HAL
open science

Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide: observations et modélisations

Jérôme Jaffrain

▶ **To cite this version:**

Jérôme Jaffrain. Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide: observations et modélisations. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10212 . tel-01754378

HAL Id: tel-01754378

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754378

Submitted on 30 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

Faculté des Sciences et Techniques

U.F.R. S.T.M.P
École Doctorale RP2E
Département de Formation
Doctorale des Géosciences

Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers,
(**BEF**-INRA), UR 1138, Centre de Recherche Forestière, 54280 Champenoux (France)

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en Géosciences

Par

Jérôme JAFFRAIN

Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide : observations et modélisations

Soutenance publique effectuée le 20 octobre 2006

Membres du jury :

M Marc BENEDETTI, Professeur - Université de Paris VI, Jussieu (Rapporteur)
M Jacques BERTHELIN, Directeur de Recherche, CNRS-U.H.P. Nancy 1 (Président du jury)
M Bruno DELVAUX, Professeur- Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique) (Rapporteur)
M Frédéric GERARD, Chargé de Recherche, INRA Nancy (co-Directeur de thèse)
M Benoit JAILLARD, Directeur de Recherche, INRA Montpellier (Examinateur)
M Jacques RANGER Directeur de Recherche INRA Nancy (co-Directeur de thèse)

Sommaire

EFFET DES ESSENCES FORESTIERES SUR LE FONCTIONNEMENT ORGANO-MINERAL D'UN SOL ACIDE : OBSERVATIONS ET MODELISATIONS **1**

SOMMAIRE **2**

PREAMBULE GENERAL **6**

RESUME **8**

ABSTRACT **9**

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX **10**

QUELQUES PETITS MOTS **18**

CHAPITRE I. EFFET DES ESSENCES FORESTIERES SUR LE FONCTIONNEMENT DU SOL : UN BREF ETAT DE L'ART **23**

INTRODUCTION 23
Généralités *24*
Les solutions de sol. *27*
Les attendus de cette étude *29*

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES **31**

I. LE SITE EXPERIMENTAL DE BREUIL 31
Localisation *31*
Equipement disponible *35*
II. MATERIEL ETUDIE 36
Les solutions « aériennes » *36*
Les solutions de sol *36*
Solutions collectées par des lysimétres 37
Solutions extraites par centrifugation 37
Les sols *40*
III. VARIABLES ETUDIEES 42
Dans les solutions de sol *42*
Sur la phase solide *44*
IV. MODELISATION 45
Synthèse *53*
Base de données thermodynamiques *54*
Description de l'interface du modèle *54*
Le fichier d'entrée 54
Le fichier de sortie 55
Les variables issues de la modélisation *56*
V. STATISTIQUES 57
Statistiques descriptives *58*
Relations entre les variables *60*
Coefficients de corrélation 60
Régression multiple, modèle linéaire *63*
L'analyse de variance 63
L'analyse en covariance (ANCOVA) 67
La régression linéaire multiple (RLM) 68
Comparaison multiple des moyennes 70
Test sur les régressions 71

Statistique exploratoire multidimensionnelle *71*
Analyses factorielles 71
Conclusions *79*

CHAPITRE III. UNE APPROCHE GENERALE DE L'EFFET DE L'ESSENCE 81

I. TENDANCES GENERALES ENTRE LES ESSENCES DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS 82
Effet moyen sur le pH 84
Effet moyen sur les nitrates 85
Effet moyen sur l'ammonium NH_4^+ 87
Effet moyen sur le phosphates 88
Effet moyen sur les sulfates 89
Effet moyen sur le potassium 91
Effet moyen sur l'aluminium 92
Effet moyen sur le calcium 93
Effet moyen sur la silice 95
Effet moyen sur le fer 96
Effet moyen sur le magnésium 97
Effet moyen sur le manganèse 99
Effet moyen sur le fluor 100
Effet moyen sur le DOC (carbone organique dissous) 101
Effet moyen sur le chlore 103
Effet moyen sur le sodium 104
II. APPLICATION DE L'A.F.D. AUX SOLUTIONS DE SOL. 105
Solutions de litière *106*
Avec prise en compte des peuplements fertilisés 106
Sans prise en compte des peuplements fertilisés 108
Dans les solutions de sol *110*
Avec prise en compte des peuplements fertilisés 110
Sans les peuplements fertilisés 112
CONCLUSIONS 114

CHAPITRE IV. UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE DANS LE DOMAINE ULTRAVIOLET POUR ETUDIER DES PROPRIETES DU DOC ET EFFET DE L'ESSENCE SUR CES PROPRIETES 118

AVANT-PROPOS 118
Avant propos *122*
"Ultraviolet absorption spectrophotometry to study dissolved organic matter quality in forest soils: review and application" *123*
ABSTRACT 123
INTRODUCTION *124*
THEORY AND APPLICATION OVERVIEW *127*
METHODS 130
SOME RESULTS AND DISCUSSIONS *144*
Avant propos *153*
Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry *154*
ABSTRACT 154
INTRODUCTION *155*
MATERIALS AND METHODS *157*
Materials *157*
Methods *158*
RESULTS *160*
DISCUSSION *167*
CONCLUSIONS DE L'APPROCHE PAR SPECTROMETRIE UV SUR LA QUALITE DU DOC 173

CHAPITRE V. EFFETS DES ESSENCES SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS DE SOL 175

I. EVALUATION DE L'EFFET ESSENCE 175
Statistiques élémentaires *175*

Statistiques descriptives 175
Effets moyens sur les concentrations 177
Matrice de corrélation et graphiques associés 186
Statistiques multivariées 193
Bilan de l'approche (tableaux V-4 et V-5) 196
II. COMPARAISON DES ESSENCES PAR ANALYSE MULTIVARIEE 197
1) Identification de processus et effets de l'essence 197
2) Recherche d'un niveau discriminatoire pour l'effet de l'essence 211
Bilan de l'approche multivariée 235

CHAPITRE VI. SPECIATION DE L'ALUMINIUM 240

EFFETS DE L'ESSENCE SUR L'ALUMINIUM LABILE 241
APPLICATION DU MODELE WHAM 244
Différentes méthodes de calibration 244
RESULTATS 247
Diagrammes de stabilité 247
Relations solutions - hydroxydes d'aluminium 247
Influence d'une phase secondaire alumino-silicatée ? 250
Bilan intermédiaire: 254
Concentrations en acide fulvique : comparaison modélisation et estimation UV 255
Détermination de l'aluminium labile par la méthode 3 256
Effet de l'essence sur la composition de l'aluminium labile (estimé par la méthode 3) 258
Estimation de la densité de sites carboxyliques des substances humiques 260
CONCLUSIONS 263

CHAPITRE VII. ETUDE DE LA PHASE SOLIDE DU SOL 265

GRANULOMETRIE ET CARBONE ORGANIQUE 265
EXTRACTIONS KCL ET NH_4CL. 269
RESULTATS DES EXTRACTIONS SELECTIVES 274
Tests sur la phase organique 274
Tests sur la phase aluminique 276
Approche de la réactivité de la matière organique du sol par modélisation 284
CONCLUSIONS 289

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 291

RÉFÉRENCES 299

ANNEXES 312

ANNEXE A : TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA PHASE SOLIDE DU SITE EXPERIMENTAL 313

DESCRIPTION DU PROFIL TYPE DU SITE DE BREUIL 313
TESTS SUR LA PHASE SOLIDE DU SOL 315

ANNEXE B: COMPARAISON ENTRE BLOCS 320

Douglas 0-15 cm 321
Douglas 15-30 cm 322
Hêtre 0-15 cm 323
Hêtre 15-30 cm 324
TSF 0-15 cm 325
TSF 15-30 cm 326
Bilan sur la comparaison entre blocs : 327

ANNEXE C : LA BASE DE DONNEES DES SOLUTIONS DITES « AERIENNES » (PLUVIOLESSIVATS ET ECOULEMENTS DE TRONCS) PAR ESSENCE ET TYPE DE SOLUTION (DONNEES EN µMOL.L^{-1}). 328

ANNEXE D : LA BASE DE DONNEES DES SOLUTIONS DE SOL PAR ESSENCE ET PROFONDEUR (µMOL.L^{-1}).....332

ANNEXE E : DIAGRAMMES DE SOLUBILITE PAL *VS* PH ET DIAGRAMMES DE STABILITE LOGAL^{3+} + 3PH *VS*. LOG[H4SIO4] PAR ESSENCE ET PAR TYPE DE SOLUTION.....342

ANNEXE F : PROPRIETES DU DOC ISSU D'EXTRACTIONS DE LITIERE.....345

Les nouvelles droites de calibration obtenues.....351

ANNEXE G : LA BASE DE DONNEES SUR LES SOLS AYANT SERVIS A L'EXTRACTION DES SOLUTIONS.....354

Préambule général

Ce travail de recherche s'articule autour de l'idée de l'influence d'essences forestières sur le fonctionnement organique et minéral du sol forestier. La modification du fonctionnement du sol forestier engendré par le changement d'espèce sylvicole sera appréhendée au moyen de l'étude de deux phases du compartiment sol : la phase solide et les solutions. Le dispositif expérimental est situé en forêt de Breuil-Chenue dans le Morvan. Il y a de cela trente ans (en 1976) une partie de la forêt a été coupée à blanc et diverses essences parmi les plus utilisées au moment ont été plantées sur le site.

