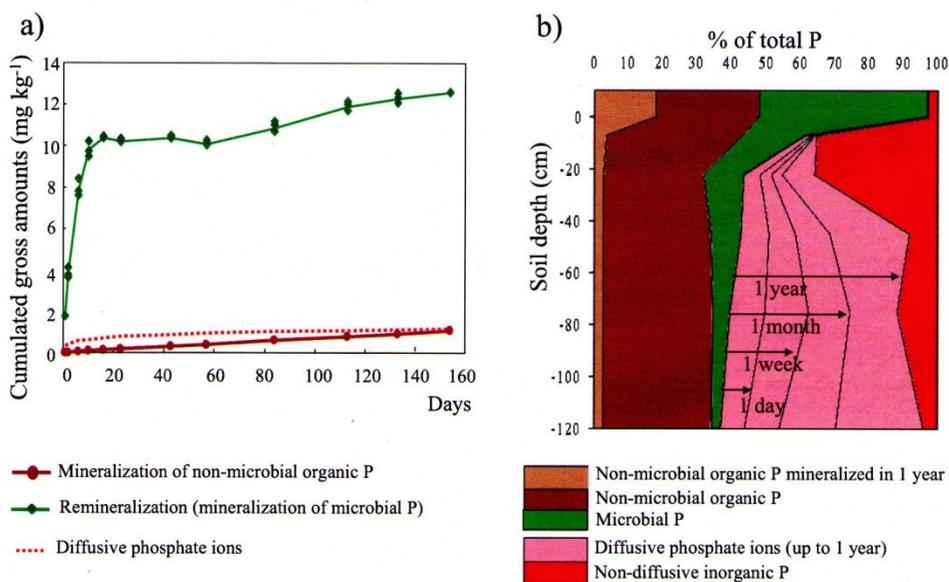
Figure 7: Distribution of a cohort of ^{15}N in the young beech forest of Ebrach (Germany), 3 and 8 years after the deposition of ^{15}N -enriched leaves to the soil surface. New beech leaf litter was collected after labelling with ^{15}N and replaced by non-enriched litter.



Phosphorus availability in forest soils

P is a limiting nutrient for forest growth; however, the processes governing P availability remain poorly understood. An experiment used isotopic labelling with ^{32}P and ^{33}P to study P availability in soils of Landes de Gascogne (France), which are highly P-deficient, for maritime pines (*Pinus pinaster* Sol.) (Fig. 8). Processes that replenish phosphate ions in the soil solution include (i) physico-chemical diffusion, which depends on inorganic forms of P, and (ii) microbial processes (mineralisation of organic non-microbial P and turnover of P in soil microorganisms). Measuring diffusible P-ions in soil suspensions over time describes fast and slow reactions (related to the porosity of the solid phase) (Fig. 8a). These reactions, identified by ^{32}P isotopic dilution, can be predicted from soil physico-chemical properties (Achat et al., 2011). Flux dynamics of organic-P mineralisation and re-mineralisation of microbial P can be assessed by combining soil incubation under controlled conditions with ^{33}P labelling (Achat et al., 2009) (Fig. 8a). In the study at Landes de Gascogne, the contribution of microbiological processes to P availability decreased with soil depth, while that of physico-chemical processes (diffusion) increased (Fig. 8b).

Figure 8. (a): Flux of phosphate ions at the solid-solution interface in a sample from the soil surface layer (0-15 cm), quantified in batch experiments and incubations using ^{32}P and ^{33}P tracers. **(b)** Contributions of organic and inorganic-P fractions, expressed as a percentage of total P for samples taken at different soil depths (example from pine plantations of Landes de Gascogne, France).

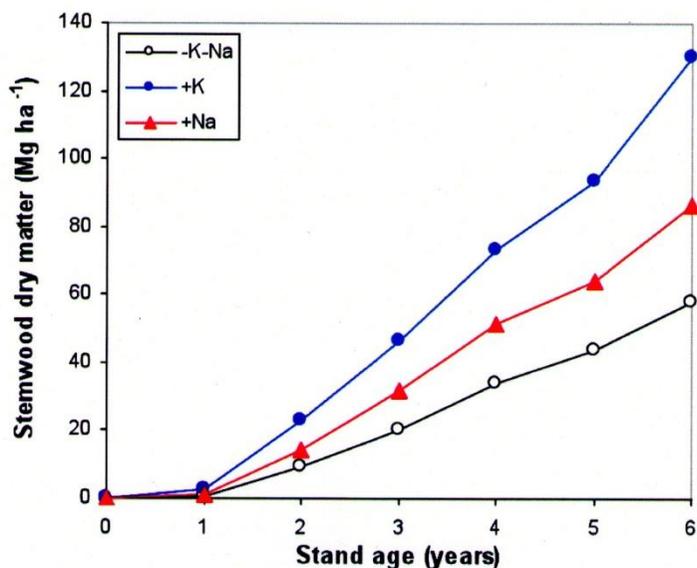


Nutrient substitution in eucalyptus plantations

Eucalyptus plantations in the Congo that responded to potassium (K) fertilisers much less than plantations with similar soil K-stocks in other regions led to the hypothesis that sodium (Na) can partially replace K in the physiology of eucalyptus trees (substitution between these elements has been described in the literature for other plant species). An experiment was set up in Brazil to test the hypothesis that high atmospheric deposition of NaCl in coastal areas allows eucalyptus to partially substitute K with Na and thus increase wood production (Almeida et al., 2010). A control treatment without K or Na input was compared to treatments receiving either K or Na, or a mixture of both. All treatments were fertilised with other nutrients to study the specific effect of K and Na.

NaCl application increased harvested wood by more than 30 t of dry matter ha⁻¹ compared to the control treatment (Fig. 9). NaCl application increased Na concentrations in above ground biomass but did not change K concentrations. Partial substitution of K with Na in tree physiology may explain this response (Battie-Laclau et al., 2014). These results suggest that K fertilisers do not need to be purged of Na. They also explain the relatively high biomass production observed in coastal plantations receiving no fertiliser but high atmospheric deposition of marine aerosols. Experiments are currently underway to explore replacing the current supply of pure KCl fertiliser with a mixture of KCl and NaCl to take advantage of the low cost of NaCl.

Figure 9: Wood biomass production over an entire rotation of a eucalyptus plantation in Brazil (harvesting 6 years after planting). Comparison between the control treatment receiving no potassium or sodium (-K-Na), the treatment fertilised with KCl (+K), and the treatment fertilised with NaCl (+Na, without addition of K).



CONCLUSION

Recent studies illustrate the appeal of using geochemical and isotopic tracers to improve knowledge about bioavailability of water and elements, soil fertility and plant nutrition. Depending on the context and the tracer(s), these approaches define sources, estimate the residence time of water and elements, trace fluxes of nutrients and identify processes that control biogeochemical cycles.

The approaches presented in this article may not completely replace more conventional approaches (e.g. flux measurements, mass balance, input-output budgets). These new tools are powerful, but sometimes difficult and expensive to implement; therefore, they should be used only when conventional approaches fail to meet objectives. When sources of nutrients or elements have sufficiently distinct geochemical or natural isotopic compositions, it is possible to exploit these differences. The natural abundance approach assesses fluxes only in systems in equilibrium, where the sources are few (ideally two), and when rigorous flux measurement and modelling are performed. It is not so effective when sources have similar or multiple signatures, or when systems are not in equilibrium. Artificial enrichment is complementary and consists of creating an isotopically enriched pool of element(s) and measuring its isotopic dilution in the ecosystem over time. It is now widely used by the scientific community for N, C, H, O and has progressively increased for other elements such as Mg and Ca.

Combination of approaches of natural and enriched abundance, and the simultaneous use of different isotopic systems (C, N, O, Ca, Mg) and/or geochemical tracers (Li, B) coupled with *ex situ* and *in situ* experiments will overcome a number of obstacles in the near future and will respond, at least in part, to the questions raised in the introduction. For example, the d¹⁸O signature used to estimate the depth of water uptake in the Mediterranean region could be used in other regions and consider the phenological shift in growth due to climate change. Mg isotopes may be useful tracers of functional processes, for example, to quantify internal Mg translocation in trees on poor soils.

Monitoring changes in enriched litter through ^{13}C and ^{15}N (or other tracers) will refine understanding of decomposition and stabilisation of soil C. Use of *in situ* multi-element tracing (^{13}C and ^{15}N) on eucalyptus plantations in Brazil submitted to artificially limited rainfall will improve understanding of element storage/remobilisation in trees and partition between above or belowground compartments under different environmental conditions. Further studies could be conducted to predict P availability from physico-chemical and microbial reactions (described by isotope dilution) and soil physico-chemical properties. Isotopic tools are highly useful for understanding soil functioning and identifying sources and dynamics of elements, which is the basic knowledge necessary for sustainable management of soil and forest-ecosystem functions.

Anne POSZWA

LIEC UMR 7360 CNRS
Université de Lorraine
Boulevard des Aiguillettes
BP 70 239
F-54506 VANDOEUVRE les Nancy
anne.pozswa@univ-lorraine.fr

Arnaud LEGOUT

Centre INRA de Nancy-Lorraine
Unité Biogéochimie des écosystèmes
forestiers
Route de l'Arboretum
F-54280 CHAMPENOUX Cedex
legout@nancy.inra.fr

Pierre-Joseph HATTON

Centre INRA de Nancy-Lorraine
Unité Biogéochimie des écosystèmes
forestiers
Route de l'Arboretum
F-54280 CHAMPENOUX Cedex
pierre-joseph.hatton@nancy.inra.fr

Léa BEDEL

Centre INRA de Nancy-Lorraine
Unité Biogéochimie des écosystèmes
forestiers
Route de l'Arboretum
F-54280 CHAMPENOUX Cedex
bedel.lea@gmail.com

Jacques RANGER

Centre INRA de Nancy-Lorraine
Unité Biogéochimie des écosystèmes
forestiers
Route de l'Arboretum
F-54280 CHAMPENOUX Cedex
ranger@nancy.inra.fr

Jean-Paul LACLAU

CIRAD, UMR Eco&Sols
Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des
Sols & Agro-écosystèmes
2 Place Viala
F34060 MONTPELLIER
jean-paul.laclau@cirad.fr

Michel VENNETIER

IRSTEA Aix en Provence
Unité Ecosystèmes méditerranéens et risques
3275 Route de Cezanne
CS 40061
F-13182 AIX EN PROVENCE Cedex 5
michel.vennetier@irstea.fr

David ACHAT

INRA UMR 1391 ISPA
F-33140 VILLENAVE D'ORNON
Bordeaux Sciences Agro
UMR 1391 ISPA
F-33170 GRADIGNAN
David.Achat@bordeaux.inra.fr

LITERATURE CITED

- Achat (D.L.), Augusto (L.), Morel (C.), Bakker (M.R.). - Predicting available phosphate ions from physical-chemical soil properties in acidic sandy soils under pine forests - *Journal of Soils and Sediments*, 11, 2011, pp 452-466.
- Achat (D.L.), Bakker (M.R.), Morel (C.). - Process-based assessment of phosphorus availability in a low phosphorus sorbing forest soil using isotopic dilution methods - *Soil Science Society of America Journal*, 73, 2009, pp 2131-2142
- Almeida (J.C.R.), Laclau (J.-P.), Gonçalves (J.L.M.), Ranger (J.), Saint-André (L.). - A positive growth response to NaCl applications in Eucalyptus plantations established on K-deficient soils - *Forest Ecology and Management*, 259, 2010, pp 1786-1795.
- Battie-Laclau (P.), Beri (C.), Mietton (L.), Muniz (M.R.A.), Arenque (B.C.), Piccolo (M.C.), Jordan-Meille (L.), Bouillet (J.-P.), Nouvellon Y.). - Photosynthetic and anatomical responses of Eucalyptus grandis leaves to potassium and sodium supply in a field experiment - *Plant, Cell & Environment*, 37, 2014, pp 70-81.
- Bolou-Bi (E.B.), Vigier (N.), Poszwa (A.), Boudot (J.P.), Dambrine (E.). - Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains; France - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87, 2012, pp 341-355.
- Hatton (P.-J.), Kleber (M.), Zeller (B.), Moni (C.), Plante (A.F.), Townsend (K.), Gelhaye (L.), Lajtha (K.), Derrien (D.). - Transfer of litter-derived N to soil mineral-organic associations: Evidence from decadal N-15 tracer experiments - *Organic Geochemistry* 42, 2012, pp 1489-1501.
- Laclau (J.-P.), Ranger (J.), Gonçalves (J.L.M.), Maquère (V.), Krusche (A.V.), M'Bou (A.T.), Nouvellon (Y.), Saint-André (L.), Bouillet (J.-P.), Piccolo (C.M.), Deleporte (P.). - Biogeochemical cycles of nutrients in tropical Eucalyptus plantations: main features shown by intensive monitoring in Congo and Brazil - *Forest Ecology and Management*, 259, 2010, pp 1771-1785.
- Legout (A.), Hansson (K.), van der Heijden (G.), Laclau (J.P.), Augusto (L.), Ranger (J.). - Fertilité chimique des sols forestiers : concepts de base (*same issue*).
- Poszwa (A.), Ferry (B.), Dambrine (E.), Pollier (B.), Wickman (T.), Loubet (M.), Bishop (K.). - Variation of Ca and Sr concentrations and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio variation in boreal forest ecosystems: Role of biocycling and depth of root uptake - *Biogeochemistry* 67, 2004, pp 1-20.
- Ranger (J.), Goutal-Pousse (N.), Bonnaud (P.). - Effet de la mécanisation des travaux sylvicoles sur la qualité des sols forestiers : dynamique de la restauration naturelle ou assistée de leurs propriétés physiques. 2012. 66 p
- Sarris (D.), Siegwolf (R.), Körner (C.). - Inter- and intra-annual stable carbon and oxygen isotope signals in response to drought in Mediterranean pines - *Agricultural and Forest Meteorology*, 168, 2013. pp 59-68.
- Van der Heijden, (G.). - Apport du multi-traçage isotopique (^{26}Mg , ^{44}Ca et ^2H) à la connaissance des flux d'éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers - *Doctoral thesis, AgroParisTech*, 2013, 277 p
- Zeller (B.), Colin-Belgrand (M.), Dambrine (E.), Martin (F.). - Fate of nitrogen released from N-15-labeled litter in European beech forests - *Tree Physiology* 21, 2001, pp 153-162.

PLANCHES

Planche 1 : Mise en place des sites expérimentaux



Azerailles avant la coupe



Débardage par câble



Récolte des rémanents



Broyage des rémanents



Tassement des sols



Préparation des potets



Plantation - Azerailles

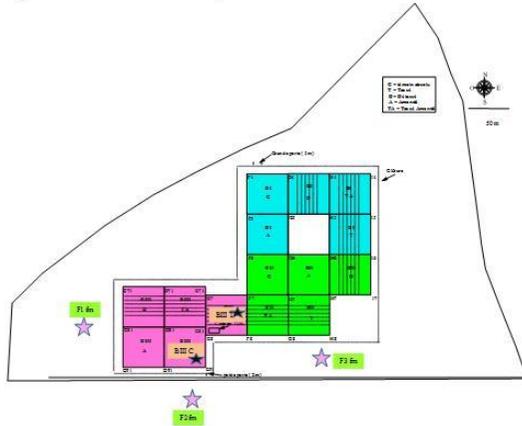


Chaulage – Clermont en Argonne

Sites expérimentaux « Tassement des sols »	Responsable scientifique : Jacques RANGER INRA Responsable technique : Pascal BONNAUD INRA Responsable R & D : Noémie POUSSE pôle de Nancy R&D ONF
Localisation et caractéristiques du milieu	Site 1 : forêt domaniale de Grand Pays – Clermont en Argonne 55 Altitude 270m ; pluviométrie et température moy. Annuelles respectivement 1000 mm et 9°C Néoluvisol acide développé sur un limon d'une cinquantaine de cm reposant sur altérite argileuse de gaize cénomaniennne Peuplement avant tassement : taillis sous futaie vieilli à base de chêne et de hêtre (118 m ³ .ha ⁻¹ de bois d'œuvre, 198 m ³ .ha ⁻¹ de billons ; 334 stères de branches)
Dispositif	Trois blocs de 5 traitements (témoin non tassé (C), tassé (T), tassé-détassé par cover crop (D), amendé (A), tassé amendé (TA) Emprise : 6 ha
Localisation et caractéristiques du milieu	Site 2 : forêt domaniale des Hauts Bois – Azerailles 54 Altitude 300m ; pluviométrie et température moy. Annuelles respectivement 920 mm et 8°5 C Néoluvisol acide développé sur un limon argileux d'une cinquantaine de cm reposant sur une altérite très argileuse de marnes du Keuper et du Muschelkalk
Dispositif	Peuplement avant tassement : futaie de hêtre (250 m ³ .ha ⁻¹ de bois d'œuvre, 100 m ³ .ha ⁻¹ de bois de trituration et de plaquettes ; x stères de branches non comptabilisées) Trois blocs de 4 traitements (témoin non tassé (C), tassé (T), tassé-détassé par cover crop (TD), tassé et plantation par « potets » travaillés à la dent Becker Emprise : 6 ha
Préparation des sites	Coupe à blanc du peuplement début 2007 Débardage par câble-mât des arbres entiers et tri sur place de dépôt pour les grumes de sciages, le bois d'industrie et le bois énergie Ramassage complet des rémanents d'exploitation sans perturbation du sol
Tassement	Utilisation d'un porteur de type VALMET 8 roues motrices groupées en boggies, pneus basse pression de 60 cm de large ; poids à vide du matériel 15 t ; charge maximum 10 t Tassement sur sol humide pour obtenir une déformation sans omiérage massif (réalisation Mai 2007 à Azerailles et Mai 2008 à Clermont en A.).
re-Plantation	chêne sessile 1600 plants par ha - Hauts Bois : plantation à l'automne 2007, regarni hiver 2007 et Printemps 2009 - Grand-Pays plantation à l'automne 2008 et regamis automne 2009 - Relevés botaniques - Morphologie du terrain (planimétrie précise) ; morphologie de profils de sols et cartographie; morphologie à l'échelle des agrégats, - Propriétés physiques et hydrodynamiques du sol (granulométrie, masses volumiques apparentes et réelles, minéralogie, oedométrie, limites d'Atterberg, pré-consolidation, perméabilité en insaturé et saturé, courbes humidité-pF, pénétrométrie) - Caractérisation physico-chimique et chimique du sol (pH, éléments totaux, libres et échangeables ; P _{assim}) - Caractérisation géophysique sur transects parfois en plein (électrique, magnétique) - Caractérisation biologique (lombricidés)
Paramètres du suivi	Idem + - végétation : reprise des plants, croissance, nutrition, système racinaire, indicateurs de stress ; végétation spontanée -pédoclimat (température et eau) -sol solide : indicateurs d'oxydo-réduction (Fer ferreux, Mn réduit) -gaz du sol (transfert, diffusion, atmosphère du sol, émission CO ₂) -solutions du sol : i- eaux de nappe : indicateurs d'anoxie (fer ferreux, sulfures, Mn réduit), ii- solutions faiblement liées du sol (caractérisation chimique en fonction des traitements)

Clermont en Argonne

Site expérimental de Clermont en Argonne



Photographie aérienne 2008

Représentation des différentes parcelles et fosses en forêt mature



Topographie du site – Pasquier (2007-2008)