Après un bref état de l'art dans le **premier chapitre**, les moyens mis en œuvre dans l'étude de cet « effet essence » seront abordés dans un **deuxième chapitre** intitulé « Matériel et méthodes ».

Les premiers constats sur les modifications seront effectués dans le **chapitre III** traitant de la chimie totale des solutions circulant dans un écosystème forestier c'est-à-dire : les pluies hors couvert, sous couvert de la végétation, les solutions ruisselant le long des troncs, les solutions percolant des litières et les solutions du sol faiblement liées à la matrice solide. Ce chapitre très généraliste va englober toutes les essences disponibles du site. Par la suite les travaux se sont limités à trois « essences » particulières : le Douglas, le hêtre et une placette de la forêt d'origine (un taillis sous futaie à réserve de hêtre dominant).

Dans un **quatrième chapitre** composé de deux articles en anglais destinés à des revues à comité de lecture la caractérisation de la phase organique dissoute sera abordée. La spectrophotométrie UV a été employée afin de caractériser au mieux le carbone organique dissous compte tenu des contraintes analytiques présentes dans les solutions. Le premier article reprend un essai de revue sur les applications de la méthode employée. Le deuxième article est plus focalisé sur l'impact de l'essence et traite des différences dans la qualité de la matière organique telle que vue au moyen de la spectrométrie UV.

Le **cinquième chapitre** abordera les différences observées dans les différents types de solution de sol pour les trois peuplements considérés. Un appareillage statistique plutôt lourd sera d'abord mis en œuvre afin d'extraire les informations essentielles contenues dans les immenses tableaux de données (« data mining ». Une méthode multifacteur simple réduisant les tableaux en plusieurs processus/mécanismes types sera présentée. La différence entre deux types de solutions capillaires sera également abordée au moyen d'une analyse multifacteur.

Le **chapitre VI** traitera de l'application du modèle de spéciation biogéochimique choisi (WHAM) sur les données de solution de sol et les informations apportées par cette modélisation. L'effet des essences sur des données de spéciation ainsi que sur les sorties du modèle permettront d'appréhender plus en détail les mécanismes de l'effet essence.

Le **chapitre VII** aura pour objectif d'analyser les différences sur la phase solide entre les trois placettes sous lesquelles les essences sont plantées. Cette analyse permettra d'avoir un regard sur l'effet cumulé de l'essence depuis le remplacement de la forêt native par les plantations.

Le **bilan général** de l'approche sera évoqué dans un chapitre de synthèse générale et de perspectives. L'objectif sera de relier les informations primordiales apportées par les chapitres IV, V, VI et VII dans un essai de compréhension général de l'impact de l'essence.

Quelques éléments seront placés en annexe tel que les statistiques descriptives détaillées des solutions circulant dans l'écosystème, des sols, un essai d'élaboration de droite de calibration (pour la spectrométrie UV), un bilan des analyses de sol ayant précédé cette étude, une comparaison d'analyses de sol.

Résumé

L‘étude visait à évaluer après 30 ans quels sont les effets de la plantation d’essences sylvicoles sur le fonctionnement organique et minéral d’un sol acide (Breuil, Nièvre). Une parcelle de la forêt native a été préservée à titre de comparaison. Mes travaux se sont concentrés sur deux essences *a priori* très contrastées, le hêtre et le Douglas (conifère). L’étude a portée sur des solutions de sol collectées à différentes profondeurs et potentiels matriciels ainsi que sur des échantillons de sol. Diverses mesures physico-chimiques ont été réalisées (chimie totale, pH, spéciation aqueuse et solide). Une partie de ces mesures ont servi à simuler la complexation des métaux par les substances humiques (modèle Wham), et d’en obtenir des variables physico-chimiques supplémentaires. Une analyse statistique poussée des données a permis de mettre en évidence des effets nombreux et parfois très marqués de l’essence sylvicole, et d’en identifier les principaux processus/mécanismes contrôlant la composition chimique des solutions et la spéciation de la phase solide. L’intensité des processus semble différer selon l’essence et la profondeur du sol. En particulier, ce travail a pu montrer l’existence dans les deux plantations de processus associés à l’acidolyse, tandis que dans la forêt native les processus semblent plutôt révéler un fonctionnement du type acido-complexolyse.

Mots-clés : sol, solution de sol, spéciation, modélisation, statistiques, acidolyse, acido-complexolyse.

Abstract

This study was aimed to evaluate the effect of a shift in the tree species, which occurred 30 year-ago, on the organo-mineral functioning of an acid soil (Breuil, Nièvre). A plot of native forest was used for comparison purposes. My works focused on two planted species of contrasted nature; beech and Douglas fir (coniferous). I studied soil samples and soil solutions collected at different soil depths and matrix potentials, and I performed a number of chemical analyses for total chemistry, pH, aqueous and solid phase speciation. A part of the measurements was used to simulate metal binding to humic substances (model Wham) from which additional variables were obtained. A sound statistical analysis pointed a range of effects of the tree species, sometimes very drastic. I have been able to identify the main processes/mechanisms controlling the chemical composition of soil solutions as well as the solid phase speciation. The intensity of the effects varies with the planted species and the soil depth. Particularly, this work has showed us that most processes were dominantly controlled by proton cycling in the two planted soils, while the role of the organic ligand was dominant in the native forest.

Key words: soil, soil solution, speciation, modelling, statistics, proton, organic ligand

Liste des Figures et des Tableaux

Avec par ordre d'apparition :

Chapitre I. Effet des essences forestières sur le fonctionnement du sol : un bref état de l'art

Figure I-1: Schéma conceptuel des interactions entre compartiments agissant au niveau des solutions de sol
Figure I-2: Schéma conceptuel des états et des processus affectant l'eau dans le sol.

Chapitre II. Matériel et méthodes

Figure II-1: Localisation du site à l'échelle nationale
Figure II-2: Localisation du site à l'échelle du parc naturel régional du Morvan
Figure II-3: Localisation des placettes du site (Document D. Gelhaye, comm. pers.)
Figure II-4: Méthodes utilisées pour collecter des solutions de sol selon leur potentiel matriciel
Figure II-5: Schéma du pot de centrifugation à double fond (Bonnaud, 1999 document interne au laboratoire)
Tableau II-1: Tableau de conversion entre la vitesse de révolution et la force appliquée pour l'extraction
Figure II-6: Schéma récapitulatif de l'extraction des solutions par centrifugation
Tableau II-2: Extractions effectuées sur la phase solide
Tableau II-3 : Fraction des sites sous forme pluridentés dans les substances humiques modèles de WHAM
Tableau II-4: Paramètres par défaut du modèle WHAM
Figure II-7 : Présentation du fichier d'entrée de WHAM
Figure II-8 : Présentation du fichier de sortie de WHAM
Figure II-9 : Exemples de coefficients de corrélations (exemple imaginaire)
Figure II-10 : Analyses statistiques possibles sur le jeu de données obtenues (certaines analyses seulement seront présentées ici)

Chapitre III. Une approche générale de l'effet de l'essence

Figure III-1: Moyennes des concentrations ($\mu eq.L^{-1}$) en proton observées dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-2: Moyennes des concentrations ($mg.L^{-1}$) en nitrates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-3 : Moyennes des concentrations ($mg.L^{-1}$) en N-ammonium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-4 : Moyennes des concentrations ($mg.L^{-1}$) en phosphates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-5: Moyennes des concentrations ($mg.L^{-1}$) en sulfates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-6: Moyennes des concentrations ($mg.L^{-1}$) en potassium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Figure III-7: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en aluminium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-8: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en calcium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-9: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en silice dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent l'erreur standard.
Figure III-10: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en fer dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-11: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en magnésium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-12: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en manganèse dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-13: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en fluor dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-14: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en carbone organique dissous dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-15 : Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en chlore dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure III-16: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en sodium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Tableau III-1: Valeurs propres et pourcentage d'explication de l'AFD sur les solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés
Figure III-17 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés.
Tableau III-2 : Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».
Figure III-18 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de litières sans prise en compte des peuplements fertilisés.
Tableau III-3: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de litières sans prise en compte des peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».
Figure III-19 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de bougies sans distinction de profondeur avec prise en compte des peuplements fertilisés.
Tableau III-4: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de sol prélevées à -15, -30 et -60cm. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».
Figure III-20 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de bougies sans distinction de profondeur sans prise en compte des peuplements fertilisés.
Tableau III-5: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de sol prélevées à -15, -30 et -60cm sans les peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».

Chapitre IV. Utilisation de la spectrométrie dans le domaine ultraviolet pour étudier des propriétés du DOC et effet de l'essence sur ces propriétés

Article: "Ultraviolet absorption spectrophotometry to study dissolved organic matter quality in forest soils: review and application"
Figure 1 : Effects of molecular weight on NOM properties and reactivity (from Cabaniss et al., 2000)

Figure 2: The three-composite band concept (G. Korshin, personal communication
Figure 3: The biodegradation effect concept
Table 1: List of the key wavelengths considered in this study and the corresponding predicted properties of the DOC
Figure 4: Relationships between the percentage of hydrophobic carbon and the absorptivity (absorbance/DOC) derived from data published in the literature and using two different wavelengths (ε_{280} nm represents the specific absorbance at 280 nm; ε_{270} nm is the specific absorbance at 270 nm).
Figure 5: Comparison of the results for the percentage of hydrophobic carbon in solution with the different regressions
Figure 6. Relationships between the number-average molecular weight and the absorptivity at 280 nm (black circle and dotted line) derived from the data published in Chin et al. (1994). The same approach was carried out with the polydispersity (white triangle and broken line) from the data available in the same publication. In the equations, ε280 nm stands for the specific absorbance at 280 nm.
Figure 7: Comparison of the results for weight average molecular weight with the different regressions
Figure 8: Comparison of the results for number average molecular weight with the different regressions
Figure 9: Comparison of the results for polydispersity with the different regressions
Figure 10: Comparison of the results for the aromaticity of DOC with the different regressions
Figure 11: Comparison of the results for the percentage of mineralizable carbon with the different regressions
Figure 12: Relationships between DOC measured in acidic soil solutions held at high matric potential and DOC estimated by means of two predictive functions only, for better clarity

<u>Article Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry</u>

Table 1. Key wavelengths selected in this study and corresponding reference works.
Table 2. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in litter leachates. Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species.
Table 3. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in low capillary soil solutions (collected by means of tension lysimeters). Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species and soil depth.
Table 4. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in high capillary soil solutions (collected by centrifugation). Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species and soil depth.
Figure 1. Absorbance measured in soil solution samples with the highest nitrate concentrations (104.5 $mg.L^{-1}$; thin dashed line) and litter leachate (16.3 $mg.L^{-1}$; thick dashed line), and calculated contribution due to nitrate absorption (thin continuous line for the soil solution sample, and thick continuous line for the litter leachate).
Figure 2. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected beneath the O-horizon in the different forest stands. Error bars correspond to the standard error.
Figure 3. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected by means of tension lysimeters (i.e. low capillary solutions) in the different forest stands. Error bars represent the standard error.
Figure 4. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected by centrifugation (i.e. high capillary solutions) as a function of tree species and soil depth. Error bars correspond to the standard error.
Figure 5. Mean DOC and $SUVA_{254nm}$ values in the different types of solutions and as a function of tree species and soil depth. Errors bars correspond to the standard error. The lines represent the trends (linear regressions) obtained for the different tree species and the native forest (solid line: beech plantation, dashed line: Douglas fir plantation, dotted line: native forest) in the light of measurements performed in litter leachates (noted LL) and low capillary solutions (LCS). LCS 15

and LCS 30 correspond to low capillary solutions sampled at 15 and 30 cm depth, respectively. HCS 0-15 and HCS 15-30 correspond to high capillary solutions sampled at 0-15 and 15-30 cm depth.

Chapitre V. Effets des essences sur la composition chimique des solutions de sol

Tableau V-1 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions de litière
Figure V-1: Relations linéaires entre les variables des solutions de litière
Tableau V-2 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions capillaires faiblement liées
Figure V-2 : Relations linéaires entre les variables des solutions capillaires faiblement liées
Tableau V-3 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions capillaires fortement liées
Figure V-3 : Relations linéaires entre les variables des solutions capillaires fortement liées
Tableau V-4 : Compilation des analyses en composantes principales (par essence, par type de solution et profondeur de prélèvement) avec rotation Varimax sur les variables des solutions de litières et les solutions capillaires faiblement liées
Tableau V-5 : Compilation des analyses en composantes principales (par essence, par type de solution et profondeur de prélèvement) avec rotation Varimax sur les variables des solutions capillaires fortement liées
Tableau V-6 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions de litière
Tableau V-7 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions de litière
Figure V-4 : Effets des essences sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions collectées sous les litières
Tableau V-8 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires faiblement liées.
Tableau V-9 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires faiblement liées.
Figure V-5 : Effets des essences et de la profondeur sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions capillaires faiblement liées.
Tableau V-10 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires fortement liées (sans considération de la spéciation du DOC)
Tableau V-11 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires fortement liées (sans considération de la spéciation du DOC)
Figure V-6 : Effets des essences et de la profondeur sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions capillaires fortement liées.
Tableau V-12 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires fortement liées (avec considération de la spéciation du DOC)
Tableau V-13 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires fortement liées (avec considération de la spéciation du DOC)
Figure V-7 : Nuages de dispersion des solutions de litières par AFD
Figure V-8 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de litière.
Tableau V-14 : Classement des essences dans les solutions de litière
Tableau V-15 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de litières après procédure par étape.
Figure V-9 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -15 cm par AFD
Figure V-10 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -15 cm.
Tableau V-16 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -15 cm
Tableau V-17 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -15 cm après procédure par étape
Figure V-11 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -30 cm par AFD
Figure V-12 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -30 cm.
Tableau V-18 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -30 cm

Tableau V-19 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -30 cm après procédure par étape
Figure V-13 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -60 cm par AFD
Figure V-14 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -60 cm
Tableau V-20 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -60 cm
Tableau V-21 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -60 cm après procédure par étape.
Figure V-15 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 0-15 cm par AFD
Figure V-16 : Report des variables constituants les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 0-15 cm.
Tableau V-22 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 0-15 cm.
Tableau V-23 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 0-15 cm après procédure par étape.
Figure V-17 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 0-15 cm par AFD (avec spéciation du DOC)
Figure V-18 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec spéciation du DOC)
Tableau V-24 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec considération de la spéciation du DOC)
Tableau V-25 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec considération de la spéciation du DOC) après procédure par étape.
Figure V-19: Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 15-30 cm après AFD
Figure V-20 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 15-30 cm.
Tableau V-26 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 15-30 cm
Tableau V-27 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 15-30 cm après procédure par étape.
Figure V-21 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC).
Figure V-22 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC)
Tableau V-28 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC)
Tableau V-29 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC) après procédure par étape.
Figure V-23 : Report des variables constituant les fonctions et les centroides des nuages de dispersion pour l'interaction essence * type de solution.
Figure V-24 : Report des variables constituant les fonctions et les centroides des nuages de dispersion pour l'interaction essence * type de solution * profondeur

Chapitre VI. Spéciation de l'aluminium

Figure VI-1 : Résultats des mesures de spéciation de l'aluminium dans les solutions de litières et les solutions capillaires faiblement liées. Pour rappel les concentrations totales en aluminium sont indiquées. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard. Les lettres en minuscules distinguent les groupes significativement différents pour le %Alqr et les majuscules les groupes pour l'Altot
Figure VI-2: Résultats des mesures de spéciation de l'aluminium dans les solutions capillaires fortement liées. Pour rappel les concentrations totales en aluminium dosé par l'ICP sont indiquées. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard. Les lettres en minuscules distinguent les groupes significativement différents pour le %Alqr et les majuscules les groupes pour l'Altot
Figure VI-3: Diagramme de stabilité des solutions dans le système Al-pH.
Figure VI-4 : Diagramme de stabilité des principales phases primaires et secondaires des sols (les solutions capillaires faiblement liées sont représentés par les cercles tandis que les solutions capillaires fortement liées sont représentées par les croix)
Figure VI-5 : Relations pSi vs. pH par essences dans les solutions capillaires fortement liées