Clermont-en-Argonne – Analyses des sols

Profondeur	d' terre fine				pH eau	pH Kcl	g.kg-1									
	pierres >2mm %						Arg		LF		LG		SF		SG	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.			Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	1.01	0.14	0.0	0.0	4.42	3.55	128.3	10.8	357.1	17.5	364.6	18.3	139.8	37.0	10.2	8.4
10-20 cm	1.19	0.10	0.0	0.0	4.54	3.81	127.8	9.9	357.2	14.0	361.7	15.1	140.5	34.9	12.8	11.9
20-30 cm	1.32	0.10	0.0	0.0	4.50	3.78	155.0	31.1	345.2	22.4	347.6	25.3	133.8	39.2	18.4	16.7
30-45 cm	1.40	0.07	0.0	0.0	4.57	3.66	212.3	56.6	328.1	25.4	320.8	39.2	124.2	43.4	14.7	14.3
45-60 cm	1.44	0.07	0.0	0.0	4.78	3.52	284.6	46.8	305.4	31.5	284.3	40.1	112.8	41.6	12.8	13.4
60-75 cm	1.45	0.07	0.9	2.8	5.02	3.43	329.8	16.7	277.2	31.8	251.1	38.7	123.8	47.8	18.2	35.2
75-90 cm	1.50	0.02	0.0	0.0	4.99	3.36	336.0	32.0	297.0	21.2	241.0	40.3	119.7	1.5	6.3	4.0
90-110 cm					5.07	3.34	333.7	11.9	281.3	2.1	286.7	30.3	88.7	20.8	9.7	4.6
>110 cm					5.06	3.28	328.7	6.7	264.0	19.5	246.3	22.5	137.0	15.9	24.0	10.1

Profondeur	g.kg-1				C/N	g.kg-1			g.100g-1						
	C orga		N total			P	DUCH	S/T	Fe	M	J	SiM		AlM	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.								Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	26.05	4.23	1.44	0.19	18.21	2.58	0.06	0.02	28.95	0.58	0.13	0.16	0.02	0.15	0.02
10-20 cm	9.61	2.41	0.52	0.11	18.75	4.08	0.05	0.02	15.53	0.60	0.20	0.14	0.01	0.20	0.02
20-30 cm	4.53	1.74	0.33	0.09	13.44	2.27	0.05	0.01	12.36	0.71	0.16	0.17	0.02	0.23	0.03
30-45 cm	2.63	0.73	0.27	0.06	9.68	1.17	0.05	0.01	12.50	0.79	0.14	0.21	0.04	0.26	0.05
45-60 cm	10.59	5.85	0.28	0.04	6.30	0.51	0.06	0.01	25.98	0.96	0.13	0.32	0.05	0.31	0.04
60-75 cm	13.36	6.92	0.27	0.02	5.29	0.38	0.05	0.01	41.87	1.04	0.11	0.37	0.04	0.31	0.03
75-90 cm	1.39	0.19	0.25	0.01	5.49	0.58	0.08	0.03	52.71	1.01	0.09	0.37	0.06	0.27	0.02
90-110 cm	1.24	0.24	0.23	0.03	5.41	0.38	0.10	0.05	55.47	0.97	0.08	0.40	0.07	0.25	0.02
>110 cm	1.23	0.24	0.24	0.02	5.17	0.50	0.07	0.02	59.52	0.91	0.09	0.43	0.07	0.24	0.03

Profondeur	HF (g.100g-1)													
	K		Ca		Mg		Mn		Na		Fe		Al	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	1.14	0.09	0.17	0.02	0.14	0.02	809.77	349.54	0.52	0.04	1.11	0.14	2.63	0.24
10-20 cm	1.20	0.09	0.16	0.01	0.16	0.02	822.69	403.97	0.54	0.04	1.19	0.21	2.84	0.24
20-30 cm	1.28	0.11	0.16	0.02	0.21	0.05	790.85	409.03	0.54	0.05	1.49	0.29	3.26	0.41
30-45 cm	1.41	0.14	0.14	0.02	0.30	0.08	483.23	300.10	0.51	0.08	1.94	0.45	3.91	0.60
45-60 cm	1.48	0.14	0.15	0.02	0.42	0.08	304.92	214.76	0.46	0.09	2.60	0.42	4.65	0.50
60-75 cm	1.40	0.16	0.18	0.03	0.48	0.04	160.01	51.90	0.40	0.09	2.98	0.21	4.94	0.32
75-90 cm	1.36	0.04	0.21	0.04	0.48	0.05	158.00	43.59	0.43	0.04	2.99	0.12	4.88	0.10
90-110 cm	1.37	0.12	0.26	0.04	0.48	0.08	138.00	34.70	0.46	0.05	2.98	0.32	4.83	0.42
>110 cm	1.27	0.07	0.27	0.05	0.47	0.01	112.67	18.58	0.43	0.06	2.90	0.08	4.78	0.24

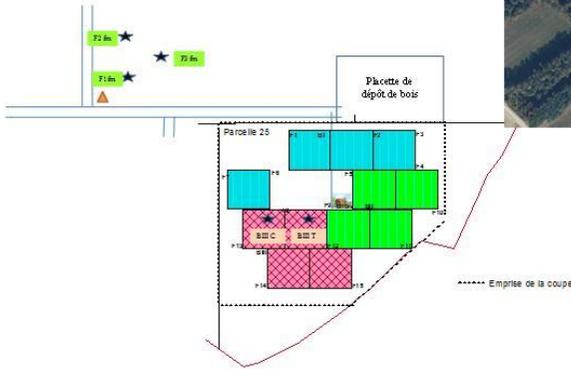
Profondeur	HF (g/100g)											
	Ca		Mg		Mn		Na		Fe		Al	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	0.17	0.02	0.14	0.02	809.77	349.54	0.52	0.04	1.11	0.14	2.63	0.24
10-20 cm	0.16	0.01	0.16	0.02	822.69	403.97	0.54	0.04	1.19	0.21	2.84	0.24
20-30 cm	0.16	0.02	0.21	0.05	790.85	409.03	0.54	0.05	1.49	0.29	3.26	0.41
30-45 cm	0.14	0.02	0.30	0.08	483.23	300.10	0.51	0.08	1.94	0.45	3.91	0.60
45-60 cm	0.15	0.02	0.42	0.08	304.92	214.76	0.46	0.09	2.60	0.42	4.65	0.50
60-75 cm	0.18	0.03	0.48	0.04	160.01	51.90	0.40	0.09	2.98	0.21	4.94	0.32
75-90 cm	0.21	0.04	0.48	0.05	158.00	43.59	0.43	0.04	2.99	0.12	4.88	0.10
90-110 cm	0.26	0.04	0.48	0.08	138.00	34.70	0.46	0.05	2.98	0.32	4.83	0.42
>110 cm	0.27	0.05	0.47	0.01	112.67	18.58	0.43	0.06	2.90	0.08	4.78	0.24

Azerailles

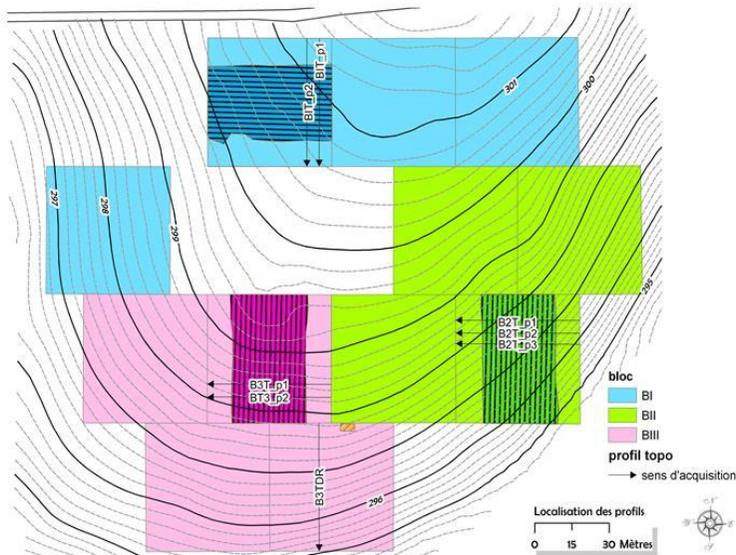
Site expérimental d'Azerailles



Photographie aérienne 2009



Représentation des différentes parcelles et fosses en forêt mature



Topographie du site – Pasquier (2007-2008)

Azerailles – Analyses des sols

Profondeur	d' terre fine		%		pH eau		pH KCl		g.kg-1									
			pierres >2mm%						Arg		LF		LG		SF		SG	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	Mean	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	0.97	0.10	7.1	3.7	4.81	3.86	221.5	40.5	355.5	40.5	200.8	31.6	57.6	10.4	164.6	49.3		
10-20 cm	1.15	0.12	5.4	4.7	4.62	3.73	216.3	46.5	363.3	38.1	207.6	31.8	58.7	11.6	154.2	53.0		
20-30 cm	1.28	0.08	3.5	3.4	4.62	3.74	235.0	57.5	362.7	41.4	203.7	37.0	58.8	12.2	139.9	44.0		
30-45 cm	1.35	0.07	3.1	2.4	4.62	3.70	323.0	124.4	328.1	60.6	173.0	59.8	47.2	12.6	128.8	53.8		
45-60 cm	1.41	0.06	4.4	5.1	4.72	3.66	454.8	136.3	289.3	58.2	139.4	65.9	32.8	11.3	83.8	32.9		
>60 cm			4.4	6.7	4.87	3.70	519.2	135.1	276.9	48.3	111.0	69.7	27.7	11.4	65.2	49.2		
60-80 cm	1.43	0.06	1.3	0.6	4.93	3.53	501.3	122.5	273.0	43.2	137.3	60.7	30.3	7.4	58.0	13.0		
80-100 c	1.46	0.06	1.9	1.7	5.16	3.46	589.7	149.8	232.7	54.2	93.0	67.5	26.0	12.5	58.7	16.6		
>100 cm			0.2	0.1	5.09	3.44	631.0	182.0	240.0	58.4	77.0	81.7	17.3	17.2	34.7	24.9		

Profondeur	g.kg-1				g.kg-1				g.100g-1								
	C orga		N total		C/N		P DUCH		S/T		Fe M J		Si M J		Al M J		
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	
0-10 cm	26.73	5.61	1.80	0.45	15.12	2.70	0.21	0.06	63.03	1.79	0.23	0.16	0.03	0.28	0.02		
10-20 cm	14.99	3.78	0.99	0.15	15.31	4.21	0.17	0.06	24.48	1.88	0.49	0.14	0.02	0.31	0.04		
20-30 cm	10.84	2.89	0.76	0.16	14.57	4.29	0.18	0.06	23.75	1.54	0.67	0.13	0.03	0.30	0.06		
30-45 cm	5.53	1.06	0.49	0.09	11.58	2.34	0.21	0.11	28.74	2.20	0.43	0.18	0.03	0.39	0.06		
45-60 cm	3.64	0.63	0.38	0.08	9.75	0.49	0.16	0.05	42.68	2.67	0.60	0.23	0.03	0.46	0.07		
>60 cm									53.79	2.67	0.70	0.31	0.23	0.47	0.14		
60-80 cm	1.98	0.15	0.30	0.03	6.68	0.52	0.18	0.09	47.20	2.35	0.34	0.30	0.03	0.48	0.03		
80-100 c	1.47	0.21	0.26	0.04	5.72	0.60	0.21	0.07	69.80	2.43	0.37	0.35	0.03	0.44	0.04		
>100 cm	1.53	0.22	0.28	0.04	5.51	0.66	0.26	0.15	53.60	2.47	0.76	0.34	0.01	0.42	0.03		

Profondeur	cobaltihexamine cmol+kg-1																	
	K		Ca		Mg		Mn		Na		Fe		Al		H		CEC	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	0.38	0.31	2.17	1.65	0.45	0.32	0.57	0.17	0.02	0.01	0.01	0.00	1.86	0.87	0.66	0.07	5.70	1.65
10-20 cm	0.13	0.08	0.45	0.49	0.12	0.07	0.34	0.16	0.02	0.00	0.01	0.01	2.88	0.79	0.64	0.04	4.33	0.90
20-30 cm	0.13	0.08	0.46	0.57	0.13	0.10	0.32	0.15	0.02	0.01	0.02	0.01	3.11	1.16	0.62	0.04	4.47	1.29
30-45 cm	0.18	0.11	1.23	1.96	0.36	0.29	0.21	0.09	0.03	0.01	0.02	0.01	4.63	2.57	0.59	0.05	7.02	3.03
45-60 cm	0.32	0.14	3.38	3.31	1.25	0.68	0.12	0.09	0.05	0.02	0.02	0.01	6.48	2.53	0.55	0.02	12.00	3.68
>60 cm	0.39	0.11	5.14	4.22	1.85	0.55	0.10	0.09	0.06	0.02	0.02	0.00	5.92	2.96	0.54	0.05	14.02	2.63
60-80 cm	0.39	0.14	4.07	2.60	2.67	0.46	0.03	0.02	0.08	0.01	0.01	0.00	7.54	2.31	0.53	0.07	15.33	2.06
80-100 c	0.47	0.18	5.95	2.40	3.36	0.39	0.02	0.02	0.14	0.05	0.01	0.00	6.77	2.68	0.53	0.04	14.23	3.72
>100 cm	0.55	0.22	5.56	2.34	3.31	0.24	0.02	0.01	0.13	0.04	0.01	****	7.39	1.08	0.61	0.00	17.87	3.13

Profondeur	HF (g.100g-1)													
	P		Ca		Mg		Mn		Na		Fe		Al	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
0-10 cm	1.72	0.39	0.18	0.02	0.27	0.06	1914.17	632.53	0.43	0.09	2.49	0.22	4.00	0.38
10-20 cm	1.75	0.45	0.14	0.03	0.27	0.08	1528.50	444.80	0.44	0.09	2.57	0.46	4.03	0.49
20-30 cm	1.81	0.48	0.13	0.02	0.30	0.10	1437.25	522.87	0.44	0.10	2.60	0.41	4.28	0.52
30-45 cm	1.98	0.63	0.13	0.03	0.44	0.25	1059.92	517.57	0.39	0.14	3.27	0.64	5.34	1.26
45-60 cm	2.34	0.81	0.15	0.06	0.66	0.32	722.42	613.22	0.32	0.15	4.21	0.70	6.94	1.36
>60 cm	2.89	1.16	0.17	0.08	0.86	0.41	674.02	665.20	0.26	0.16	4.33	0.83	7.61	1.52
60-80 cm	2.18	0.76	0.16	0.08	0.64	0.20	233.33	121.14	0.32	0.14	4.08	0.51	7.28	1.07
80-100 c	2.47	0.76	0.16	0.04	0.77	0.23	131.67	28.75	0.20	0.13	4.38	0.65	8.14	1.35
>100 cm	2.90	1.10	0.16	0.02	0.88	0.31	145.43	65.38	0.18	0.17	4.47	0.85	8.43	1.43

Planche 2 : Suivi des sites expérimentaux



Gaz du sol



Température et pluviométrie



Mesure de niveau de nappe et capteur d'eaux libres

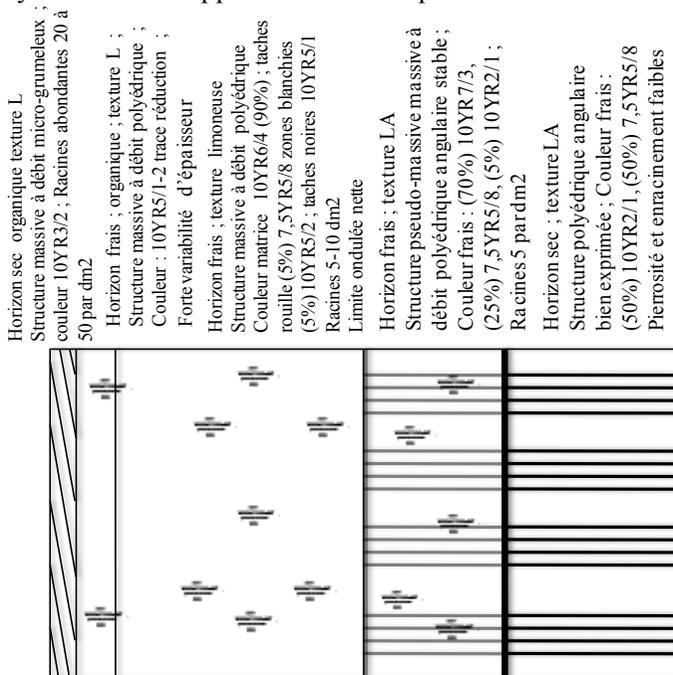


Mesure de l'humidité du sol et prélèvement de solutions du sol

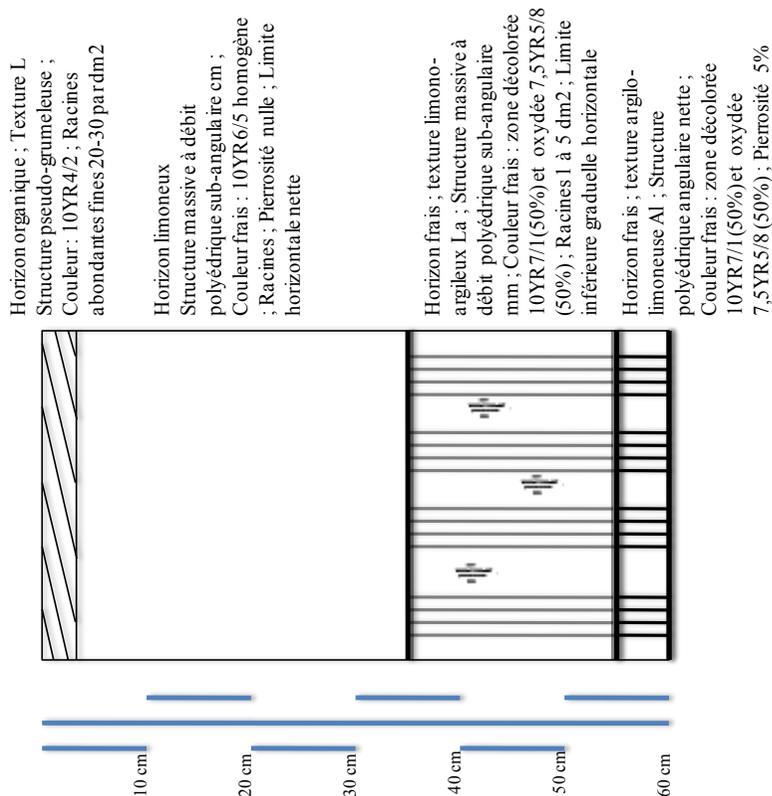
Planche 3 : Effet du tassement sur les caractéristiques des sols Clermont en Argonne : profil initial (2007) et 6 ans après tassement en 2014

Les sols sont encore très marqués 6 ans après le tassement. Le limon, initialement de couleur jaune, est devenu gris clair ce qui est caractéristique d'un horizon lessivé et les taches d'oxydo-réduction apparaissent moins profondément dans le profil

Profil Mai 2014 Tassé 'référence synthétique'



Profil initial *



Clermont en Argonne – Les Sols

Profil Tassé mais 2014

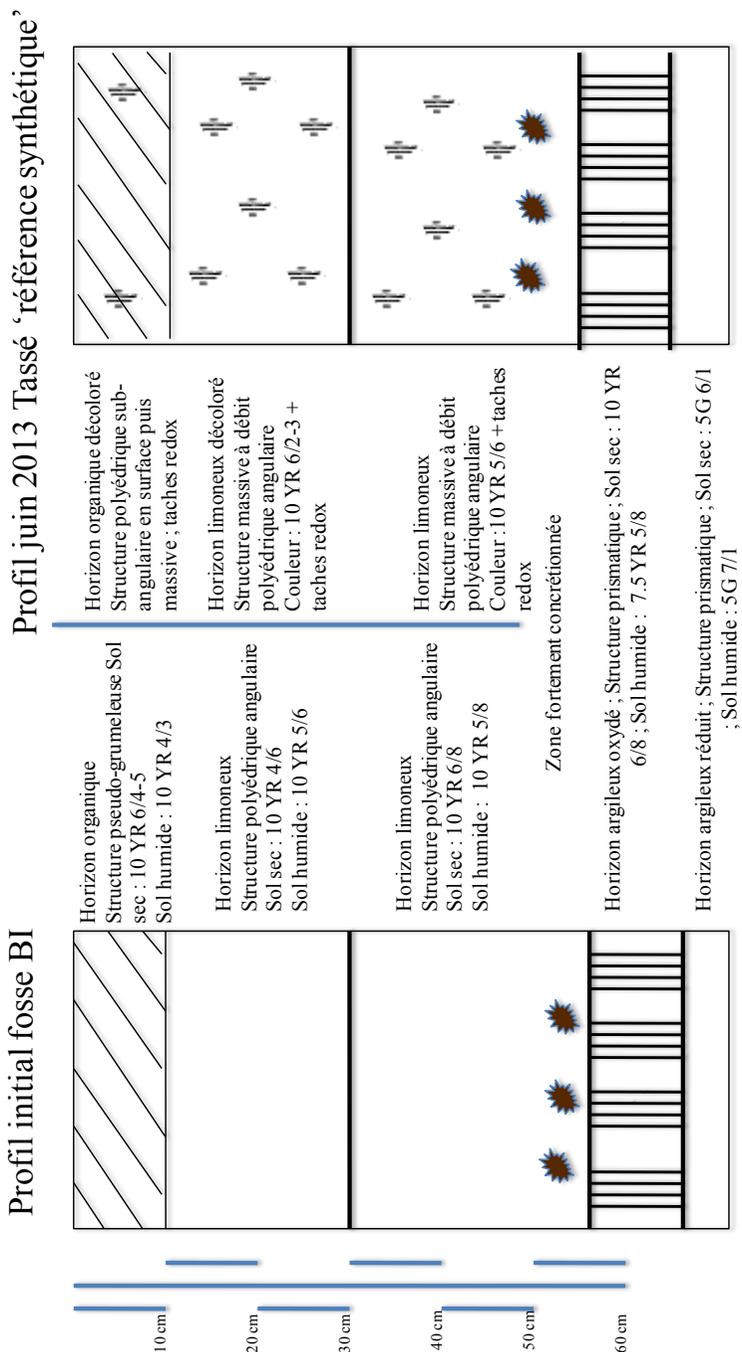


Profil Témoin



Azerailles : profil initial en 2007 et 6 ans après le tassement en 2013

Sur ces sols, le tassement a entraîné la formation de taches d'oxydo-réduction jusqu'en surface, alors qu'il n'y en a aucune dans le profil initial. Une limite est même visible par endroit matérialisant la zone de battement de la nappe perchée.