Tableau VI-1: Régressions et coefficients de détermination des relations pSi vs. pH par essence (n = 168*)*.
Figure VI-6 : Relations pSi vs. pH par essences dans les solutions capillaires faiblement liées
Figure VI-7: Comparaison entre les deux méthodes d'estimation du pourcentage de substances humiques.
Figure VI-8 : Comparaison entre les concentrations mesurées d'aluminium « quick reacting » et l'aluminium labile estimé selon la méthode 3
Figure VI-9: Somme des formes de complexes aluminiques estimés par la méthode 3 dans les solutions capillaires fortement liées
Figure VI-10 : Pourcentage relatif des formes de complexes aluminiques estimés par la méthode 3 dans les solutions capillaires fortement liées
Figure VI-11 : Distribution des résultats obtenus pour la densité de sites. (la ligne verticale en traits discontinus montre la valeur moyenne de WHAM)
Tableau VI-2 : Paramètres statistiques descriptifs de la densité de sites des acides fulviques (sites.g^{-1}) estimée par calibration
Tableau VI-3 : Résultats des estimations des densités de sites pas essence et par niveau
Figure VI-12 : Relation entre la concentration en acides fulviques *(estimés par UV)* et leur réactivité telle que simulée par WHAM

Chapitre VII. Etude de la phase solide du sol

Figure VII-1 Diagramme des textures

Figure VII-2 : Effet peuplement et profondeur sur le taux d'argiles du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-3 : Effet peuplement et profondeur sur la concentration en matière organique du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-4 : Effet peuplement et profondeur sur la teneur en azote total du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-5 : Effet peuplement et profondeur sur la qualité de la matière organique. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard
Figure VII-6 : Effet du peuplement et de la profondeur sur l'acidité d'échange. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-7 : Effet du peuplement et de la profondeur sur le total des « bases échangeables ». Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-8 : Effet du peuplement et de la profondeur sur le taux de saturation du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Figure VII-9 : Effet peuplement et profondeur sur la Capacité d'Echange Cationique (CEC) du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.
Tableau VII-1 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les phases amorphes et la matière organique du sol.
Figure VII-10 : Relation entre l'aluminium et la silice amorphe sur 0-15cm.
Figure VI-11 : Relation entre l'aluminium et la silice amorphe sur 15-30cm.
Tableau VII-2 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations en éléments échangeables et la matière organique du sol.
Figure VII-12 : Relation entre le pH du sol et les formes de l'aluminium
Figure VII-13 : Relation entre pAlorg et pHsol à 0-15 et 15-30 cm de profondeur.

Figure VII-14 : Comparaison des proportions des différentes formes solides de l'aluminium pour chaque essence et profondeur.
Figure VII-15 : Comparaison des valeurs des différentes formes solides de l'aluminium pour chaque essence et profondeur (les valeurs sont en mg/100g).
Figure VII-16: Comparaison entre essences du pourcentage de matière organique complexante (teneur calculée par WHAM) par rapport à la matière organique totale, pour les deux profondeurs. La partie supérieure de la barre d'erreur correspond à une fois l'erreur standard sur les moyennes. Les lettres correspondent aux groupes significativement différents.
Figure VII-17 : Comparaison entre essences des teneurs en acides humiques calculées par WHAM, pour les deux profondeurs. La partie supérieure de la barre d'erreur correspond à une fois l'erreur standard sur les moyennes.
Figure VII-18 : Relation entre les substances humiques (acides humiques) modélisés par WHAM et les acides fulviques (HoDOC) estimés par spectrométrie UV (cf. chap IV).

« Il ne faut pas penser à l'objectif à atteindre, il faut seulement penser à avancer. C'est ainsi, à force d'avancer, qu'on atteint ou qu'on double ses objectifs sans même s'en apercevoir »

Bernard Werber *(La révolution des fourmis)*

Quelques petits mots

Ben voilà… il est tard dans la nuit (ou tôt le matin ça dépend… « Tout est relatif » disais Einstein alors…) et le moment est arrivé de glisser quelques petits mots en guise de remerciements, d'expression personnelle etc.
Alors comme je n'aime pas vexer les gens je tiens à préciser qu'à ce stade, 'il me manque un beau paquet d'heures de sommeil et que je n'ai pas les idées toutes claires au moment d'écrire ces quelques lignes (au fait j'y pense j'ai jamais eu les idées claires)… Enfin bref…il ne faudra svp ne surtout pas voir dans l'ordre d'apparition un quelconque ordre de préférence et je tiens par avance à m'excuser auprès des personnes que je vais oublier…

Classiquement on commence par les directeurs de thèse (du moins j'ai souvent vu ça) alors feu !! Alors je tiens à remercier mes directeurs de thèse pour leur confiance. Je débarquais d'un DEA qui n'avait pas pour objectif l'étude du sol, ça commençait déjà par un challenge. J'aimerai aussi les remercier pour m'avoir laissé une certaine liberté intellectuelle d'agir, de prendre des décisions. J'ai une façon de travailler des fois pas très orthodoxe, un peu en « chien fou » mais apparemment ils ont réussi à s'en accommoder.

Les membres du jury qui ont bien voulu affronter ce pavé indigeste (je le sais c'est moi qui l'ai écrit et je garantis qu'après on peut se lancer dans la lecture d'un « bottin » en moldave).

Les membres des 2 comités de pilotage qui par leurs conseils m'ont permis d'avoir confiance en moi et dans la démarche que je proposais.

L'équipe BEF dans son ensemble avec

Pour les permanents

Carine merci pour ta qualité d'écoute quand ça n'allait pas. Ce n'était pas toujours rose mais tu as toujours réussi à me remonter le moral. Un grand merci.

Iza merci pour tous ces combats face à la « SDAR Academy » et autres spécialistes de la bataille administrative. Merci pour tes talents d'organisatrice de voyages (trajet pour le congrès au Portugal impec pas de soucis malgré la météo).

Louisette merci pour ces discussions F1, rallye… (Enfin tout ce qui roule et permet de se crasher). Merci aussi pour le couteau « minipouss » je n'en reviens pas de la taille de ce couteau. C'est délirant.

Au fait, merci Dodo pour le soutien sur le site de Breuil et ses cours de cuisine de terrain (le mélange des boites est des fois surprenant). Merci aussi pour les discussions informatiques.

Et puis aussi merci Pascal pour ton soutien dans les manipulations au labo, pour m'avoir appris à faire toutes sortes d'extraction sans faire d'erreur.

Bernd et son jovial « EXXXXcellent », Etienne pour l'animation dans les locaux, et son soutien moral pour m'avoir poussé à finir ce « 💣☠✸🧱 » de manuscript quoi qu'il arrive. Ben pour ses coups de main non négligeable en me passant les solutions à la torche (tu m'as retiré une sacré épine du pied, cette torche est tellement capricieuse). Gillou pour son rire si éclatant (dans les tympans), ça fait du bien d'entendre rire de temps en temps ça déplombe une ambiance, Nathalie pour son coup de main pour les articles durs à trouver (même si, au fait j'y pense j'ai toujours pas de nouvelles pour certains articles demandés à mon arrivée), Monsieur Nys pour ses traits d'humour, et puis pêle-mêle Serge, Séverine, Marie-Pierre, Stéphane, …pour les discussions …

En Permanent mais hors labo, enfin on ne dirait pas mais bon, Jaja et Béa pour la petite guéguerre quotidienne

Les non permanents

Nico : un ami, un frère, un alter ego je suis en panne de définitions… On se connait depuis la fac c'est dire, tu m'as fait découvrir un paquet de musiques, un paquet de personnes…

Louis : qui partage la tanière qui nous sert de bureau (un jour promis on fera le ménage), mon meilleur collègue de bureau toujours de bonne humeur, toujours prêt à rendre service
Arno « le tchotcho » pour son soutien de breton exilé et ses conseils en bière et musiques (tout un programme) entre autres et puis son cour sur le SIG
Tof' pour ses encouragements à ne pas lâcher le sport (t'as facile gros tu fais du foot souvent). Un vrai « coach » sportif en temps réel.
Marianne (la prof de yoga) pour sa bonne humeur et sa « zen attitude »
Théa pour nos discussions en fin d'après-midi après le boulot autour d'une tasse de thé
Hugues pour ses conseils et son humour belge (ah bon il l'est réellement ?),
Marie (Foret) et Mathieu, mes premiers collègues de bureau, on a survécu à la canicule à trois dans ce bureau. Merci pour votre soutien et votre bonne humeur.
Assane pour nos discussions capuccino, Marie-Paule, Manu, Sitraka . . .(là il y a eu trop de monde pour que je m'en rappelle)

Amis thésards ou autres hors du labo
Ness (alias « pikachu »... je joue ma vie en révélant ce surnom mais bon) qui me supporte (ou bien le contraire) depuis la première année de fac à Nancy. Nos batailles et chamailleries de cour de récré sont devenues anthologiques. Un grand merci à Mika de bien vouloir la surveiller à plein temps (ce n'est pas facile, gars je sais et je te soutiens à distance)
Marie-France pour sa bonne humeur si communicative et son talent culinaire pour les pâtisseries (penser à éviter la tarte aux fraises surtout).
Judi (alias « le président ») pour son charisme de chef d'état
Marie (alias « scrat ») pour son grain de folie qui a enrichi mon cursus (enfin c'est même plus du grain)
Djé, Olivier pour les soirées réseau sur Age of Mythology (j'attends toujours qu'on se fasse cet affrontement sur Counter-Strike)

Un grand merci aux chercheurs qui m'ont permis d'intégrer leur labo le temps de faire quelques manips. Merci à Michel Meyer pour m'avoir appris à travailler avec un spectromètre. Un grand merci à Klaus Kaiser pour l'accès à son labo mais surtout pour sa qualité d'écoute et de discussion.

Tiens, tant que j'y pense un grand merci aux artistes dont les musiques ont rythmé l'analyse des données, l'écriture des manuscripts . . . alors pêle-mêle merci à Massive Attack, Muse, Les Pixies, Linkin Park, Radiohead, Guns'N Roses, Leningrad Cowboys, Claude Challe et la team de DJ du Bouddha Bar, Gorillaz. . . Je pensais initialement faire comme Bernard Werber et conseiller quelques musiques pendant la lecture du manuscript mais la préférence musicale étant quelque chose de tellement personnel. . .
Et pis un grand merci aussi aux fabricants de « cochonneries sucrées » (Haribo, Pie qui chante, Carambar, TicTac... La liste des bonbons consommés ainsi que les quantités au cours d'une thèse sont tout simplement affolants !!!
Aussi une petite dédicace à LexO'mil (il se reconnaitra).

Et puis la liste ne serait pas complète sans la famille. Je n'aurais jamais pu aller aussi loin si je n'avais pas été soutenu par toute une grande famille, un clan en quelque sorte.
Merci à mes grands parents de me soutenir même si vous me reprochez, à très juste titre, de ne pas venir souvent rendre visite.
Un grand merci à mes oncles et mes tantes qui ont essayé de me comprendre, de me soutenir et qui n'hésitent pas à venir en aide au moindre souçis. Un grand merci de la part de « l'ingénieur ». Un petit coucou à mes cousines préférées Vicky et Sandy (« le mulot » et « p'ti rat »), à vous de me rattraper.
Une bise aussi à mes petites « soeurs de lait » Catia et Stéphanie.
Un grand merci à mes frangins Joe (« pitzefouine ») et Johann (« Juan ») qui n'ont pas cessé de me soutenir, de me remonter le moral. . .
Et pis enfin un grand merci à mes parents. Merci pour votre soutient de tous les instants. Vous m'avez laissé m'épanouir dans la lecture et la recherche et insufflé

l'envie d'aller toujours au bout des choses. Cela m'a été très utile pour cette étape importante de la vie....

Et aussi un grand merci à toi, ami lecteur, dont la curiosité fait que tu en arrives maintenant à ces dernières lignes.

« Quand on ne sait pas, on ne se pose pas trop de questions, mais quand on commence à disposer d'un début d'explication, on veut à tout prix tout savoir, tout comprendre »
Bernard Werber (Les Thanatonautes)

(Idée d'ailleurs poursuivie dans le deuxième tome de la série : L'empire des anges)
« L'envie de savoir est le plus puissant moteur humain »

Bon allez, ce n'est pas tout ça, je parle, je parle mais il faudrait quand même qu'on y aille....

Chapitre I. Effet des essences forestières sur le fonctionnement du sol : un bref état de l'art

Avant-propos : Cette introduction se veut volontairement succincte afin de ne pas paraphraser ce qui a déjà été fait. Pour une vue d'ensemble mais néanmoins détaillée je préfère renvoyer le lecteur à la synthèse bibliographique de Augusto et al (2002).

Introduction

L'effet potentiel des essences forestières sur les propriétés du sol a été un axe de recherche depuis de nombreuses années. On peut lire en effet que dès les années 1900 des hypothèses sur l'existence d'un effet essence ont été faites (V.V. Dokuchaev (1900) in Binkley and Valentine, 1991) :

> *« …different forest vegetation gives rise to different soil. Local inhabitants have long noted that land formerly under forest has different qualities according to the kind of forest which it bore. Our peasants are extremely conscious of the differences existing between soils formerly under linden, under oak, or under conifers ».*

L'interaction d'une espèce végétale avec son biotope est un processus important dans les cycles biogéochimiques. Ainsi, dans un contexte de gestion durable des écosystèmes forestiers, l'introduction ou le remplacement d'une essence sur un sol n'est pas un acte anodin. La substitution d'essence au sein des écosystèmes forestiers

est un phénomène courant. Cette substitution s'effectue en général pour des raisons économiques : substitution de feuillus par des résineux, le plus souvent, car ceux-ci ont un temps de développement plus court permettant une production rapide et accrue. De plus, les sols réservés à la production forestière étant initialement pauvres (Badeau et al., 1999) et les essences utilisées en remplacement étant essentiellement des résineux, cet « enrésinement » des surfaces forestières a soulevé des polémiques quant à son impact environnemental. De nombreuses études ont ainsi été menées pour tenter de donner une réponse claire quant à l'effet d'une substitution d'essence sur le milieu naturel.

Généralités

Différents impacts de l'essence sur son environnement ont été discutés dans des articles de synthèse (Binkley, 1995; Binkley and Giardina, 1998). Ces effets sont nombreux au sein de l'écosystème, car de nombreuses interactions ont lieu entre le sol et l'arbre (figure I-1). Le changement d'essence peut conduire à une modification de l'humidité du sol (Armbruster et al., 2004). On peut dire d'une manière générale que l'essence va affecter les paramètres physiques de l'écosystème (mésoclimat, pédoclimat), biologiques que ce soit directement (par prélèvements/restitutions) ou indirectement (par le contrôle des populations microbiennes) et chimiques (chimie des solides, des solutions) du système sol.

Les apports atmosphériques sont captés différemment d'un point de vue quantitatif ainsi que qualitatif, d'une essence à l'autre. Les essences se différencient par leur « effet filtre » provoqué par des paramètres tels que la surface foliaire (L.A.I. « Leaf Area Index »), la taille moyenne de l'arbre, la géométrie et la morphologie du houppier, la durée de feuillaison,…) (Nordborg and Olsson, 1999). L'effet de l'essence sur l'interception des dépôts a des conséquences sur d'autres variables. Des différences d'interception sur des éléments tels le NH_4, le SO_4, le Ca, le Mg, peuvent conduire à l'apparition d'une acidification ou au contraire une neutralisation de l'acidité. Par exemple, Johansson et al. (2003) concluaient que les différences entre résineux et feuillus dans les quantités de chlore lié à la matière organique du sol (Cl_{org}

en plus grande quantité sous les résineux) sont dues principalement à la différence d'interception des dépôts atmosphériques de chlore inorganique (facteur limitant la formation de chlore organique).

Le compartiment organique est une clé dans le fonctionnement biogéochimique du sol. Les différentes essences forestières se distinguent par la quantité et la qualité de la matière organique restituée au sol que ce soit sous forme dissoute ou non (Hongve et al., 2000).

Ainsi, les différentes essences forestières ne fournissent pas la même quantité de matière organique au niveau de la litière (Binkley, 1995; Giardina et al., 2001). Cependant, certaines études tendent à démontrer que bien que la quantité de matière organique restituée soit différente, les propriétés de celle-ci tendraient à s'homogénéiser (Smolander and Kitunen, 2002). Par exemple, des travaux sur la distribution des n-alcanes ont montré que malgré une signature différente à l'origine (dans les feuilles), les distributions tendaient à être similaires dans la litière (Marseille et al., 1999). Cependant, récemment des travaux ont montré une effet de l'essence sur la composition de la matière organique extraite du sol par dialyse (Certini et al., 2005) ainsi qu'un effet notable de l'essence sur les vitesses de biodégradation de ces litières (Trum, 2004; Hobbie et al., 2006; Moukoumi, 2006).

Il existe aussi une interaction très forte entre l'arbre et les communautés microbiennes. Ces interactions pouvant aboutir à l'existence d'un effet de l'essence sur la biomasse bactérienne du sol et sur ses fonctions (Smolander and Kitunen, 2002; Elmer et al., 2004). Cette interaction est mentionnée sous le terme d'allélopathie (Schulze et al., 2005). Cet effet peut être lié à une compétition entre espèces, compétition pouvant être favorisée par des facteurs physico-chimiques. Pour ce qui est de la microfaune, un effet direct lié à un médiateur chimique a été observé sur la croissance de parasites (les« vers des bourgeons » de l'épicéa) par des terpénoïdes issus des feuilles du Douglas (Zou and Cates, 1997).