Azerailles – Les sols

Profil juin 2013 Tassé moyen



Profil initial fosse BI



Planche 4 : Effet du tassement sur les propriétés des sols

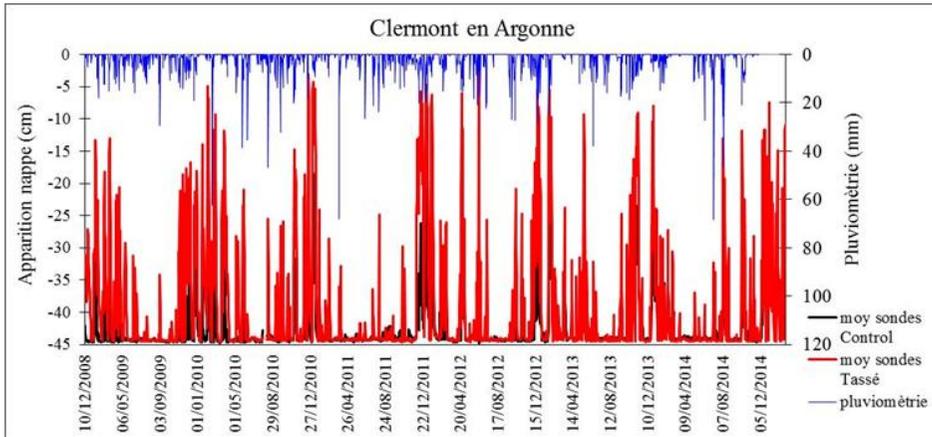
La nappe perchée temporaire est toujours présente à un niveau plus élevé dans le sol tassé que dans le sol témoin, cet effet visible dès le début du suivi l'est toujours aujourd'hui.

De plus, la composition de l'atmosphère du sol montre peu de variations en surface (0-15/25 cm) entre les traitements tassé et témoins avec seulement quelques pics de diminution de l'O₂ (et augmentation de CO₂) dans le sol tassé. Cependant, en profondeur (60/70 cm de profondeur) le tassement a nettement ralenti les échanges gazeux et l'atmosphère du sol se trouve très souvent anoxique. Le tassement a diminué la macroporosité du sol, ce qui réduit les échanges avec l'atmosphère. En effet, les flux d'évacuation des eaux et du CO₂ ainsi que la recharge en O₂ ne sont plus suffisant.

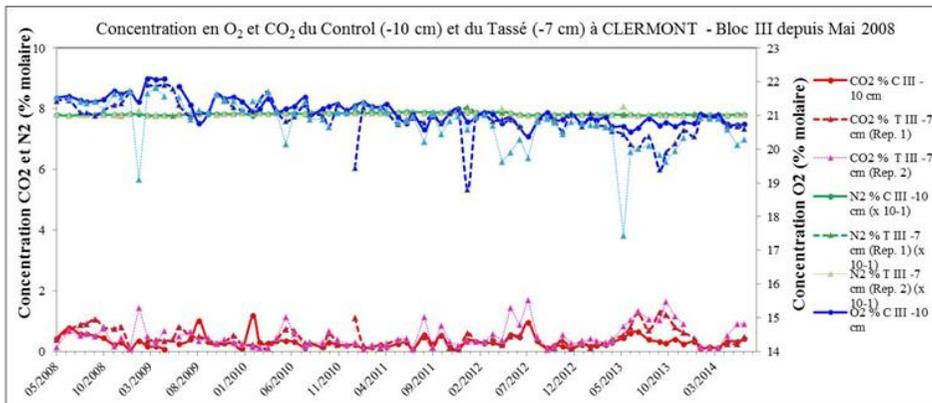
Le fer ferreux est toujours plus abondant dans le sol des traitements tassés par rapport aux témoins, ce qui témoigne des conditions anoxiques des sols tassés.

En surface, l'humidité du sol est plus forte dans le tassé que dans le témoin en hiver et plus faible en été. En profondeur, l'humidité du sol tassé est inférieure à celle du témoin en été, ce qui s'explique par le fait que l'eau n'atteint pas la profondeur dans le tassé (évaporation, drainage latéral).

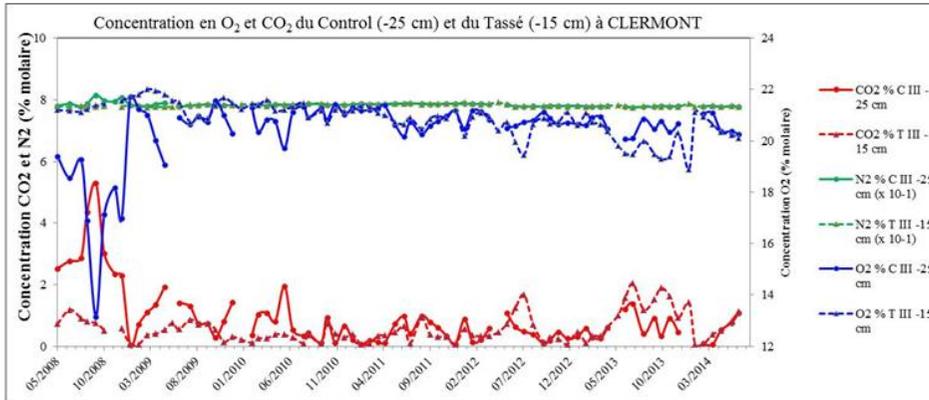
Effet à Clermont en Argonne



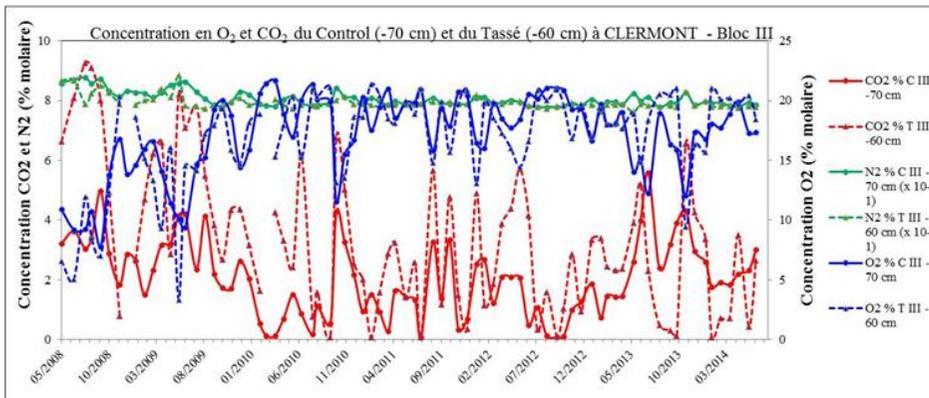
Pluviométrie (bleu) et profondeur d'apparition de la nappe perchée temporaire dans le sol tassé (en rouge) et témoin (noir) depuis décembre 2008 à Clermont en Argonne



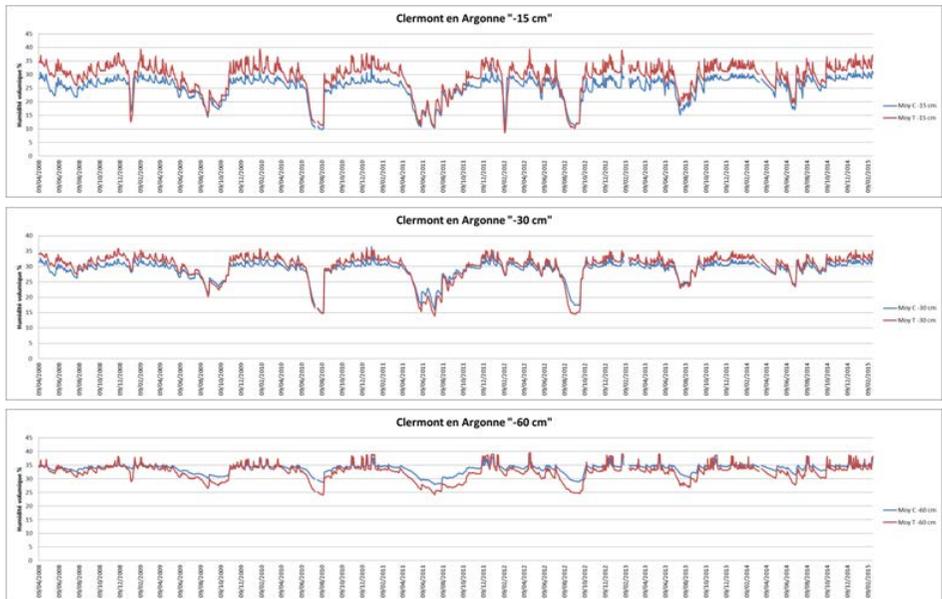
Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis mai 2008 à Clermont en Argonne – en surface



Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis mai 2008 à Clermont en Argonne – vers 20 cm de profondeur

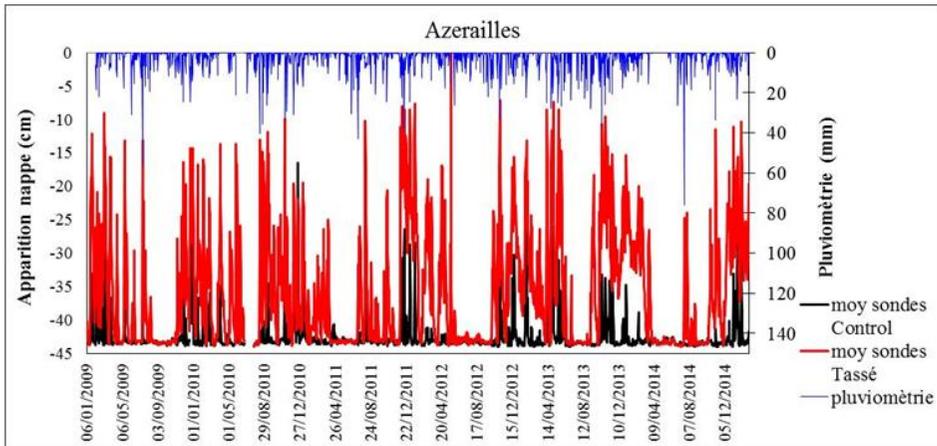


Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis mai 2008 à Clermont en Argonne – en profondeur

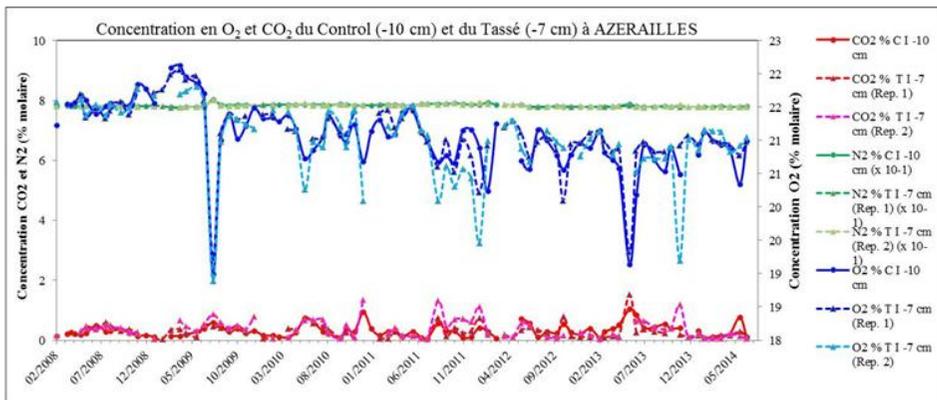


Effet du tassement sur l'humidité du sol (Traitement témoin en bleu et tassé en rouge)

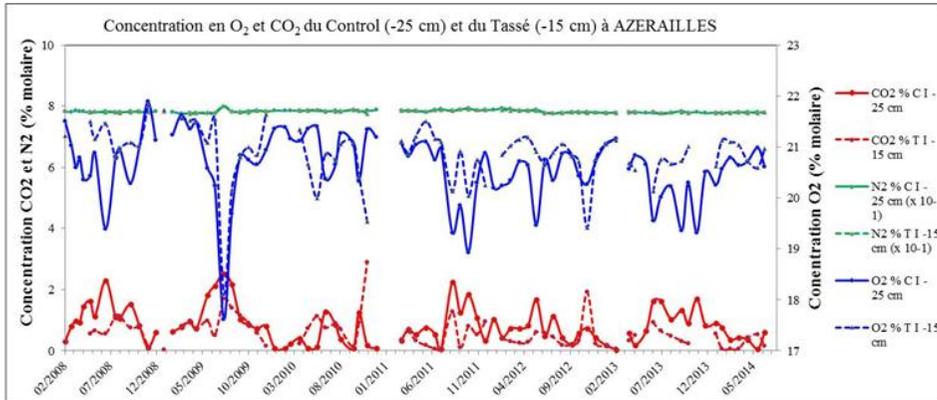
Effet du tassement Azerailles



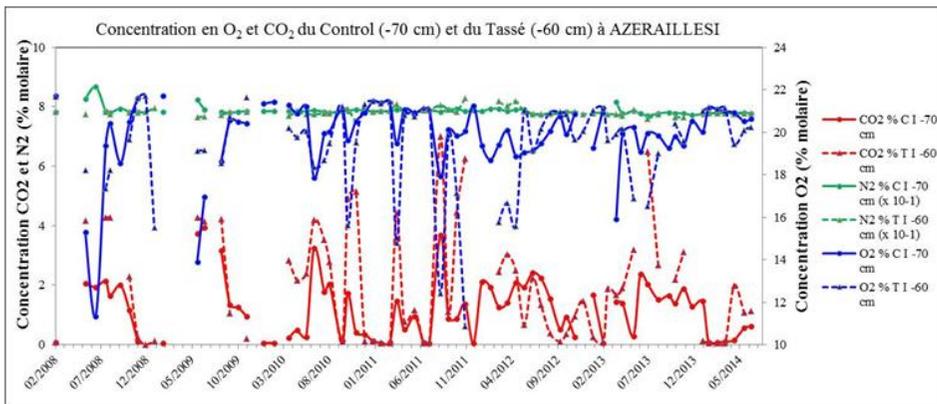
Pluviométrie (bleu) et profondeur d'apparition de la nappe perchée temporaire dans le sol tassé (en rouge) et témoin (noir) depuis janvier 2009 à Azerailles



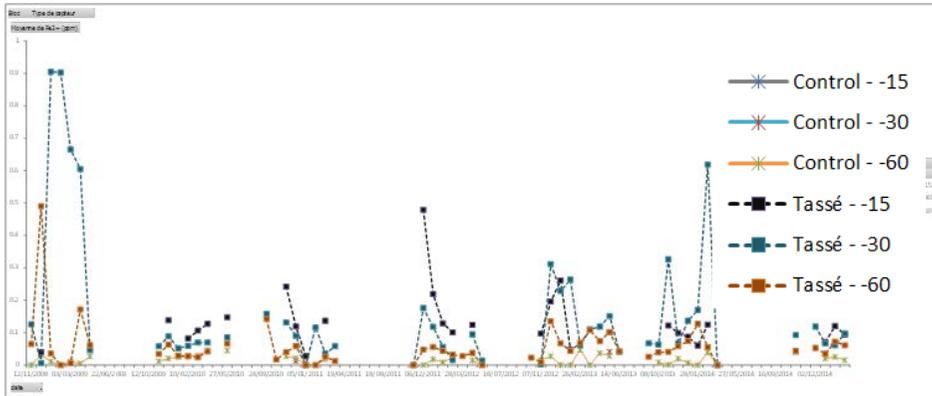
Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis février 2008 à Azerailles – en surface



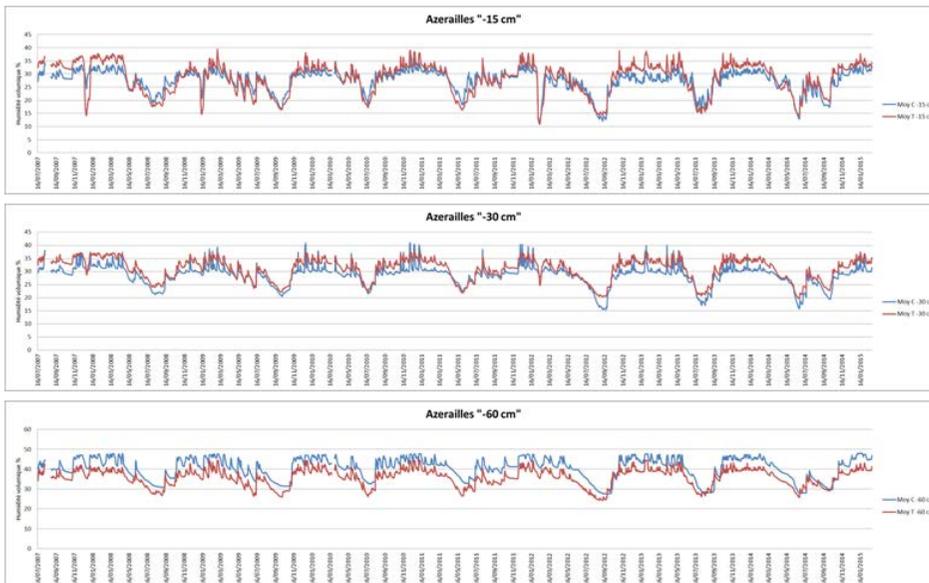
Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis février 2008 à Azeraillès – vers 20 cm de profondeur



Effet du tassement sur la composition de l'atmosphère du sol : CO₂ (rouge), N₂ (vert) et O₂ (bleu) en fonction du temps dans les traitements tassé (pointillé) et témoin (trait plein) depuis février 2008 à Azeraillès – en profondeur



Evolution des concentrations en Fer ferreux dans les sols au cours du temps. Traitements témoins en traits pleins et tassés en pointillés à différents profondeurs.