L'essence forestière peut aussi avoir une influence sur l'altération chimique des minéraux. Les interactions entre les minéraux du sol et les composés organiques ont fait l'objet de nombreuses études (e.g. Huang and Schnitzer, 1986; Alexandre et al., 1996; Drever and Stillings, 1997; Raulund-Rasmussen et al., 1998; Lindroos et al., 2003). Les exsudats organiques des racines et de la microflore peuvent fortement

affecter (généralement catalyser) la dissolution des minéraux, et en particulier des silicates comme les feldspaths (e.g. Lundström and Öhman, 1990; Raulund-Rasmussen et al., 1998). Les phyllosilicates présents dans le sol peuvent également être dissous. L'approche par minéraux tests a permis de constater une modification de la CEC (Capacité d'Echange Cationique) de phyllosilicates qui pourrait être liée à l'action de différentes essences (Augusto et al., 2001). La présence et la nature des exsudats organiques étant liés à la nutrition de l'essence (directement ou indirectement), des études visant à caractériser l'effet des essences sur la mise en circulation des nutriments (cycle biogéochimique), ont été mises en place (Raulund-Rasmussen and Vejre, 1995). Sur la libération des exsudats (acides de faible poids moléculaire), Dijkstra et al. (2001) observent un effet « essence » sur les concentrations et la nature des acides de faibles poids moléculaires exsudés par les racines et les microorganismes mais par contre n'observent pas d'effet essence surpassant l'effet de la roche mère dans le contrôle du calcium issu de l'altération (Dijkstra et al., 2002).

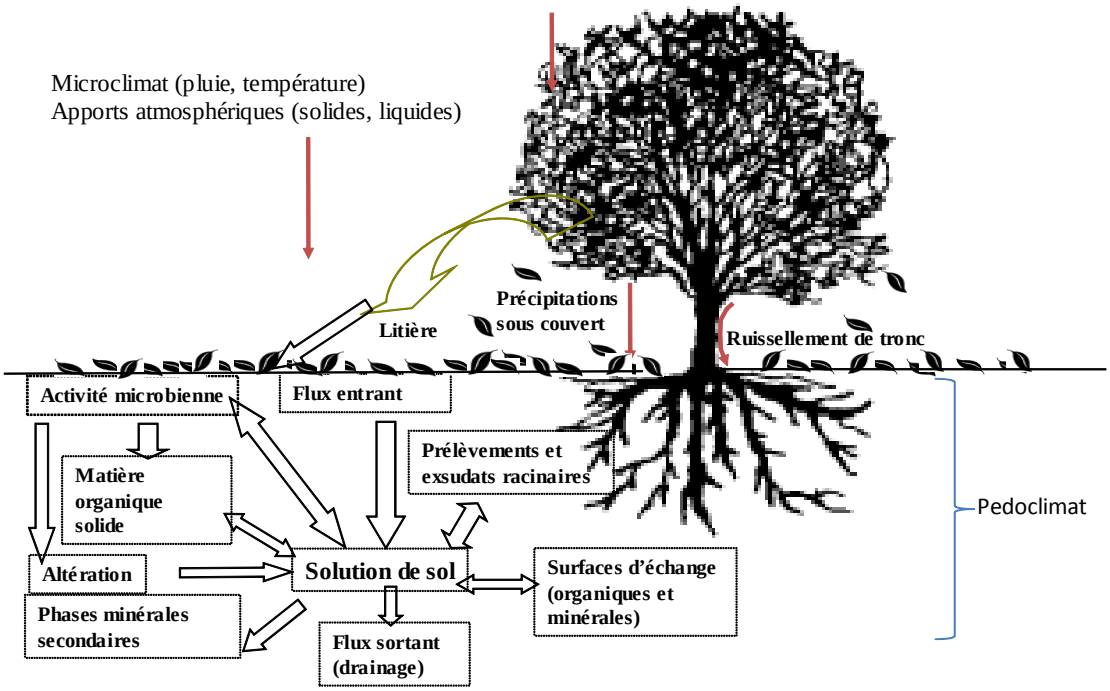


Figure I-1: Schéma conceptuel des interactions entre compartiments agissant au niveau des solutions de sol

Les solutions de sol.

Les processus responsables des interactions entre le sol et l'arbre ont comme point commun d'affecter directement ou indirectement les solutions de sol. Les solutions du sol sont constituent de bons indicateurs du fonctionnement de l'écosystème et de la réactivité du substrat. La composition chimique des différents types de solution de sol dépend de la nature et de l'intensité des processus actuels. Les solutions de sol semblent être le vecteur des modifications du chimisme du sol et indiquent également le résultat de cet effet.

Des effets de l'essence forestière sur la composition chimique des solutions de sol ont déjà été observés (Augusto and Ranger, 2001). Dijkstra et Fitzhugh (2003) ont conclu qu'étant donné l'effet précédemment observé sur les acides de faible poids moléculaires (Dijkstra et al., 2001), l'absence d'un effet essence sur les formes de l'aluminium en solution et en phase solide serait dû au « jeune » âge des plantations servant à leur étude (80-130 ans). Au contraire, Alvarez *et al*. (2002) concluent que malgré le jeune âge des plantations observées (les plus « anciennes » essences introduites sur leur site ont 35 ans), un effet de l'essence sur les formes les plus labiles de l'aluminium peut être observé. Des travaux sur l'effet des essences sur des solutions de sol ont conduit Raulund-Ramussen et Vejre (1995) à observer une différence significative dans le pH entre le groupe formé des feuillus (Chêne et hêtre) et le groupe des résineux (épicéa et Douglas) avec un effet « acidifiant » des résineux.

Les processus d'adsorption / désorption peuvent rapidement conduire à un équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide du sol (Berner et al., 1998). Cependant, seules les solutions dites gravitaires ont été étudiées par ces auteurs. Or, selon Nissinen et al. (2000), ce type de solution de sol circulant rapidement sous l'action de la gravité ne peut pas atteindre l'équilibre d'échange, seules les solutions plus « liées » à la phase solide pourraient atteindre cet équilibre. Ces deux grands types de solution de sol se distinguent par leur potentiel matriciel (figure I-2), avec une limite à un potentiel (ψ) d'environ 100 hPa (selon la texture du sol). Ce seuil est nommé « capacité au champ » en agronomie.

Il est possible de distinguer plusieurs types de solutions capillaires selon la gamme de potentiel matriciel explorée par les méthodes d'échantillonnage. Les solutions gravitaires représentent plus les budgets entrées / sorties de l'écosystème (Ranger et al., 2001a). Les solutions capillaires, obtenues au moyen des lysimètres avec tension ou par centrifugation, sont généralement plus concentrées et représentent les réserves utiles pour les plantes (Marques et al., 1996). De plus, les effets de l'évaporation et de l'évapotranspiration sur la composition chimique des solutions capillaires devraient diminuer (donc aussi l'importance des transferts capillaires) quand le potentiel matriciel augmente. Le temps de résidence des solutions capillaires augmente également avec le potentiel matriciel. Les solutions capillaires fortement liées peuvent constituer une bonne approximation de la « solution réactive » du sol (Gérard et al., 2003) ; c'est à dire, comme au laboratoire, la solution dont les concentrations en éléments réactifs contrôlent les interactions avec la phase solide, et dont la composition en éléments produits des interactions peut nous renseigner sur ces réactions hétérogènes. Les variations saisonnières de la composition chimique des solutions capillaires sont généralement plus marquées (Zabowski and Ugolini, 1990; Giesler et al., 1996; Marques et al., 1996; Ranger et al., 2001a; Gérard et al., 2002).