Effet du tassement sur l'humidité du sol (Traitement témoin en bleu et tassé en rouge)

Planche 5 : Suivi des forêts natives de chaque site expérimental



Prélèvement des sols et racines



Collecte des pluviollessivats



Récupération des chutes de litières



Expérience de dégradation de litières *in-situ*

ANNEXES

Annexe n° 1 : Caractérisation du compartiment « sol » : Chimie et agrégation

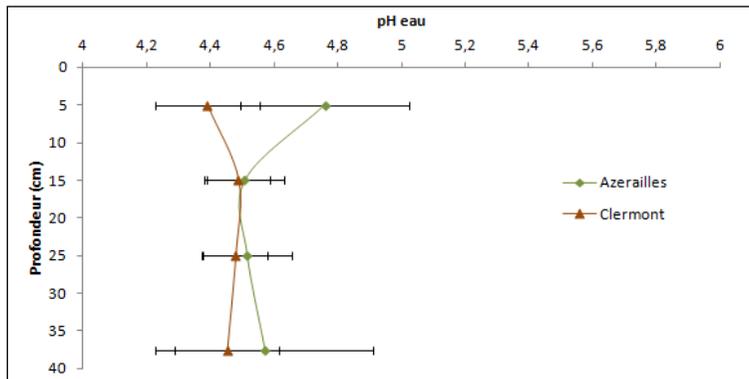


Figure A : Variation du pH_{eau} des sols avec la profondeur – En brun : Clermont en Argonne et en vert : Azerailles. Les points représentent des moyennes et les barres d'erreurs des écarts type.

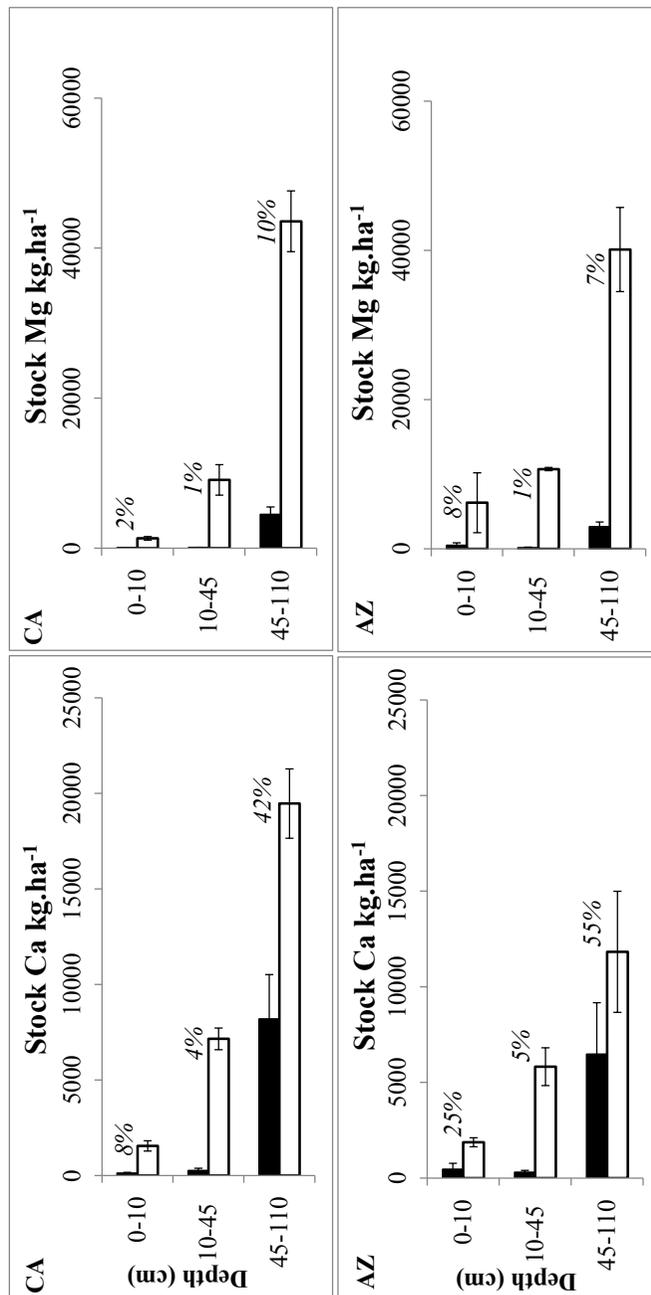


Figure B : Variations des stocks de Ca (gauche) et Mg (droite) échangeable (noir) et total (blanc) en fonction de la profondeur à Clermont en Argonne CA (haut) Azerailles AZ (bas). Les % indiquent le % d'élément échangeable par rapport au total. Résultats INRA Arras.

		Calcium							
	Depth (cm)	Bulk density	Ca tot (g.100g ⁻¹)	Ca exch (cmol ⁺ .kg ⁻¹)	Stock Ca tot (kg.ha ⁻¹)	Stock Ca exch (kg.ha ⁻¹)	Ratio tot/exch		
Clermont- en- Argonne	I	0-10	1.040	0.186	0.926	1934.400	192.608	10.043	
		10-20	1.110	0.168	0.169	1864.800	37.518	49.704	
		20-30	1.260	0.164	0.168	2066.400	42.336	48.810	
		30-45	1.390	0.153	0.320	3190.050	133.440	23.906	
		45-60	1.430	0.150	1.080	3217.500	463.320	6.944	
		60-75	1.450	0.157	1.900	3414.750	826.500	4.132	
		75-90	1.500	0.170	2.870	3825.000	1291.500	2.962	
		90-110	1.500	0.216	3.860	6480.000	2316.000	2.798	
		II	0-10	0.780	0.171	0.463	1333.800	72.228	18.467
	10-20		1.100	0.174	0.177	1914.000	38.940	49.153	
	20-30		1.220	0.175	0.145	2135.000	35.380	60.345	
	30-45		1.470	0.173	0.136	3814.650	59.976	63.603	
	45-60		1.470	0.147	0.758	3241.350	334.278	9.697	
	60-75		1.400	0.178	3.740	3738.000	1570.800	2.380	
	75-90		1.480	0.245	6.990	5439.000	3103.560	1.753	
	90-110		1.500	0.289	8.360	8670.000	5016.000	1.728	
	III		0-10	0.810	0.171	0.546	1385.100	88.452	15.659
		10-20	1.070	0.167	0.894	1786.900	191.316	9.340	
		20-30	1.200	0.167	0.733	2004.000	175.920	11.392	
		30-45	1.250	0.143	0.140	2681.250	52.500	51.071	
		45-60	1.400	0.154	1.790	3234.000	751.800	4.302	
		60-75	1.420	0.199	4.560	4238.700	1942.560	2.182	
		75-90	1.520	0.218	6.290	4970.400	2868.240	1.733	
		90-110	1.520	0.261	6.690	7934.400	4067.520	1.951	
		Azerailles	I	0-10	1.130	0.150	0.472	1695.000	106.672
	10-20			1.170	0.149	0.218	1743.300	51.012	34.174
	20-30			1.320	0.143	0.147	1887.600	38.808	48.639
30-45	1.430			0.139	0.143	2981.550	61.347	48.601	
45-60	1.420			0.133	0.294	2832.900	125.244	22.619	
60-80	1.500			0.126	1.850	3780.000	1110.000	3.405	
80-100	1.510		0.188	5.600	5677.600	3382.400	1.679		
II	0-10		0.960	0.178	2.100	1708.800	403.200	4.238	
	10-20		1.110	0.138	0.138	1531.800	30.636	50.000	
	20-30		1.220	0.146	0.276	1781.200	67.344	26.449	
	30-45		1.370	0.151	0.638	3103.050	262.218	11.834	
	45-60		1.350	0.177	3.980	3584.250	1611.900	2.224	
	60-80		1.410	0.243	6.930	6852.600	3908.520	1.753	
80-100	1.400		0.179	8.500	5012.000	4760.000	1.053		
III	0-10		1.100	0.200	3.940	2200.000	866.800	2.538	
	10-20		1.090	0.132	0.312	1438.800	68.016	21.154	
	20-30		1.160	0.131	0.380	1519.600	88.160	17.237	
	30-45		1.280	0.115	0.880	1472.000	225.280	6.534	
	45-60	1.390	0.112	2.240	2335.200	934.080	2.500		
	60-80	1.380	0.102	3.420	2111.400	1415.880	1.491		
80-100	1.460	0.113	3.740	3299.600	2184.160	1.511			

Tableau A : Stocks de Calcium dans les trois profils étudiés de chaque site.

		Magnesium						
Depth	Bulk	Mg tot	Mg exch (cmol	Stock Mg tot	Stock Mg exch	Ratio tot/exch		
(cm)	density	(g.100g ⁻¹)	⁺ .kg ⁻¹)	(kg.ha ⁻¹)	(kg.ha ⁻¹)			
I	0-10	1.040	0.157	0.213	1632.800	44.304	36.854	
	10-20	1.110	0.164	0.061	1820.400	13.475	135.091	
	20-30	1.260	0.211	0.073	2658.600	18.497	143.733	
	30-45	1.390	0.348	0.182	7255.800	75.894	95.604	
	45-60	1.430	0.402	0.821	8622.900	352.209	24.482	
	60-75	1.450	0.422	1.420	9178.500	617.700	14.859	
	75-90	1.500	0.417	1.870	9382.500	841.500	11.150	
	90-110	1.500	0.398	2.120	11940.000	1272.000	9.387	
	Clermont-en-Argonne	0-10	0.780	0.131	0.132	1021.800	20.592	49.621
10-20		1.100	0.134	0.053	1474.000	11.638	126.654	
20-30		1.220	0.145	0.053	1769.000	13.030	135.768	
30-45		1.470	0.161	0.053	3550.050	23.549	150.749	
45-60		1.470	0.306	0.424	6747.300	186.984	36.085	
60-75		1.400	0.480	2.210	10080.000	928.200	10.860	
75-90		1.480	0.502	3.660	11144.400	1625.040	6.858	
90-110		1.500	0.490	3.820	14700.000	2292.000	6.414	
III		0-10	0.810	0.158	0.118	1279.800	19.116	66.949
	10-20	1.070	0.159	0.227	1701.300	48.578	35.022	
	20-30	1.200	0.179	0.183	2148.000	43.920	48.907	
	30-45	1.250	0.264	0.067	4950.000	25.275	195.846	
	45-60	1.400	0.463	0.832	9723.000	349.440	27.825	
	60-75	1.420	0.517	2.810	11012.100	1197.060	9.199	
	75-90	1.520	0.506	3.680	11536.800	1678.080	6.875	
	90-110	1.520	0.548	3.520	16659.200	2140.160	7.784	
	I	0-10	1.130	0.190	0.102	2147.000	23.052	93.137
10-20		1.170	0.181	0.057	2117.700	13.408	157.941	
20-30		1.320	0.199	0.050	2626.800	13.068	201.010	
30-45		1.430	0.265	0.069	5684.250	29.472	192.868	
45-60		1.420	0.392	0.235	8349.600	100.110	83.404	
60-80		1.500	0.514	2.280	15420.000	1368.000	11.272	
80-100		1.510	0.501	3.810	15130.200	2301.240	6.575	
Azerailles		0-10	0.960	0.494	3.810	4742.400	731.520	6.483
		10-20	1.110	0.235	0.423	2608.500	93.906	27.778
	20-30	1.220	0.232	0.075	2830.400	18.373	154.050	
	30-45	1.370	0.255	0.093	5240.250	38.100	137.540	
	45-60	1.350	0.280	0.190	5670.000	76.950	73.684	
	60-80	1.410	0.466	1.240	13141.200	699.360	18.790	
	80-100	1.400	0.539	2.550	15092.000	1428.000	10.569	
	III	0-10	1.100	1.060	3.100	11660.000	682.000	17.097
		10-20	1.090	0.323	0.901	3520.700	196.418	17.925
20-30		1.160	0.304	0.138	3526.400	32.016	110.145	
30-45		1.280	0.305	0.166	3904.000	42.496	91.867	
45-60		1.390	0.442	0.630	9215.700	262.710	35.079	
60-80		1.380	0.617	2.000	12771.900	828.000	15.425	
80-100		1.460	0.876	3.180	25579.2	1857.12	13.774	

Tableau B : Stocks de Magnésium dans les trois profils étudiés de chaque site.

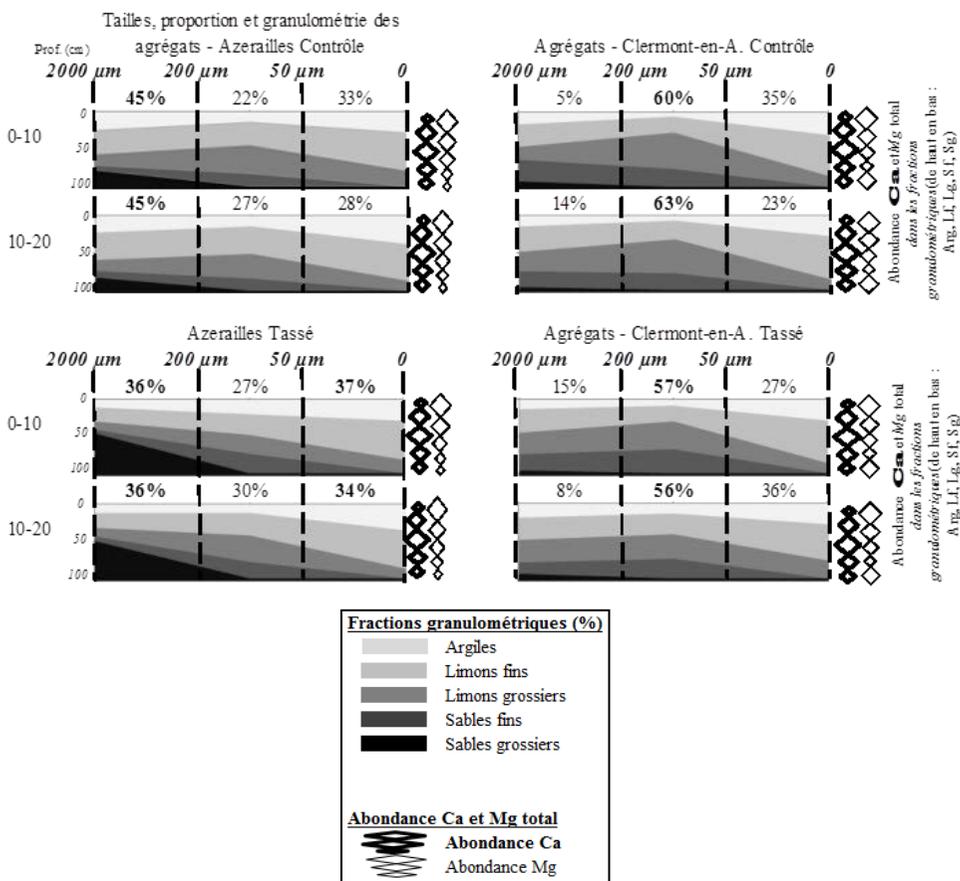


Figure C : Répartition des agrégats, de leurs granulométries respectives ainsi que de la minéralogie des argiles avec la profondeur, dans les traitements témoin (effet coupe à blanc par rapport à la forêt native – en haut) et dans le traitement tassé (effet du tassement par rapport au traitement témoin – en bas), pour les sites d'Azerailles AZ (à gauche) et de Clermont en Argonne CA (à droite). Les teneurs en fonction de la taille granulométrique en Ca et Mg total sont figurées sur le côté droit de chaque horizon sous la forme de losanges plus ou moins gros en fonction de l'abondance relative.

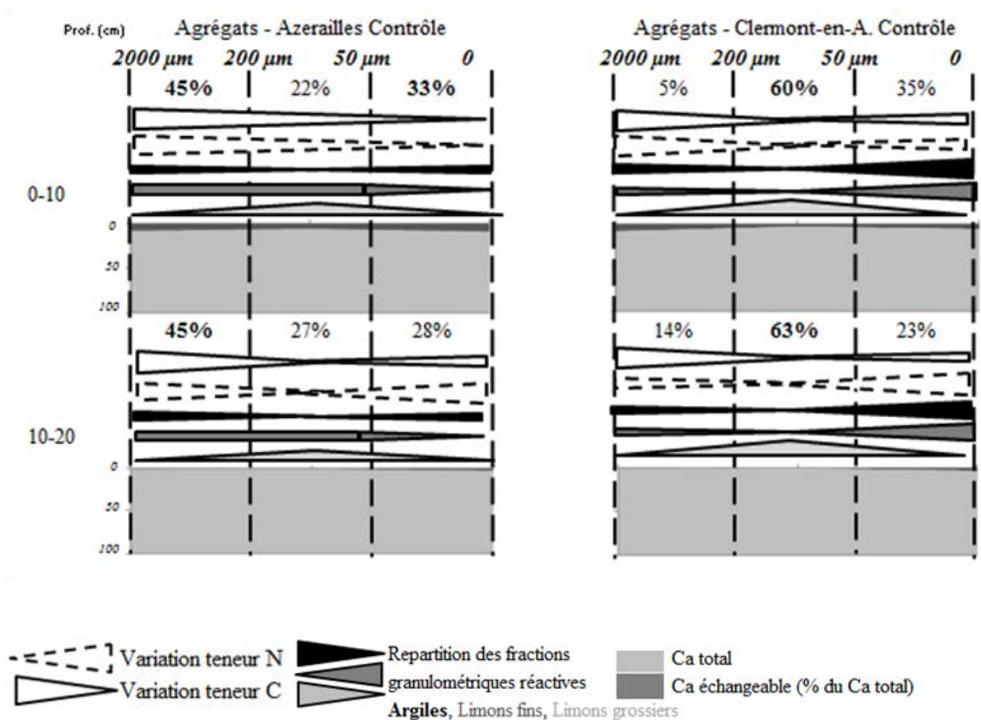


Figure D : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Ca échangeable par rapport au Ca total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuses ainsi que C et N en traitement contrôle à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

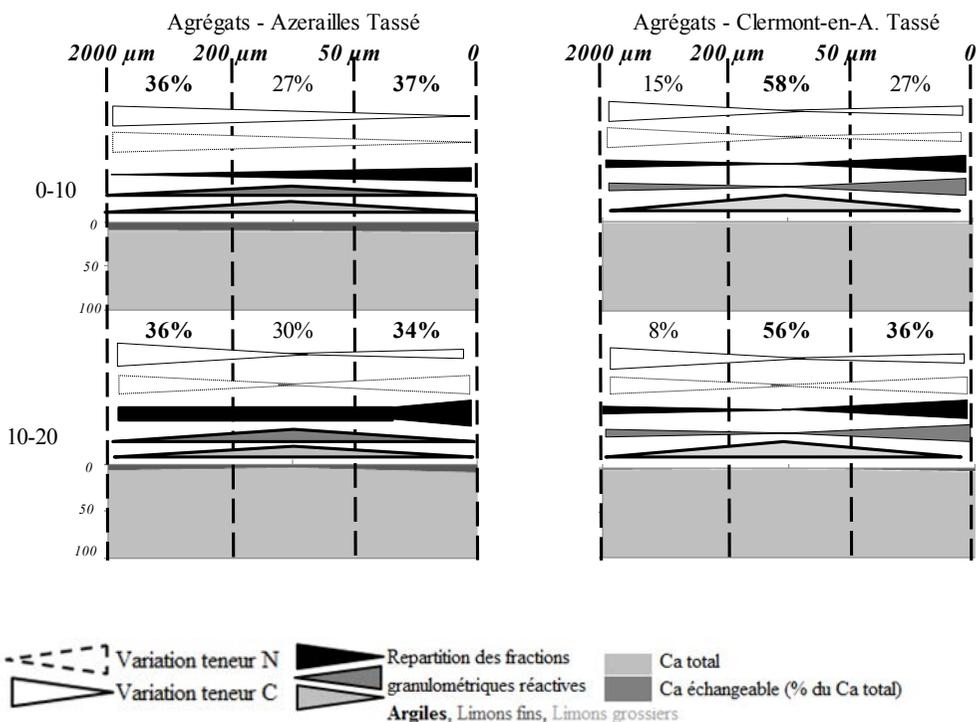


Figure E : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Ca échangeable par rapport au Ca total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuses ainsi que C et N en traitement tassée à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

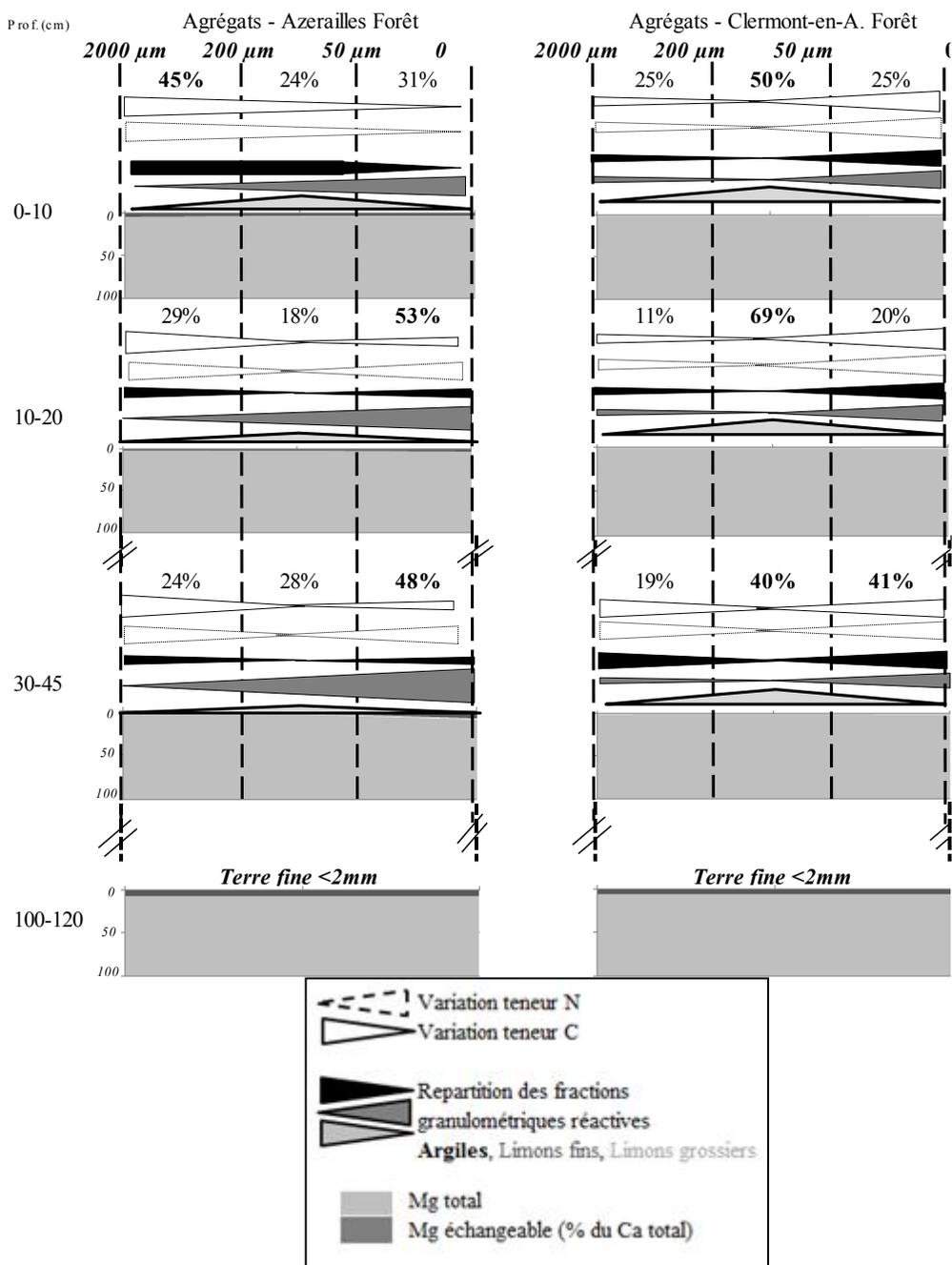


Figure F : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Mg échangeable par rapport au Mg total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuses ainsi que C et N en forêt natives à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

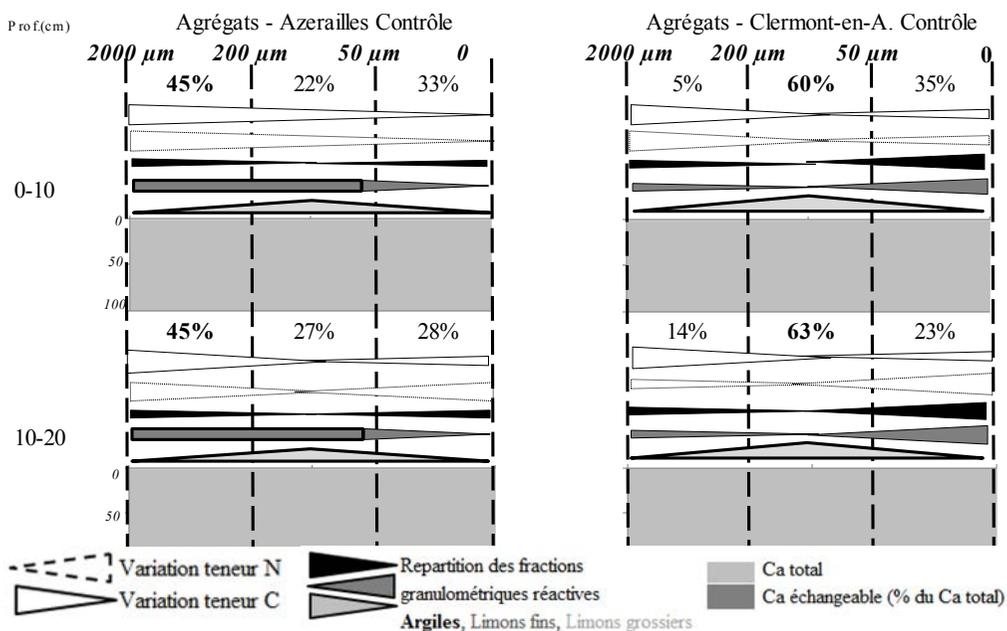


Figure G : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Mg échangeable par rapport au Mg total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuses ainsi que C et N en traitement contrôlé à Azerailles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

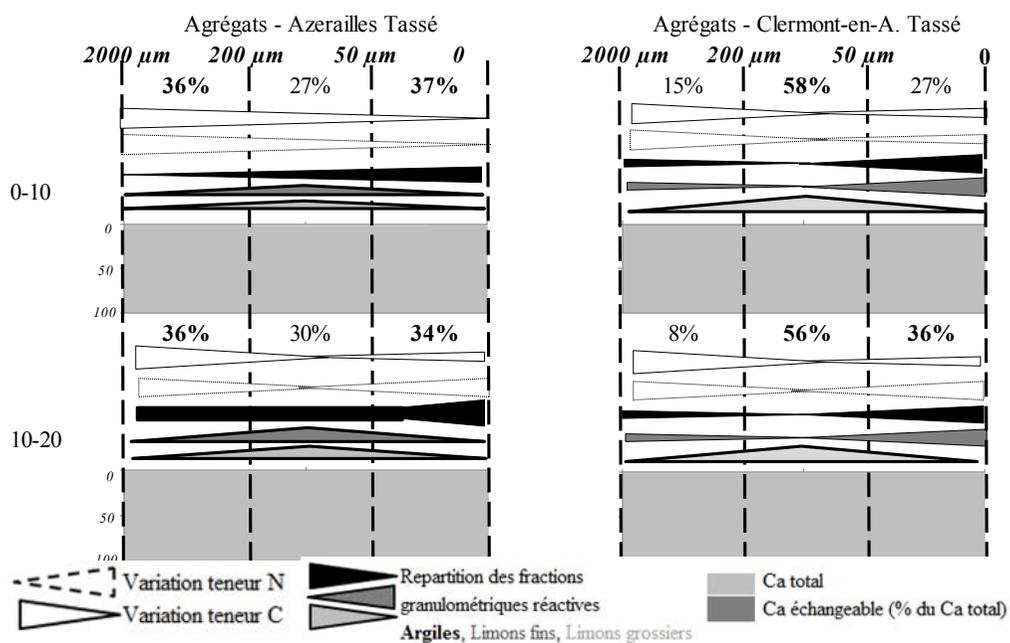


Figure H : Répartition des agrégats par horizon, du pourcentage de Mg échangeable par rapport au Mg total au sein des classes d'agrégats et l'abondance des fractions argileuses et limoneuses ainsi que C et N en traitement tassé à Azeraillles (gauche) et à Clermont en Argonne (droite).

Annexe 2 : DRX sur argiles fines

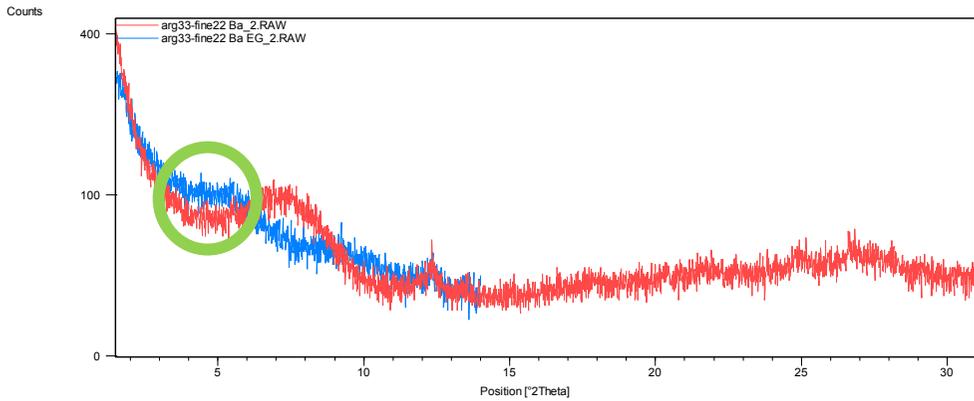


Figure A : DRX argiles fines - Clermont en Argonne, BIIC, 0-10cm, agrégats 200-2000µm

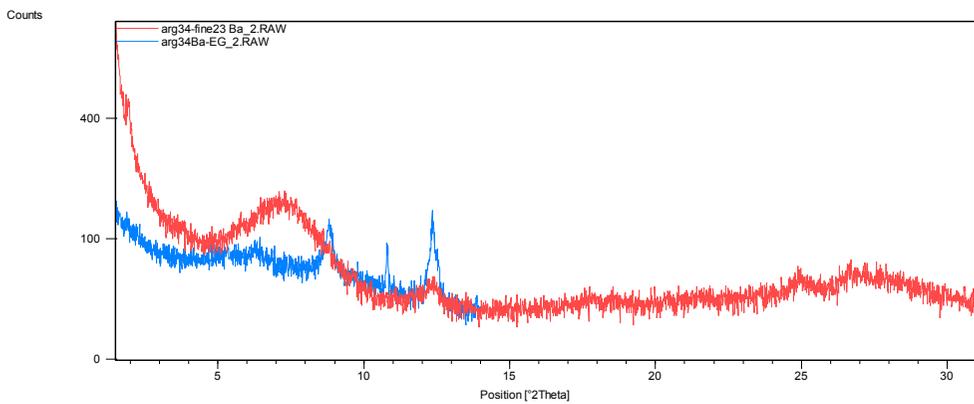


Figure B : DRX argiles fines - Clermont en Argonne, BIIC, 0-10cm, agrégats 50-200µm

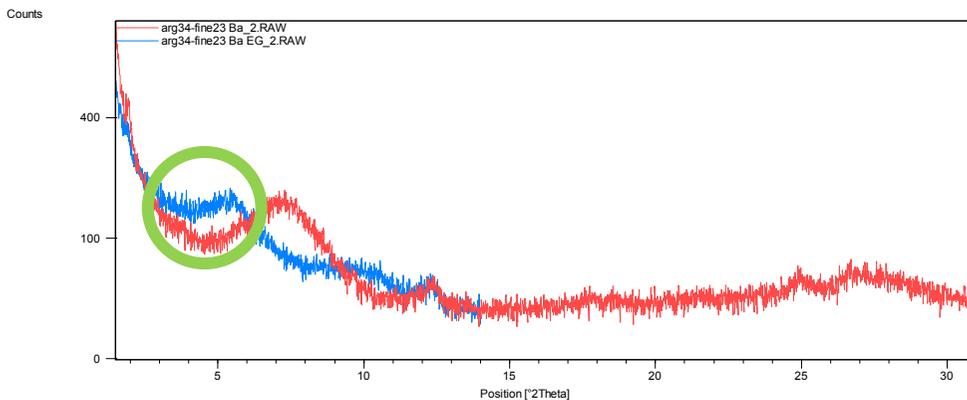


Figure C : DRX argiles fines - Clermont en Argonne, BIIC, 0-10cm, agrégats 50-200µm

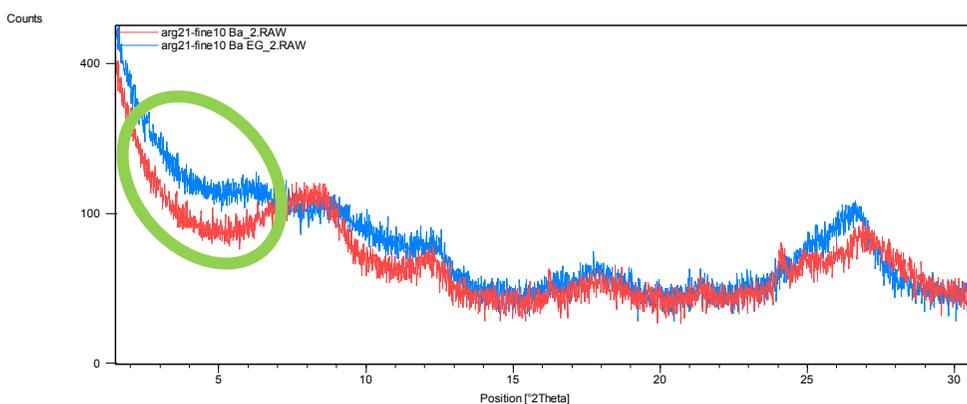


Figure D : DRX argiles fines - Azerailles, BIIC, 0-10cm, 200-2000µm

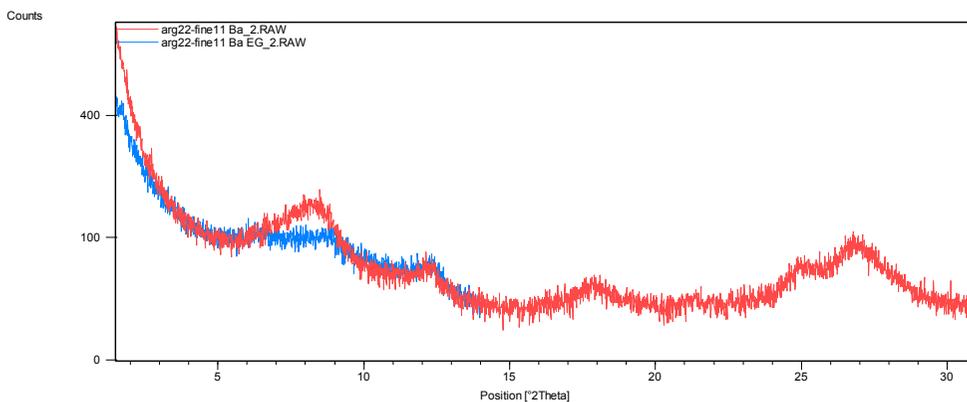


Figure E : DRX argiles fines - Azerailles, BIIC, 0-10cm, 50-200µm

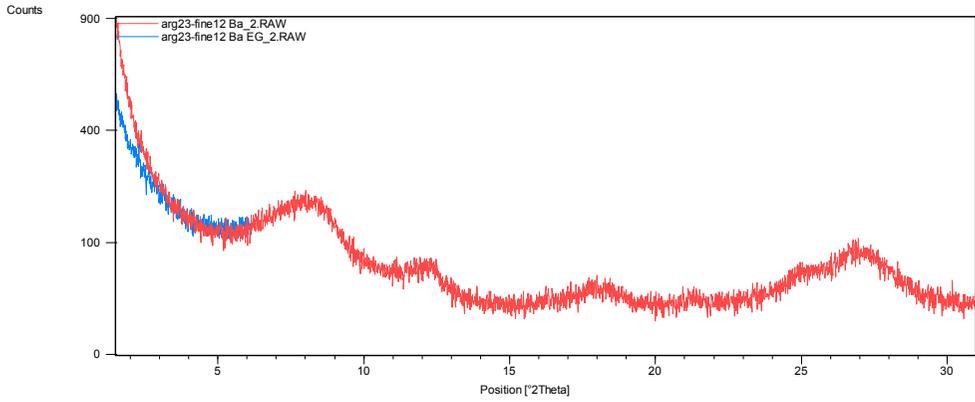


Figure F : DRX argiles fines - Azerailles, BIIC, 0-10cm, <50µm

Remarque :

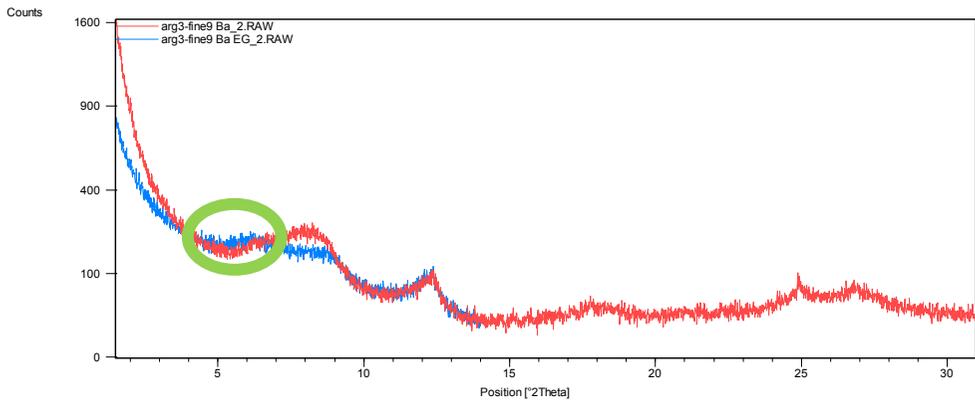


Figure G : DRX argiles fines - Azerailles, Forêt, 0-10cm, <50µm

Annexe 3 : Biomasse – Minéralomasse des forêts mature et de la végétation spontanée des sites expérimentaux