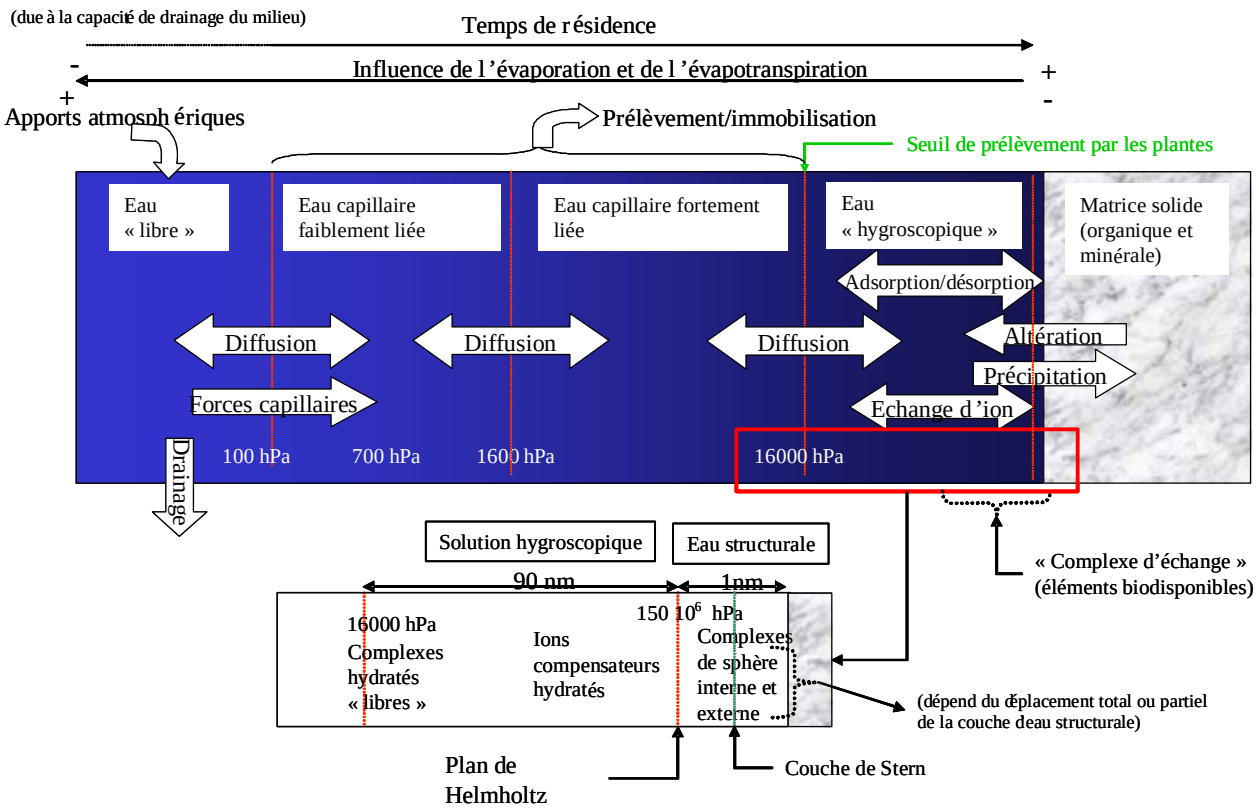


Figure I-2: Schéma conceptuel des états et des processus affectant l'eau dans le sol.

Les attendus de cette étude

Bien que de nombreuses études aient été menées afin de caractériser l'impact des essences sur le système sol, peu d'études à ce jour se sont portées sur l'impact des essences sur le fonctionnement organo-minéral du sol dans son ensemble (Nys, 1987 ; Ranger et al., 1992; Ranger and Nys, 1994; Augusto, 1999).

L'étude de la composition chimique des solutions de sol et leur suivi dans le temps permettra d'appréhender les effets actuels et leur dynamique sur le court terme. L'étude des compartiments les plus réactifs de la phase solide (CEC, adsorption spécifique à l'organique, oxyhydroxydes néoformés) devrait quant à elle nous renseigner sur la dynamique « cumulée » depuis la modification de la culture (c'est-à-dire le changement d'essence).

De plus, des techniques d'analyse statistique et de la modélisation biogéochimique vont être utilisées afin d'appréhender la présence d'un « effet essence ».

Les interactions observées actuellement découlent aussi des usages passés des sols, c'est-à-dire que l'utilisation passée des sols agit sur le fonctionnement actuel de celui-ci. Cet effet « mémoire du sol » a été vu par de nombreux auteurs (Kalbitz et al., 1999; Kawahigashi et al., 2003; Parfitt et al., 2003). Du fait de la possibilité de voir un effet de l'essence gommé par l'effet du site étudié, résultant du passé du site, de la climatologie, de la roche mère, il apparaît nécessaire d'observer l'impact des substitutions d'essence sur un même sol, le plus homogène possible, sans autre facteur ne différant que l'essence forestière plantée. Le site expérimental de la forêt de Breuil (Morvan) a été installé en 1976 par la Station de Recherche sur les Sols et la Fertilisation, sous la direction de Maurice Bonneau (Bonneau et al., 1977), avec le soucis de répondre au mieux à ces critères

D'un point de vue général, on peut dégager 3 grandes implications de ce travail de recherche portant sur les effets de la substitution d'essence forestière:

- Biogéochimiques (cycle des éléments, stabilité des minéraux…)

- Agronomiques (éléments échangeables et solides représentent les réserves potentiellement disponibles pour la plante, alors que les solutions de sol représentent la solution nutritive des plantes, variant cependant en fonction de l'état d'humidité du sol)

- Environnementale (qualité des eaux drainées vers les nappes)

Chapitre II. Matériel et méthodes

I. Le site expérimental de Breuil

Localisation

Le dispositif expérimental se situe à environ 200 km à l'ouest de Dijon au sein du parc naturel régional du Morvan.

Figure II-1: Localisation du site à l'échelle nationale

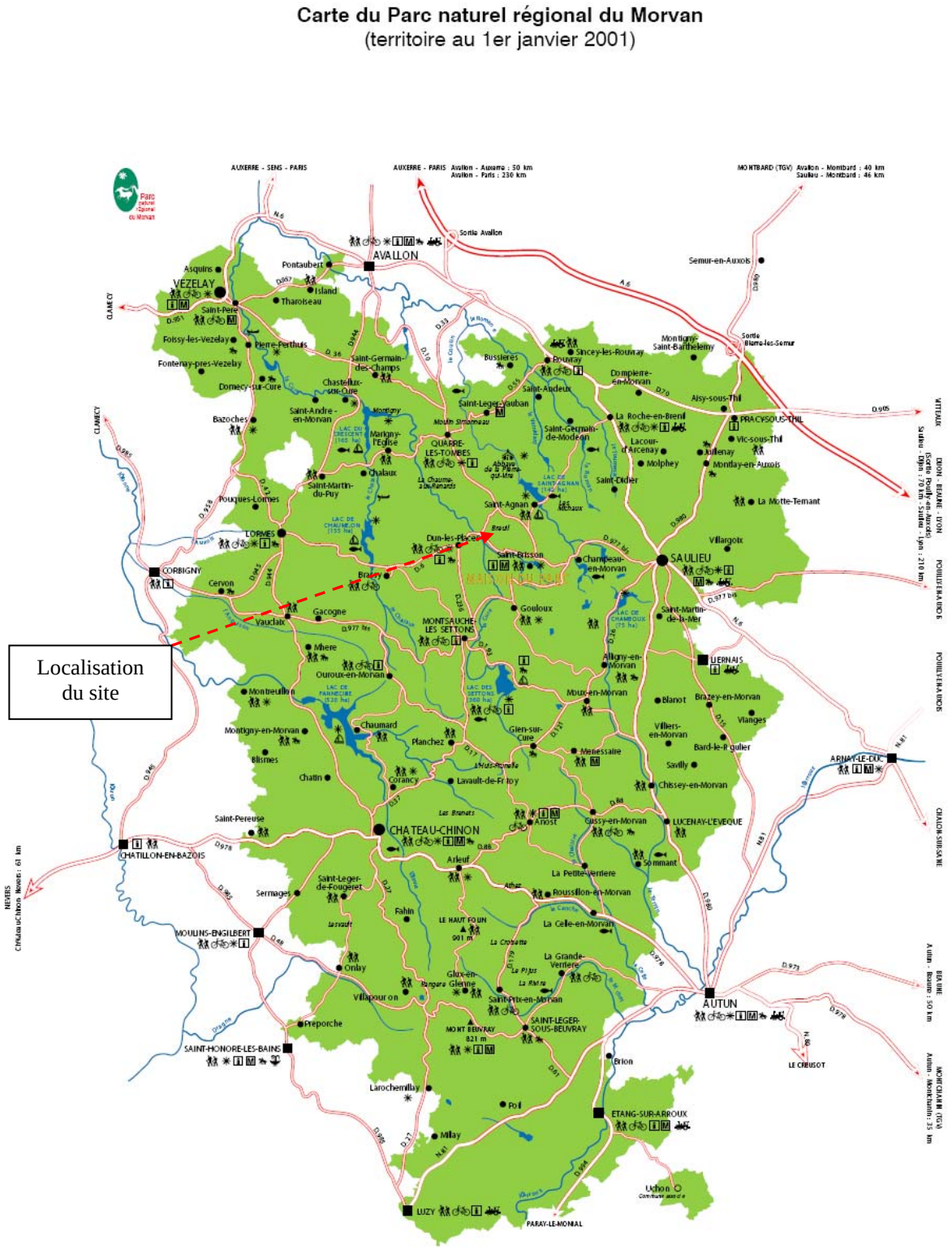


Figure II-2: Localisation du site à l'échelle du parc naturel régional du Morvan

Sur ce site, des plantations de diverses essences feuillues et résineuses ont été substituées à la forêt d'origine en 1976. Les parcelles sont individualisées et instrumentées pour étudier l'effet que ces substitutions pourraient avoir provoqué sur les cycles biogéochimiques, à long terme (Ranger and Gelhaye, 2002).