AZERAILLES - Forêt mature

Azerailles		Biomasse Bm (t.ha ⁻¹)	Bm (% du total)	Minéralomasse Mm (t.ha ⁻¹ pour C et kg.ha ⁻¹ pour les autres)						
				C	N	Al	Ca	Fe	K	Mg
P. 1	Branches	158.7	31	73.2	199.6	1.8	397.4	46.9	261.7	36.5
	Bois	334.4	64	154.4	258.4	3.6	555.9	105.3	506.6	73.0
	Ecorce	24.5	5	11.3	182.9	0.5	325.3	1.0	82.6	9.4
	Feuilles	2.5	0	1.2	42.0	0.1	4.4	0.5	7.1	0.9
	Total	520.0	100	240.1	682.9	6.0	1283.0	153.7	858.0	119.8
P. 2	Branches	72.2	30	33.3	90.8	0.8	180.8	21.3	119.1	16.6
	Bois	154.1	65	71.1	119.1	1.7	256.2	48.5	233.4	33.6
	Ecorce	11.2	5	5.1	83.5	0.3	148.6	0.5	37.7	4.3
	Feuilles	1.3	1	0.6	20.8	0.0	2.2	0.2	3.5	0.5
	Total	238.7	100	110.2	314.2	2.8	587.8	70.5	393.7	55.0
P. moy.	Branches	115.4	30	53.3	145.2	1.3	289.1	34.1	190.4	26.6
	Bois	244.2	64	112.7	188.8	2.6	406.1	76.9	370.0	53.3
	Ecorce	17.8	5	8.2	133.2	0.4	237.0	0.8	60.2	6.9
	Feuilles	1.9	0	0.9	31.4	0.1	3.3	0.4	5.3	0.7
	Total	379.4	100	175.1	498.6	4.4	935.4	112.1	625.9	87.4
Moy. SD	Branches	43.2	-	20.0	54.4	0.5	108.3	12.8	71.3	10.0
	Bois	90.2	-	41.6	69.6	1.0	149.9	28.4	136.6	19.7
	Ecorce	6.6	-	3.1	49.7	0.1	88.4	0.3	22.5	2.6
	Feuilles	0.6	-	0.3	10.6	0.0	1.1	0.2	1.8	0.2
	Total	140.7	-	64.9	184.4	1.6	347.6	41.6	232.2	32.4

Azerailles		Mm (% du total)								
		Na	P	S	Si	Sr	C	N	Ca	Mg
P. 1	Branches	9.3	10.9	12.8	15.6	0.6	31	29	31	30
	Bois	19.2	18.2	23.4	27.9	0.7	64	38	43	61
	Ecorce	1.9	6.1	5.4	7.1	0.6	5	27	25	8
	Feuilles	0.1	0.7	0.9	0.3	0.0	1	6	0	1
	Total	30.5	35.8	42.5	50.9	2.0	100	100	100	100
P. 2	Branches	4.2	5.0	5.8	7.1	0.3	30	29	31	30
	Bois	8.8	8.4	10.8	12.9	0.3	65	38	44	61
	Ecorce	0.9	2.8	2.5	3.2	0.3	5	27	25	8
	Feuilles	1.1	0.3	0.4	0.2	0.0	1	7	0	1
	Total	14.0	16.5	19.5	23.4	0.9	100	100	100	100
P. moy.	Branches	6.8	7.9	9.3	11.4	0.4	30	29	31	30
	Bois	14.0	13.3	17.1	20.4	0.5	64	38	43	61
	Ecorce	1.4	4.4	4.0	5.2	0.4	5	27	25	8
	Feuilles	0.1	0.5	0.7	0.3	0.0	1	6	0	1
	Total	22.3	26.1	31.0	37.2	1.4	100	100	100	100
Moy. SD	Branches	2.6	3.0	3.5	4.3	0.2	-	-	-	-
	Bois	5.2	4.9	6.3	7.5	0.2	-	-	-	-
	Ecorce	0.5	1.7	1.5	2.0	0.2	-	-	-	-
	Feuilles	0.0	0.2	0.3	0.1	0.0	-	-	-	-
	Total	8.3	9.7	11.5	13.8	0.5	-	-	-	-

Figure A : Biomasse et minéralomasse de la forêt mature à Azerailles réalisées à partir de l'inventaire de deux parcelles de 10 ares chacune. Les données présentes les valeurs totales des arbres ainsi que pour les branches, bois de tronc, écorce et feuilles.

Chutes de litières en forêt mature

		Biomasse				Minéralomasse (kg.ha ⁻¹)									
		(kg.ha ⁻¹)	C	N	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr
Rep 1	F. hêtre	2704.67	1330.2	18.9	0.2	7.2	0.2	2.2	1.1	2.2	0.1	0.4	0.7	0.5	0.0
	F. chêne	487.33	237.9	3.4	0.0	1.2	0.0	0.4	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1	N.D.
	Bois	37.33	18.2	0.3	N.D.	0.1	N.D.	0.0	0.0	0.0	N.D.	0.0	0.0	N.D.	N.D.
	Total F.	3192	1568.1	22.2	0.2	8.4	0.2	2.7	1.3	2.6	0.2	0.5	0.8	0.5	0.0
Rep 2	F. hêtre	2064.67	1021.6	20.4	0.1	5.9	0.1	1.5	0.9	2.4	0.1	0.3	0.6	0.2	0.0
	F. chêne	99.33	47.8	0.7	N.D.	0.3	N.D.	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D.
	Bois	144	72.1	1.3	N.D.	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	N.D.	0.0	0.0	0.0	N.D.
	Total F.	2164	1069.4	21.1	0.1	6.2	0.1	1.6	1.0	2.5	0.1	0.3	0.6	0.3	0.0
Rep 3	F. hêtre	2468	1218.8	23.6	0.2	6.2	0.2	1.8	1.0	2.7	0.1	0.3	0.7	0.4	0.0
	F. chêne	112	53.5	1.0	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D.
	Bois	210	105.3	1.3	0.0	0.4	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D.
	Total F.	2580	1272.3	24.6	0.2	6.5	0.2	2.0	1.0	2.8	0.1	0.3	0.7	0.4	0.0
Moy	F. hêtre	2412.4	1190.2	21.0	0.2	6.5	0.2	1.8	1.0	2.5	0.1	0.3	0.7	0.4	0.0
	F. chêne	232.9	113.1	1.7	0.0	0.6	0.0	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	-
	Bois	130.4	65.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
	Total F.	2645.3	1303.3	22.6	0.2	7.1	0.2	2.1	1.1	2.6	0.1	0.4	0.7	0.4	0.0
SD	F. hêtre	264.2	127.6	2.0	0.0	0.5	0.0	0.3	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
	F. chêne	180.0	88.3	1.2	0.0	0.4	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-
	Bois	71.1	35.9	0.5	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
	Total F.	422.2	204.7	1.5	0.0	1.0	0.0	0.5	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0

Figure B : Biomasse et minéralomasse des chutes de litières (hêtre et chêne) en forêt mature à Azerailles étudiées sur 3 répétitions, les moyennes et écart-type sont présentés.

Sites expérimentaux - Végétation spontanée

Traitement	Bloc	Biomasse sèche BmS (kg.ha ⁻¹)					Total
		Ronces	Framboisiers	Joncs	Glycerie	Divers	
Témoin	I	1714.0	0.0	0.0	0.0	675.5	2389.5
	II	2131.0	1208.0	0.0	0.0	545.0	3884.0
	III	3431.5	0.0	0.0	0.0	295.0	3726.5
Tassé	I	0.0	0.0	2041.0	1748.5	400.0	4189.5
	II	0.0	0.0	1851.0	1537.5	686.5	4075.0
	III	0.0	0.0	1786.5	1412.5	374.0	3573.0

Figure C : Biomasse de la végétation spontanée herbacée colonisant les sols après coupe à blanc de la forêt mature (témoin) et tassement du sol (tassé) pour les trois blocs du site expérimental d'Azerailles.

Traitement	Bloc	Espèce	BmS (kg. ha ⁻¹)	Minéralomasse (kg. ha ⁻¹)										
				C	N	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S	
Témoin	Tous	Ronces	7277	3342.0	86.8	0.3	55.1	92.0	17.3	7.8	3.1	10.3	7.0	
		Framboisiers	1208	549.6	12.4	0.1	9.1	14.4	2.7	0.8	0.5	1.9	0.9	
		Jones	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Glycerie	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Divers	1516	704.4	17.3	0.0	10.7	22.3	2.4	1.4	0.6	2.4	2.2	
		Total	10001	4596.0	116.4	0.4	74.9	128.6	22.4	9.9	4.2	14.6	10.1	
Tassé	Tous	Ronces	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Framboisiers	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Jones	5679	2570.2	56.1	N.D.	19.3	107.4	6.3	6.9	4.0	5.2	9.2	
		Glycerie	4699	2098.9	41.0	0.1	20.6	83.4	5.3	2.1	1.9	5.1	8.1	
		Divers	1461	678.9	16.6	0.1	10.3	21.4	2.4	1.3	0.6	2.3	2.1	
		Total	11839	5347.9	113.7	0.2	50.3	212.3	14.0	10.3	6.5	12.6	19.4	

Figure D : Minéralomasse de la végétation spontanée herbacée colonisant les sols après coupe à blanc de la forêt mature (témoin) et tassement du sol (tassé) pour les trois blocs du site expérimental d'Azerailles.

CLERMONT-EN-ARGONNE - Forêt mature

Clermont en Argonne		Biomasse Bm (t.ha ⁻¹)	Bm (% du total)	Minéralomasse Mm (t.ha ⁻¹ pour C et kg.ha ⁻¹ pour les autres)						
				C	N	Al	Ca	Fe	K	Mg
P. 1	Branches	84.1	27.4	39.0	116.2	0.9	173.8	12.7	138.1	14.1
	Tronc bois	206.2	67.1	95.4	152.2	1.7	274.9	32.7	311.5	31.4
	Tronc écorce	15.3	5.0	7.2	147.0	0.6	175.0	0.9	50.8	5.5
	Feuilles	1.7	0.6	0.8	33.1	0.1	3.7	0.2	4.8	0.4
	Total	307.3	100.0	142.5	448.5	3.2	627.4	46.5	505.2	51.4
P. 2	Branches	130.9	31.1	60.7	180.9	1.4	270.5	19.8	214.9	21.9
	Tronc bois	268.5	63.8	124.3	198.2	2.2	358.0	42.6	405.7	40.8
	Tronc écorce	19.8	4.7	9.4	190.2	0.7	226.8	1.2	65.8	7.1
	Feuilles	1.8	0.4	0.9	34.6	0.1	3.8	0.3	5.1	0.4
	Total	421.0	100.0	195.2	603.9	4.3	859.1	63.9	691.5	70.2
P. 3	Branches	150.5	31.8	69.7	208.0	1.6	311.0	22.8	247.0	25.1
	Tronc bois	298.4	63.1	138.1	220.3	2.5	397.8	47.4	450.9	45.4
	Tronc écorce	21.9	4.6	10.3	210.2	0.8	250.3	1.3	72.6	7.9
	Feuilles	2.1	0.4	1.0	39.6	0.1	4.4	0.3	5.8	0.5
	Total	472.9	100.0	219.2	678.1	4.9	963.5	71.8	776.3	78.9
P. moy. - Moy.	Branches	107.5	29.5	49.8	148.6	1.1	222.2	16.3	176.5	18.0
	Tronc bois	237.4	65.2	109.9	175.2	1.9	316.5	37.7	358.6	36.1
	Tronc écorce	17.6	4.8	8.3	168.6	0.7	200.9	1.1	58.3	6.3
	Feuilles	1.8	0.5	0.9	33.9	0.1	3.8	0.3	5.0	0.4
	Total	364.2	100.0	168.9	526.2	3.8	743.3	55.2	598.4	60.8
P. moy.- SD	Branches	23.4	-	10.8	32.3	0.2	48.4	3.6	38.4	3.9
	Tronc bois	31.2	-	14.4	23.0	0.3	41.6	4.9	47.1	4.7
	Tronc écorce	2.3	-	1.1	21.6	0.1	25.9	0.2	7.5	0.8
	Feuilles	0.1	-	0.0	0.8	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0
	Total	56.9	-	26.4	77.7	0.6	115.9	8.7	93.1	9.4

Clermont en Argonne		Minéralomasse Mm (kg.ha-1)						Mm (% du total)			
		Mn	Na	P	S	Si	Sr	C	N	Ca	Mg
P. 1	Branches	6.6	5.2	4.3	7.2	7.2	0.3	27	26	28	27
	Tronc bois	12.8	12.3	7.6	14.9	16.8	0.5	67	34	44	61
	Tronc écorce	4.5	1.3	3.5	4.0	2.2	0.4	5	33	28	11
	Feuilles	0.7	0.1	0.4	0.8	0.1	0.0	1	7	1	1
	Total	24.6	18.9	15.8	26.9	26.3	1.2	100	100	100	100
P. 2	Branches	10.3	8.0	6.7	11.2	11.2	0.5	31	30	31	31
	Tronc bois	16.7	16.0	9.9	19.4	21.9	0.6	64	33	42	58
	Tronc écorce	5.8	1.7	4.5	5.2	2.8	0.5	5	31	26	10
	Feuilles	0.7	0.1	0.5	0.8	0.1	0.1	0	6	0	1
	Total	33.5	25.8	21.6	36.6	36.0	1.8	100	100	100	100
P. 3	Branches	11.9	9.2	7.7	12.9	12.9	0.6	32	31	32	32
	Tronc bois	18.5	17.8	11.1	21.5	24.4	0.7	63	32	41	58
	Tronc écorce	6.4	1.9	5.0	5.7	3.1	0.6	5	31	26	10
	Feuilles	0.8	0.2	0.5	0.9	0.2	0.0	0	6	0	1
	Total	37.6	29.1	24.2	41.0	40.6	1.9	100	100	100	100
P. moy. - Moy.	Branches	8.5	6.6	5.5	9.2	9.2	0.4	30	28	30	30
	Tronc bois	14.8	14.2	8.8	17.2	19.4	0.5	65	33	43	59
	Tronc écorce	5.2	1.5	4.0	4.6	2.5	0.5	5	32	27	10
	Feuilles	0.7	0.1	0.4	0.8	0.1	0.1	1	6	1	1
	Total	29.1	22.4	18.7	31.8	31.2	1.5	100	100	100	100
P. moy.- SD	Branches	1.9	1.4	1.2	2.0	2.0	0.1	-	-	-	-
	Tronc bois	2.0	1.9	1.2	2.3	2.5	0.1	-	-	-	-
	Tronc écorce	0.6	0.2	0.5	0.6	0.3	0.1	-	-	-	-
	Feuilles	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-
	Total	4.5	3.5	2.9	4.8	4.8	0.3	-	-	-	-

Figure E : Biomasse et minéralomasse de la forêt mature à Clermont-en-Argonne réalisées à partir de l'inventaire de deux parcelles de 10 ares chacune. Les données présentes les valeurs totales des arbres ainsi que pour les branches, bois de tronc, écorce et feuilles.

Chutes de litière en forêt mature

		Biomasse		Minéralomasse (kg.ha ⁻¹)											
		(kg.ha ⁻¹)	C	N	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr
Rep 1	F. hêtre	734.67	355.17	8.40	0.05	2.03	0.05	0.77	0.25	0.49	0.05	0.16	0.25	0.11	0.01
	F. chêne	832.00	410.61	9.39	0.03	1.94	0.04	0.90	0.23	0.48	0.05	0.18	0.26	0.14	<L.Q.
	F. érable	934.67	443.90	12.09	0.05	3.21	0.06	1.16	0.39	0.43	0.07	0.20	0.40	0.13	0.01
	Bois	186.67	92.92	1.19	<L.Q.	0.32	0.01	0.12	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02	0.02	<L.Q.
	Total F.	2501.34	1209.68	29.88	0.13	7.18	0.15	2.83	0.87	1.40	0.17	0.54	0.91	0.38	0.02
Rep 2	F. hêtre	1624.67	793.66	18.93	0.10	3.88	0.12	1.98	0.40	0.79	0.14	0.16	0.56	0.18	0.01
	F. chêne	830.67	410.44	11.06	0.03	2.04	0.05	0.85	0.27	0.42	0.06	0.10	0.30	0.15	<L.Q.
	Bois	256.67	126.40	1.75	<L.Q.	0.47	0.01	0.09	0.04	0.05	0.01	0.02	0.04	0.03	<L.Q.
	Total F.	2455.34	1204.10	29.99	0.13	5.92	0.17	2.83	0.67	1.21	0.20	0.26	0.86	0.36	0.01
Rep 3	F. hêtre	1209.56	610.28	13.86	0.10	3.38	0.08	1.25	0.41	0.75	0.11	0.12	0.42	0.22	0.01
	F. chêne	992.00	639.94	16.13	0.05	3.33	0.08	1.27	0.55	0.62	0.10	0.16	0.43	0.22	<L.Q.
	Bois	311.56	44.08	0.85	<L.Q.	0.19	<L.Q.	0.06	0.02	0.03	<L.Q.	0.01	0.02	0.01	<L.Q.
	Total F.	2201.56	1250.22	29.99	0.15	6.71	0.16	2.52	0.96	1.37	0.21	0.28	0.85	0.44	0.01
Moy	F. hêtre	1189.63	586.37	13.73	0.08	3.10	0.08	1.33	0.35	0.68	0.10	0.15	0.41	0.17	0.01
	F. chêne	884.89	487.00	12.19	0.04	2.44	0.06	1.01	0.35	0.51	0.07	0.15	0.33	0.17	<L.Q.
	Bois	500.97	204.79	4.90	0.05	1.29	0.04	0.44	0.15	0.17	0.04	0.08	0.15	0.06	0.01
	Total F.	2386.08	849.08	20.39	0.14	4.32	0.11	1.82	0.56	0.87	0.14	0.19	0.58	0.27	0.01
SD	F. hêtre	363.61	179.81	4.30	0.02	0.78	0.03	0.50	0.07	0.13	0.04	0.02	0.13	0.05	0.00
	F. chêne	75.74	108.15	2.87	0.01	0.63	0.02	0.19	0.14	0.08	0.02	0.03	0.07	0.04	0.00
	Bois	307.49	172.38	5.10	0.00	1.36	0.03	0.51	0.17	0.18	0.03	0.09	0.17	0.05	0.00
	Total F.	131.82	20.55	0.05	0.01	0.52	0.01	0.15	0.12	0.08	0.02	0.13	0.03	0.03	0.00

Figure F : Biomasse et minéralomasse des chutes de litières (hêtre, chêne et érable) en forêt mature à Clermont-en-Argonne étudiées sur 3 répétitions, les moyennes et écart-type sont présentés.

Sites expérimentaux - Végétation spontanée herbacée

Traitement	Bloc	Biomasse sèche BmS (kg ha ⁻¹)								
		Ronces	Framboisiers	Canche	Callune	Agrostide	Epilobe	Joncs	Divers	Total
Témoin	I	1487.5	358.5	0.0	0.0	19.0	341.0	322.0	118.0	2646.0
	II	1417.0	31.0	22.0	0.0	90.5	0.0	49.5	307.0	1917.0
	III	542.0	431.0	21.0	119.0	0.0	0.0	4.0	106.5	1223.5
Tassé	I	526.5	108.5	27.0	489.0	101.5	0.0	472.0	283.0	2007.5
	II	1195.5	0.0	630.5	0.0	7.5	0.0	46.5	188.0	2068.0
	III	896.5	0.0	384.0	0.0	0.0	0.0	419.0	117.0	1816.5

Figure G : Biomasse de la végétation spontanée herbacée colonisant les sols après coupe à blanc de la forêt mature (témoin) et tassement du sol (tassé) pour les trois blocs du site expérimental de Clermont-en-Argonne.

Traitement	Bloc	Espèce	BmS (kg ha ⁻¹)	Minéralomasse (kg ha ⁻¹)									
				C	N	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
Témoin	Tous	Ronces	3447	1603	38.5	0.156	25.66	32.42	7.39	7.64	1.61	3.14	3.15
		Framboisie	821	384	10.7	0.05	6.08	8.73	1.47	1.41	0.35	0.71	0.76
		Canche	43	19	0.5	N.D.	0.11	0.69	0.05	0.04	0.03	0.04	0.06
		Callune	119	58	1.1	0.018	0.45	0.88	0.15	0.19	0.08	0.08	0.14
		Agrostide	109.5	48	1.3	0.02	0.31	1.36	0.14	0.15	0.08	0.12	0.18
		Epilobe	341	157	2.5	0.016	2.39	1.7	0.65	0.32	N.D.	0.28	0.21
		Joncs	376	171	4.2	N.D.	0.95	6.51	0.37	0.43	0.21	0.22	0.6
		Divers	532	245	6.8	0.048	4.27	5.26	1.04	1.05	0.2	0.52	0.7
		Total	5788.5	2685	65.6	0.308	40.22	57.55	11.26	11.23	2.56	5.11	5.8
		Tassé	Tous	Ronces	108.5	1218	29.3	0.119	20.17	24.63	5.61	5.81	1.23
Framboisie	1041.5			51	1.4	0.07	0.8	1.15	0.19	0.19	0.05	0.09	0.1
Canche	489			465	11.5	0.005	2.67	16.71	1.15	0.9	0.67	0.86	1.55
Callune	109			238	4.6	0.076	1.87	3.64	0.64	0.76	0.32	0.34	0.57
Agrostide	0			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Epilobe	937.5			48	1.3	0.002	0.31	1.35	0.14	0.15	0.08	0.11	0.18
Joncs	588			429	11.2	0.038	4.68	13.14	1.33	1.42	0.45	0.71	1.38
Divers	66.5			270	7.3	0.042	4.08	6.69	1.04	1.06	0.24	0.53	0.8
Total	3340			2719	66.6	0.352	34.58	67.31	10.1	10.29	3.04	5.03	6.97

Figure H : Minéralomasse de la végétation spontanée herbacée colonisant les sols après coupe à blanc de la forêt mature (témoin) et tassement du sol (tassé) pour les trois blocs du site expérimental de Clermont-en-Argonne.

Sites expérimentaux - Végétation spontanée ligneuse

Essence		Tronc	Branches	Feuilles
		données en kg.ha ⁻¹		
	Biomasse	12715	9852	4908
	C	6095	4824	2497
Bouleau	N	58.2	94.1	130
	Ca	19.28	28.42	29.05
	Mg	3.75	5.12	9.72
	Biomasse	1071	830	414
	C	498	384	194
Charme	N	5.7	6	6.6
	Ca	3.2	4.7	4.1
	Mg	0.63	0.88	1.01
	Biomasse	1078	835	416
	C	505	398	208
Tremble	N	6.2	8.2	8.9
	Ca	3.8	4.56	3.49
	Mg	0.61	0.68	0.98
	Biomasse	1541	1194	595
	C	978	767	390
Saule	N	10.9	18.1	17.1
	Ca	9.53	13.41	10.96
	Mg	0.9	1.24	2.49
	Biomasse	32	25	12
	C	15	12	6
Hêtre	N	0.2	0.2	0.2
	Ca	0.13	0.16	0.08
	Mg	0.016	0.024	0.032
	Biomasse	269	208	104
	C	125	97	49
Erable	N	1.7	1.9	1.9
	Ca	1.04	1.52	0.91
	Mg	0.17	0.23	0.19
	Biomasse	0.14	-	-
	C	0.07	-	-
Genet	N	0.003	-	-
	Ca	0.0003	-	-
	Mg	0.000096	-	-
	Biomasse	16706.14	12944	6449
	C	8216.07	6482	3344
Total	N	82.903	128.5	164.7
	Ca	36.9803	52.77	48.59
	Mg	6.076096	8.174	14.422

Figure I : Biomasse et minéralomasse (pour C, N, Ca et Mg) de la végétation spontanée ligneuse colonisant les sols après une coupe à blanc de la forêt mature pour les trois blocs du site expérimental de Clermont-en-Argonne.

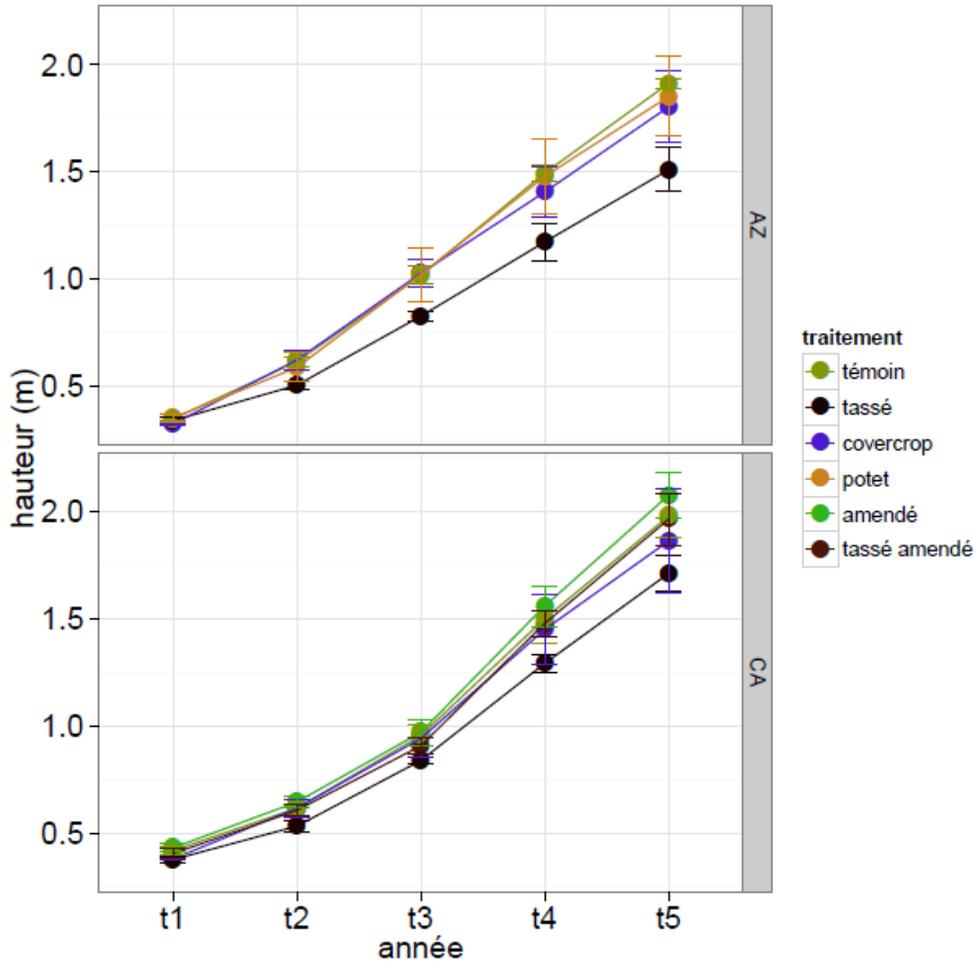


Figure J : Taux d'accroissement des chênes sessiles plantés après le tassement des sols en fonction des différentes modalités à Azerailles AZ en haut et à Clermont en Argonne CA en bas.

Annexe 4 : Les apports atmosphériques

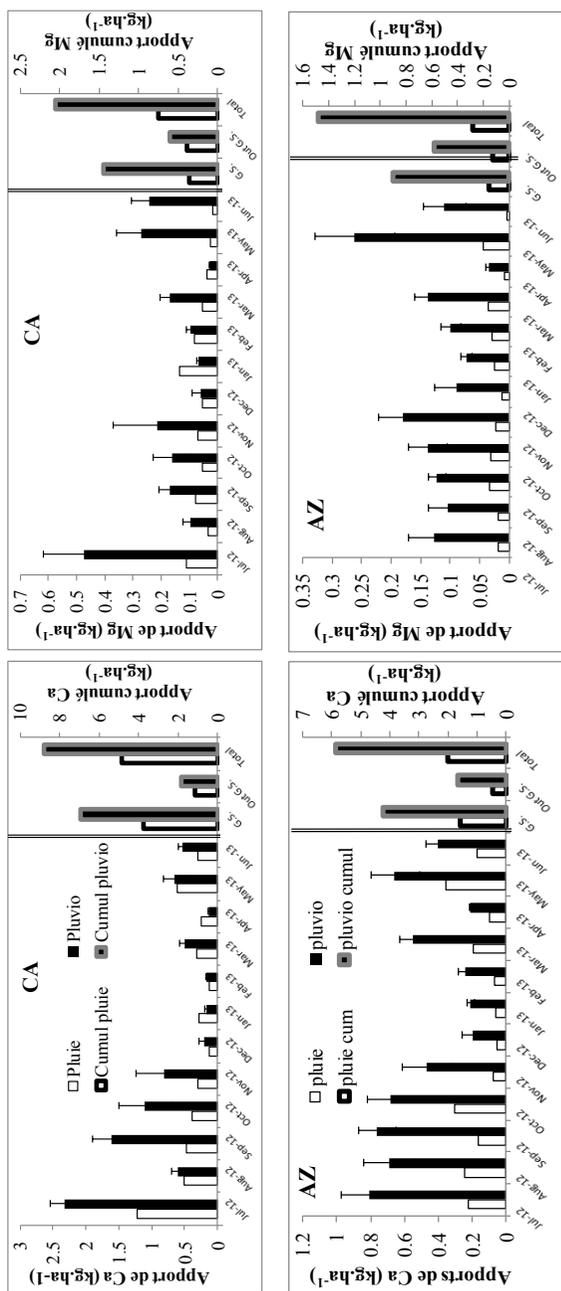


Figure A : Apports mensuels de Ca (gauche) et Mg (droite) par les pluies hors couvert (blanc) et par les pluiolessivats (moyenne de 3 répétitions) pour les sites de Clermont-en-Argonne (haut) et d'Azerailles (bas). Le cumul annuel est présenté à droite de chaque graphique pour la pluie hors couvert et les pluiolessivats ainsi que les cumuls durant la saison de végétation G.S. et hors période de végétation out G.S..

AZ	Ca (g.ha ⁻¹)				Si Ci = Récréation				Si Ci = Absorption			
	Pt	DD	Ci = Récréation	Ci = Absorption	Pt %	DD %	Ci %	Ci %	Pt %	DD %	Ci %	Ci %
Année	2017	2160	2866	761	29	31	41	41	41	44	15	
SV feuillée	1562	1812	1915	761	30	34	36	38	44	18		
HSV défeuillée	454	348	951	0	26	20	54	57	43	0		
	Mg (g.ha ⁻¹)				Si Ci = Récréation				Si Ci = Absorption			
Année	283	283	1035	0	18	18	65	50	50	0		
SV feuillée	159	187	644	0	16	19	65	46	54	0		
HSV défeuillée	124	96	391	0	20	16	64	56	44	0		
	Ca (g.ha ⁻¹)				Si Ci = Récréation				Si Ci = Absorption			
CA	Pt	DD	Ci = Récréation	Ci = Absorption	Pt %	DD %	Ci %	Ci %	Pt %	DD %	Ci %	Ci %
Année	4876	2694	2933	701	46	26	28	28	59	33	8	
SV feuillée	3726	1934	2786	590	44	23	33	33	60	31	9	
HSV défeuillée	1150	269	94	111	76	18	6	6	75	18	7	
	Mg (g.ha ⁻¹)				Si Ci = Récréation				Si Ci = Absorption			
Année	744	332	1312	87	31	14	55	64	29	7		
SV feuillée	355	141	1167	2	21	8	70	71	28	0		
HSV défeuillée	389	191	145	85	54	26	20	59	29	13		

Figure B : Partition des apports atmosphériques à Azerailles (haut) et à Clermont-en-Argonne (bas) en dépôts humides Pt, dépôts secs DD et interaction avec la canopée Ci. Ci comprend deux interactions possibles : la récréation et l'absorption foliaire. Pour chaque site les apports de Ca (haut) et Mg (en bas) sont donnés en quantité (g.ha⁻¹) mais également en proportion du total (%) en fonction de l'interaction avec la canopée Ci. Les données sont présentées sous forme de cumul sur l'année et d'un découpage qui sépare la saison de végétation feuillée SV (avril à octobre) et la saison hors végétation défeuillée HSV (novembre à mars).

Annexe 5 : Dégradation de litières *in-situ*

A	Chutes de litières (kg.ha ⁻¹)					TOTAL
	Feuilles hêtre	Feuilles chêne	Feuille Erable	Bois	Fruits	
Chute annuelle Fosse 1	799.60	858.13	989.53	319.40	389.10	2647.27
Chute annuelle Fosse 2	1892.67	957.73	0.00	877.33	293.20	2850.40
Chute annuelle Fosse 3	1421.73	1448.87	0.00	297.00	264.80	2870.60
Chute moyenne	1371.33	1088.24	329.84	497.91	315.70	
	447.66	258.22	466.47	268.45	53.18	
Chute moyenne totale	Moyenne	Ecart type				
	2789.42	100.86				

B	Chutes de litières (kg.ha-1)					TOTAL
	Feuilles hêtre	Feuilles chêne	Feuille Erable	Bois	Fruits	
Chute annuelle Fosse 1	2780.40	487.33	0.00	245.07	320.40	3267.73
Chute annuelle Fosse 2	2235.80	99.33	0.00	218.60	274.60	2335.13
Chute annuelle Fosse 3	2609.73	125.67	0.00	578.93	419.27	2735.40
Chute moyenne	2541.98	237.44	0.00	347.53	338.09	
	227.44	177.02	0.00	163.98	60.37	
Chute moyenne totale	Moyenne	Ecart type				
	2779.42	382.00				

Figure A : Chutes de litières (feuilles, bois et fruits) (kg.ha⁻¹) à Clermont-en-Argonne (A) et Azerailles (B) – (N=3 pour les chutes annuelles par bac ; N=9 pour les chutes moyennes)

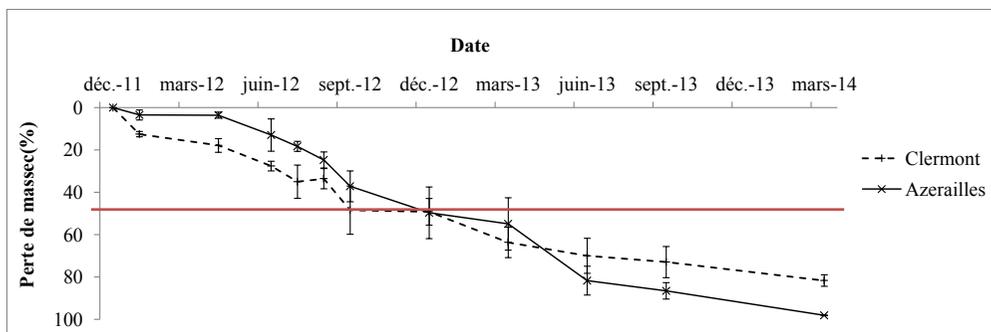


Figure B : Perte de masse au cours de la dégradation des litières à Clermont-en-Argonne (pointillé) et à Azerailles (trait plein) (N=3) – la ligne rouge est une aide à la lecture qui représente une perte de masse de 50%.

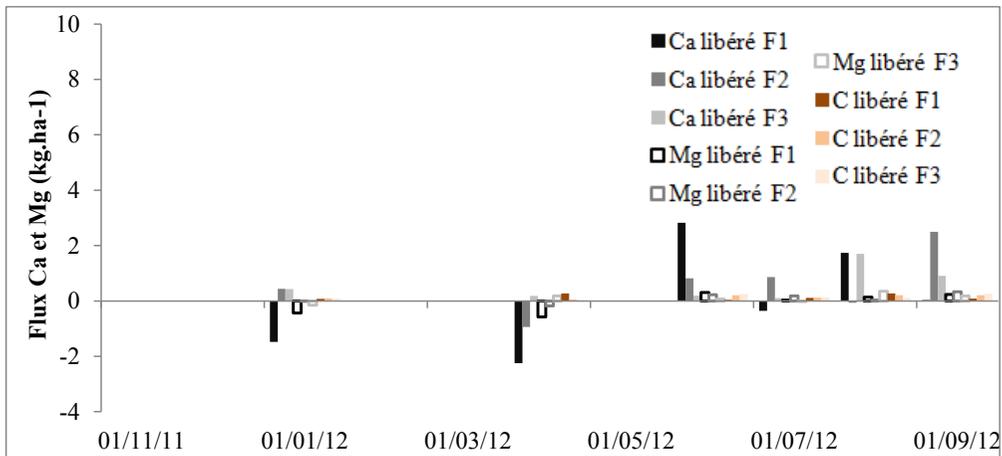
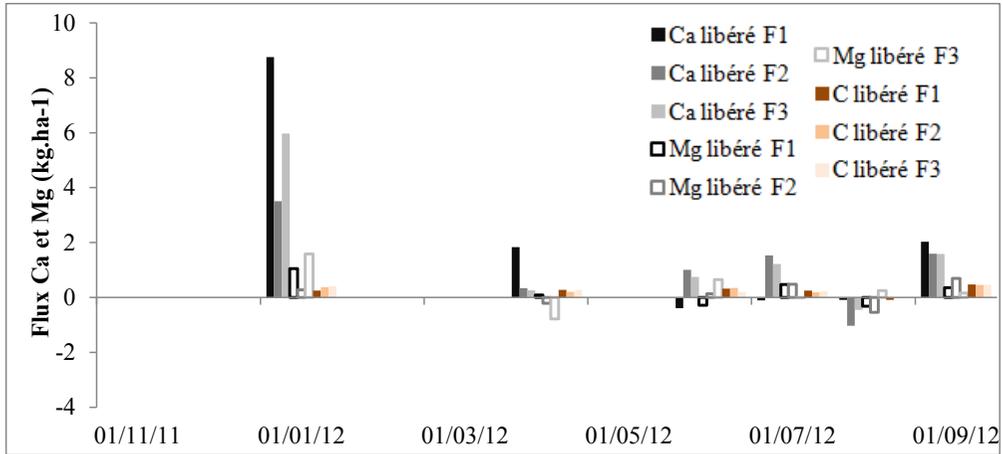
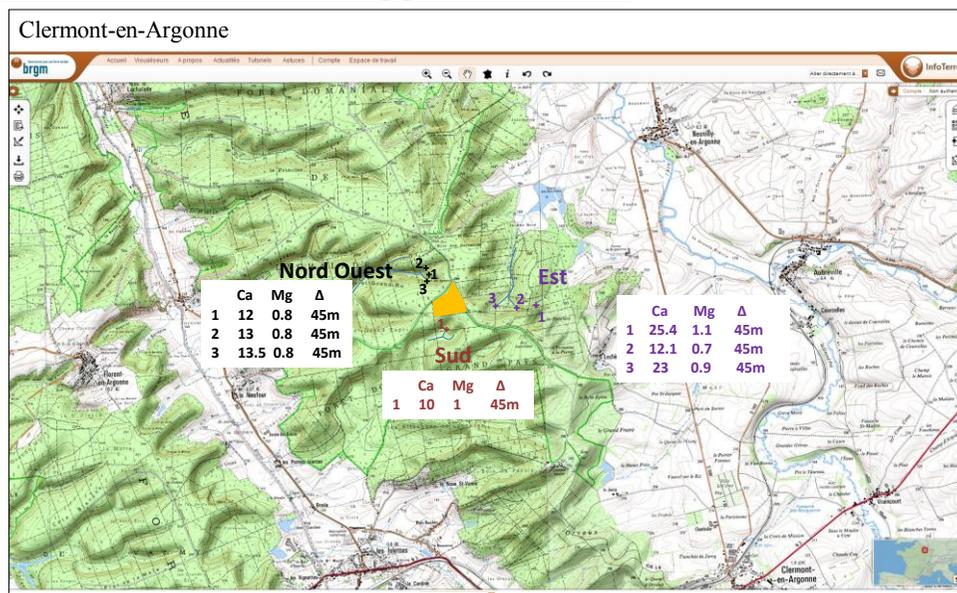


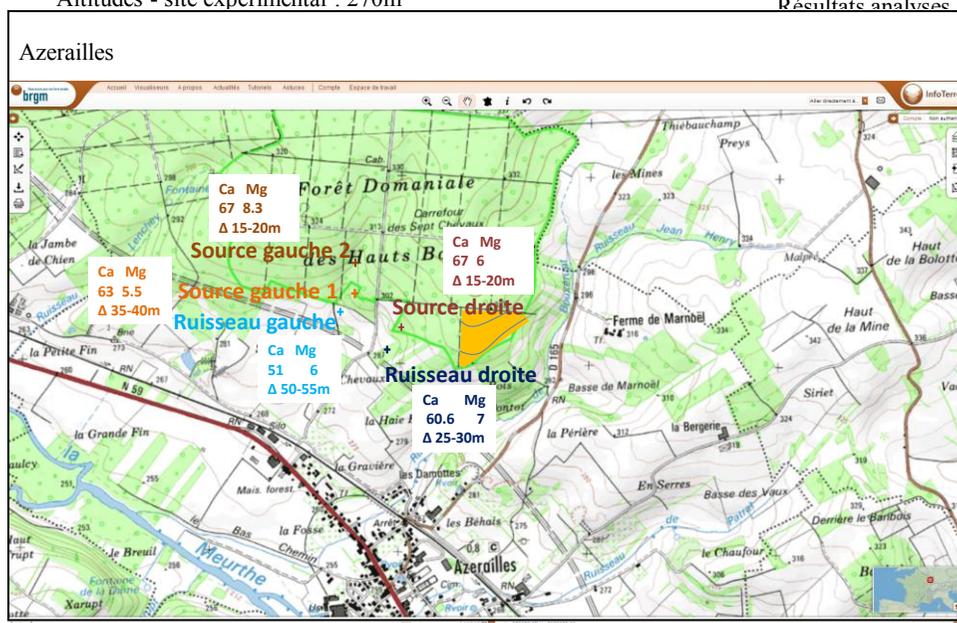
Figure C : Flux de Ca et Mg entrant lors de la dégradation des litières. En haut Clermont-en-Argonne et en bas Azerailles

Annexe 6 : Sources et nappe souterraine



Altitudes - site expérimental : 270m

Résultats analyses



Altitude - Site expérimental : 315-320m

Figure A : Localisation et concentrations en Ca et Mg (ppm) des eaux de sources collectées à proximité des sites. En haut, Clermont en Argonne et en bas Azerailles. Les Δ indiquent les différences d'altitude du point de collecte par rapport au site expérimental.

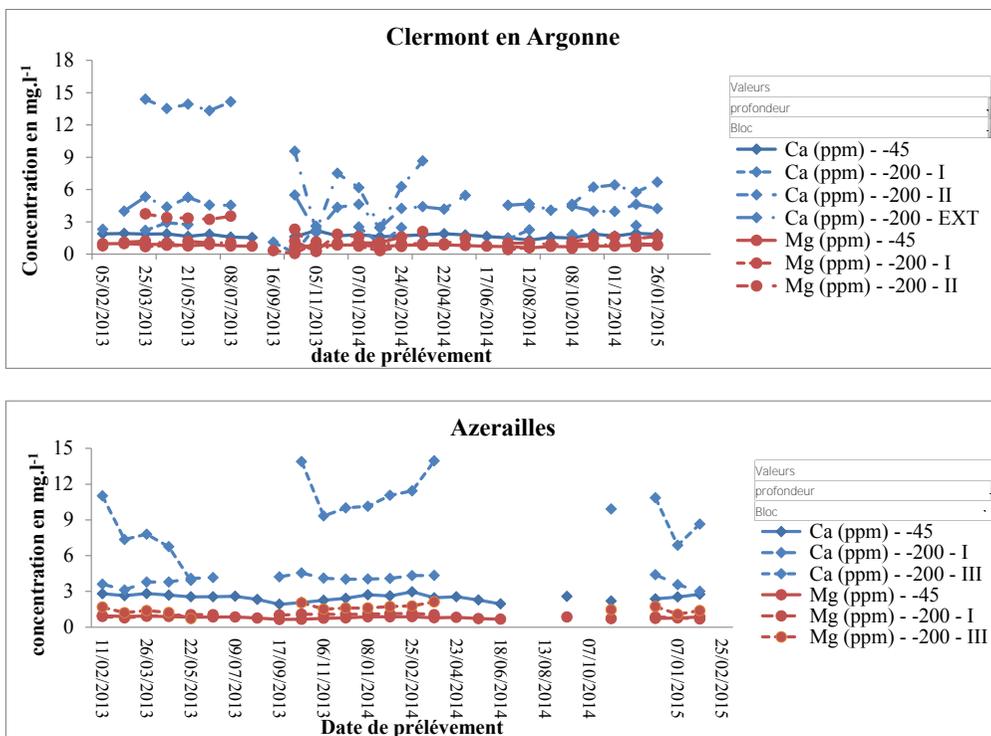


Figure B : Concentration en Ca (en bleu) et en Mg (en rouge) dans les eaux de nappe souterraine à -2m (pointillé) et dans els eaux liées à -45cm (trait plein). Clermont en Argonne en haut et Azerailles en bas.

Annexe 7 : Utilisation des isotopes du Sr

Equations : calcul contribution de deux sources à un mélange

Une équation simple (1), détaillée dans la review de Capo et al. (1998) permet de calculer les contributions de deux sources (1 and 2) à un mélange (mix).

$$X(\text{Sr})_1 = \frac{({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{mix}} - ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_2}{({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_1 - ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_2} \quad (1)$$

où $X(\text{Sr})_1$ représente la fraction de masse de la source 1. La composition isotopique d'un mélange est donnée par l'équation (2)

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{mix}} = \frac{M_1^{\text{Sr}} ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_1}{M_1^{\text{Sr}}} + \frac{M_2^{\text{Sr}} ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_2}{M_2^{\text{Sr}}} + \dots + \frac{M_n^{\text{Sr}} ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_n}{M_n^{\text{Sr}}} \quad (2)$$

où M_n^{Sr} représente la masse de Sr dans le composé n . Ces équations peuvent être utilisées pour calculer les contributions des apports atmosphériques et de l'altération des minéraux du sol (i) aux plantes (Gosz and Moore, 1989; Graustein and Armstrong, 1983; Wickman and Jacks, 1993) ou (ii) au Sr labile dans les sols (Åberg et al., 1989; Graustein, 1989; Miller et al., 1993).

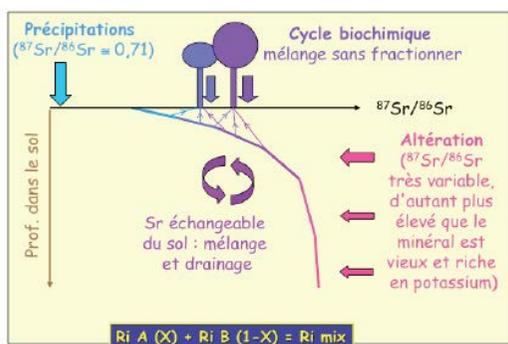


Figure A : Etablissement d'un gradient ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ avec la profondeur (Poszwa A)

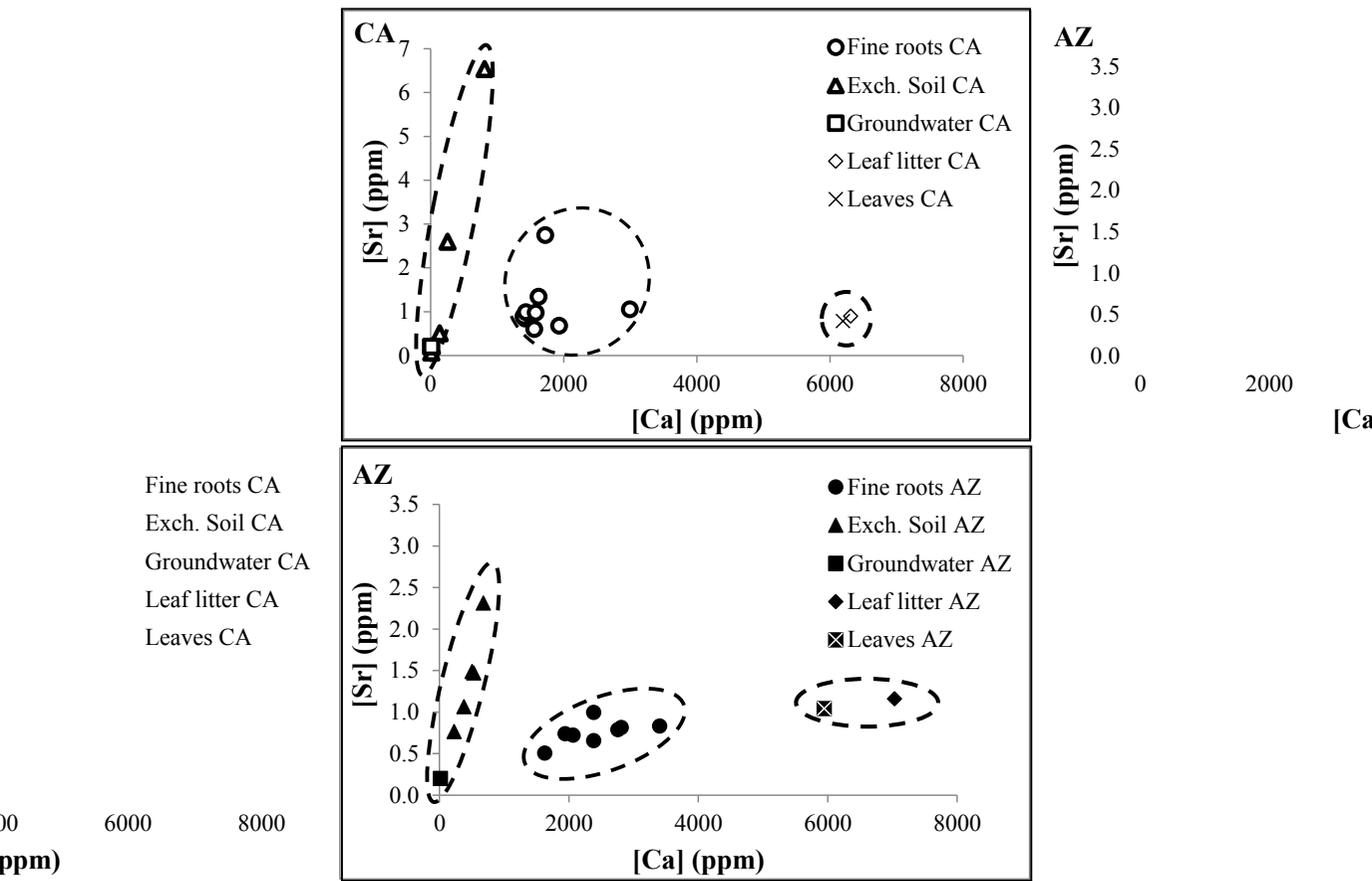


Figure B : Concentrations en Ca versus Sr mesurées dans les différents compartiments de l'écosystème à Clermont-en-Argonne (CA - gauche) et Azerailles (AZ - droite).

Annexe 8 : Isotopes du Ca et du Mg

Tableau A : Valeurs des $\delta^{44}\text{Ca}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ des échantillons analysés sur les deux sites (Clermont-en-Argonne à gauche et Azerailles à droite)

Sample	Clermont-en-Argonne					Azerailles				
	Depth / Date	Ca (ppm)	$\delta^{44}\text{Ca}$ (2SD = 0,11)	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (2SD = 0,10)	Depth / Date	Ca (ppm)	$\delta^{44}\text{Ca}$ (2SD = 0,11)	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (2SD = 0,10)
Soil < 2mm	0-5cm	850.98	0.15	82.35	0.17	0-5cm	1287.27	0.23	126.75	-0.27
	10-15cm	764.18	0.18	89.55	-0.11	10-15cm	953.85	0.25	123.46	0.00
	30-40cm	584.40	0.34	146.89	N.D.	30-40cm	1076.32	0.45	154.60	N.D.
	50-60 cm	762.65	N.D.	225.68	0.30	40-50 cm	1150.68	N.D.	129.41	0.20
Exch. soil	0-5cm	135.38	0.69	24.50	-0.91	0-5cm	504.92	0.58	93.99	-1.43
	10-15cm	9.51	N.D.	3.70	-0.12	10-15cm	226.19	1.02	60.23	-1.49
	30-40cm	20.87	0.96	19.72	N.D.	30-40cm	379.69	1.07	115.15	N.D.
	50-60cm	252.24	0.88	183.98	-0.58	40-50cm	529.42	0.95	161.75	-1.05
	175-185 cm	810.96	0.33	145.00	N.D.	155-165cm	679.68	0.54	261.25	N.D.
Fine root	0-5cm	2992.02	0.17	67.33	-0.39	0-5cm	3404.26	-0.13	63.03	-0.69
	10-15cm	1419.10	0.22	42.62	N.D.	10-15cm	1626.23	0.21	58.82	-0.73
	20-30cm	1431.41	N.D.	45.69	-0.16	30-40cm	2382.53	0.29	70.82	N.D.
	40-50cm	1620.92	-0.4	77.18	N.D.	40-50 cm	2808.99	N.D.	63.65	-0.83
	50-60 cm	1719.79	N.D.	79.68	-0.23					
Leaves	-	6195.97	0.56	97.98	-1.73	-	5947.78	0.52	141.20	-2.44
Leaf litter	-	6308.07	0.54	79.22	-2.62	-	7033.18	0.57	90.14	-2.31
Rainfall	jan-12	0.20	0.72	0.041	-0.85	jan-12	0.9	0.54	0.20	-1.05
	jul-12	0.97	0.65	0.08	N.D.	jul-12	0.07	0.78	0.03	N.D.
	fév-13	0.92	0.75	0.06	N.D.	fév-13	0.26	0.55	0.11	N.D.
Thoughtfall	jul-12	2.98	0.76	0.51	N.D.	jul-12	2.13	0.72	0.43	N.D.
	fév-13	0.20	0.60	0.11	N.D.	fév-13	0.39	0.65	0.03	N.D.
Groundwater	oct-13	5.50	0.96	1.19	N.D.	oct-13	13.9	1.27	1.27	N.D.
	oct-13	9.57	1.25	1.02	N.D.					

Tableau B : Sens de fractionnement pour les isotopes du Ca et du Mg entre les différents compartiments de l'écosystème à Clermont-en-Argonne à gauche et à Azerailles à droite.

	Clermont-en-Argonne		Azerailles		
	$\Delta^{44}\text{Ca}$	$\Delta^{26}\text{Mg}$	$\Delta^{44}\text{Ca}$	$\Delta^{26}\text{Mg}$	
Δ Soil - Exch.	<0	>0	<0	>0	
0-5cm	-0.54	1.08	0-5cm	-0.35	1.16
10-15cm	N.D.	0.01	10-15cm	-0.77	1.49
30-40cm	-0.62	N.D.	30-40cm	-0.62	N.D.
50-60 cm	N.D.	0.88	40-50 cm	N.D.	1.25
Δ GW - Exch.	>0	N.D.	>0	N.D.	
175-185cr	0.63	N.D.	155-165cm	0.73	N.D.
175-185cr	0.92	N.D.			
Δ Exch. - Root	>0	<0	>0	<0	
0-5cm	0.52	-0.52	0-5cm	0.71	-0.74
10-15cm	0.74	0.04	10-15cm	0.81	-0.76
30-50cm	1.28	-0.35	30-40cm	0.78	-0.22
Δ Root - Leaves	<0	>0	<0	>0	
0-5cm	-0.39	1.34	0-5cm	-0.65	1.75
10-15cm	-0.34	1.57	10-15cm	-0.31	1.71
40-50cm	-0.96	1.5	30-40cm	-0.23	1.61
Δ Leaves - Leaf litter	=0	\geq 0	=0	\geq 0	
-	0.02	0.89	-	-0.05	-0.13

Résumé

Deux écosystèmes forestiers lorrains (Clermont-en-Argonne CA et Azerailles AZ) développés sur des sols polycycliques ont un fonctionnement complexe du fait de la présence de deux matériaux différents au sein du profil de sol conduisant à une rupture texturale brutale. Ces sols possèdent de plus des stocks de calcium (Ca) et Magnésium (Mg) échangeables faibles dans la couche de limon de surface (pauvreté plus importante à CA qu'à AZ) et très grands dans l'argile profonde (égalité entre les sites). La différence de fertilité de surface entre les sites, peut s'expliquer en partie par une agrégation meilleure à AZ qu'à CA (où les agrégats dominants sont pauvres en matières organiques et argiles). Le sol de CA retient moins bien le Ca et le Mg que celui d'AZ, malgré des apports atmosphériques plus importants et une minéralisation rapide des litières. La richesse des horizons profonds en Ca et Mg échangeables sur les deux sites ne peut s'expliquer par les entrées classiques seules (dépôts atmosphériques et altération des minéraux). L'utilisation du traçage isotopique naturel de Sr, Ca et Mg, a permis sur ces deux sites, la mise en évidence du rôle de la nappe souterraine qui permet la recharge régulière de la CEC des horizons profonds du sol par simple échange d'ion en période hivernale. Les arbres ont mis en place une stratégie de prélèvement dans les horizons profonds pour pallier la pauvreté relative de leur surface. Cependant, les conséquences d'une fertilité limitée en Mg dans les horizons de surface, se traduit par une translocation interne significative de Mg avant la sénescence à CA.

Abstract

Two forest ecosystems in Lorraine, France (Clermont-en-Argonne CA and Azerailles AZ) developed on polycyclic soils have a complex functioning due to the presence of two different materials within the soil profile, leading to an abrupt disruption in soil texture. Indeed, they have low exchangeable Ca and Mg stocks in the silty soil upper layers (with a greater poverty in CA than in AZ), and very large stocks in deep clayey layers. These differences in upper soil fertility between the studied sites can be partly explained by a weaker aggregation in CA than in AZ (with aggregates poor in organic matter and clays). The CA soil then holds less nutrients than AZ one, despite higher atmospheric inputs and more rapid mineralization of litter. The richness of the deep soil layers in both sites, cannot be explained by the two conventional inputs i.e. atmospheric deposition and mineral weathering. A third un-expected source was identify using Sr, Ca and Mg isotopes, i.e. a mineralized groundwater table, which allows the CEC recharging of the deep clay layers by simple ion exchange when its invades the subsoil during the winter period. Trees have developed an uptake strategy into these Ca and Mg rich clay layer, to overcome the relative poverty of the upper soil layers. However the consequence of the Mg limitation of the soil upper layers in CA is visible through the increase in the internal Mg-translocation before leaf senescence.