Le site expérimental de la forêt de Breuil-Chenue est situé sur un plateau légèrement incliné vers le sud à une altitude de 650 m. La pluviométrie moyenne annuelle est de 1280 mm (dominante hivernale), la température moyenne annuelle est de 9°C. Le substratum géologique est constitué par un granite leucocrate à gros grains et à deux micas (Granite de la Pierre-qui-Vire). Ce granite est recouvert par une couche variable mais peu épaisse de limon éolien. Les sols sont acides (pH_{eau} compris entre 4 et 4.5) et désaturés (taux de saturation entre 5 et 15 %) de type Alocrisols. La texture est sablo-limoneuse (environ 60% de sables, 20 % de limons et 20 % d'argiles). Un résumé très succinct de quelques caractéristiques du sol du dispositif expérimental a été placé en annexe (annexe A).

La forêt native, un taillis sous futaie vieilli à réserves de hêtre (dominant) (*Fagus sylvatica* L.) et de chêne (*Quercus sessiliflora* Smith) et taillis de diverses essences (*Quercus sessiliflora* Smith, *Betula verrucosa* Ehrh., *Corylus avellana* L.) a été coupée à blanc et remplacée par des plantations de diverses essences feuillues et résineuses il y a environ 25 ans. Les espèces de substitutions ont été le chêne (*Quercus sessiliflora* Smith), le hêtre (*Fagus sylvatica* L.), l'épicéa commun (*Picea abies* Karst.), le Douglas (*Pseudotsuga menziesii Franco*), le sapin de Nordmann (*Abies nordmanniana* Spach.) et le pin Laricio de Corse (*Pinus nigra* Arn. *ssp laricio* Poiret var corsicana*)*. Le dispositif expérimental comprend deux blocs (cf. figure II-3) contenant chacun :

- une parcelle représentant la forêt initiale (dénommée « Taillis-sous-Futaie ») ;
- 5 parcelles plantées en hêtre, chêne (densité de plantation des feuillus 15000 plants par ha), épicéa, Douglas, sapin et pin (densité de plantation des résineux 1600 plants par ha) ;
- 2 parcelles d'épicéa et de Douglas fertilisées et amendées dès la plantation pour étudier l'effet *a priori* de la remédiation à l'acidification des sols liée à l'introduction des essences résineuses.

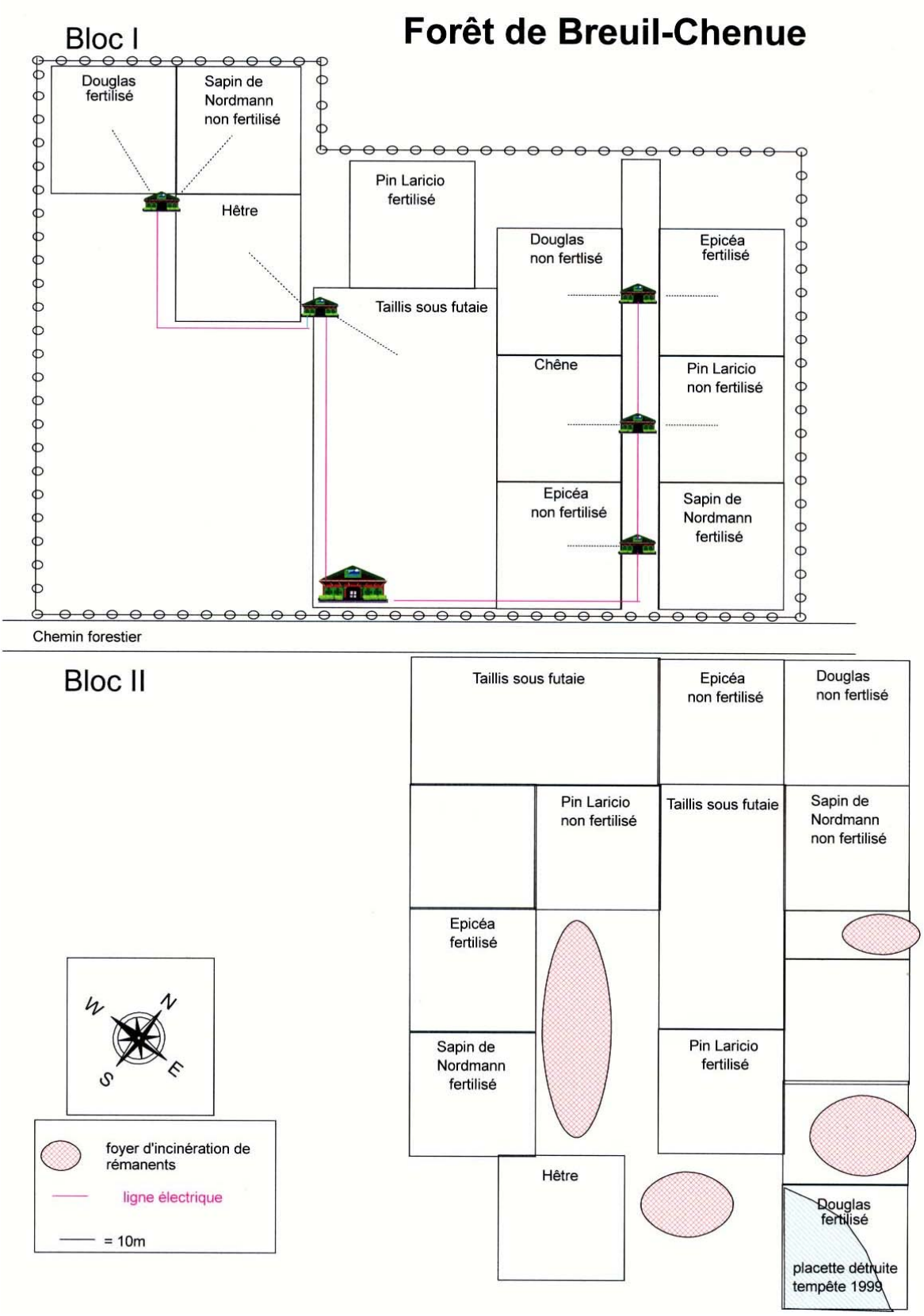


Figure II-3: Localisation des placettes du site (Document D. Gelhaye, comm. pers.)

Equipement disponible

La séparation en 2 blocs correspond à une différence dans le traitement des rémanents (andainage dans le bloc I et brûlage dans le bloc II). L'équipement présent sur le site comprend des pluviomètres hors et sous couvert forestier :

- des collecteurs de litière (5 collecteurs par peuplement, 10 pour la forêt native), de pluviolessivats (4 gouttières par peuplement), de ruissellement de tronc (3 par peuplement), des pluviomètres hors couvert (2 répétitions, dont un journalier) ;
- des instruments de mesures physiques tels que la station météo, des sondes TDR (pour les sondes TDR, 5 par profondeur à -15, -30 et -60 cm sous 4 essences : le chêne, le hêtre, l'épicéa non fertilisé et le Douglas fertilisé) et des sondes de température (2 par profondeur à -15, -30, -60 cm et sous la litière sous les 4 mêmes essences) ;
- des lysimètres pour collecter les solutions de sol :
  - lysimètres sans tension ($0 < |\Psi| < 100$ hPa) : sous la litière (2 répétitions de 5 gouttières par peuplement) et dans les horizons organo-minéraux (mis en place dans le Taillis-sous-Futaie en 2004 à 15, 30, 60 cm de profondeur)
  - les lysimètres sous tension (ou « bougies poreuses ») ($0 < |\Psi| < 500$ hPa) : 5 répétitions sur 3 niveaux (-15, -30, -60 cm) dans tous les peuplements avec en plus 4 répétitions à –100 cm dans la forêt native,
  - microlysimètres insérés dans les micro-horizons du crytopodzol de surface sous TSF, Chêne, épicéa (4 groupes de huit à –5, et –10 cm)
  - microlysimètres pour solutions « rhizosphériques » ($0 < |\Psi| < 500$ hPa) (par peuplement, 12 répétitions pour les solutions « rhizosphériques » et pour les solutions « globales ».

II. Matériel étudié

Les solutions « aériennes »

Les solutions collectées au moyen des pluviomètres hors et sous couvert ainsi que les écoulements de troncs seront traités de manière générale au sein du chapitre III et ce pour toutes les essences disponibles.

Les solutions de sol

Pour la dénomination des différentes solutions de sol prises en compte dans l'étude, on se réfère à la figure présentée dans l'introduction dont la version simplifiée (présentant le type de solution prélevée par les différentes méthodes) est proposée ci-dessous :

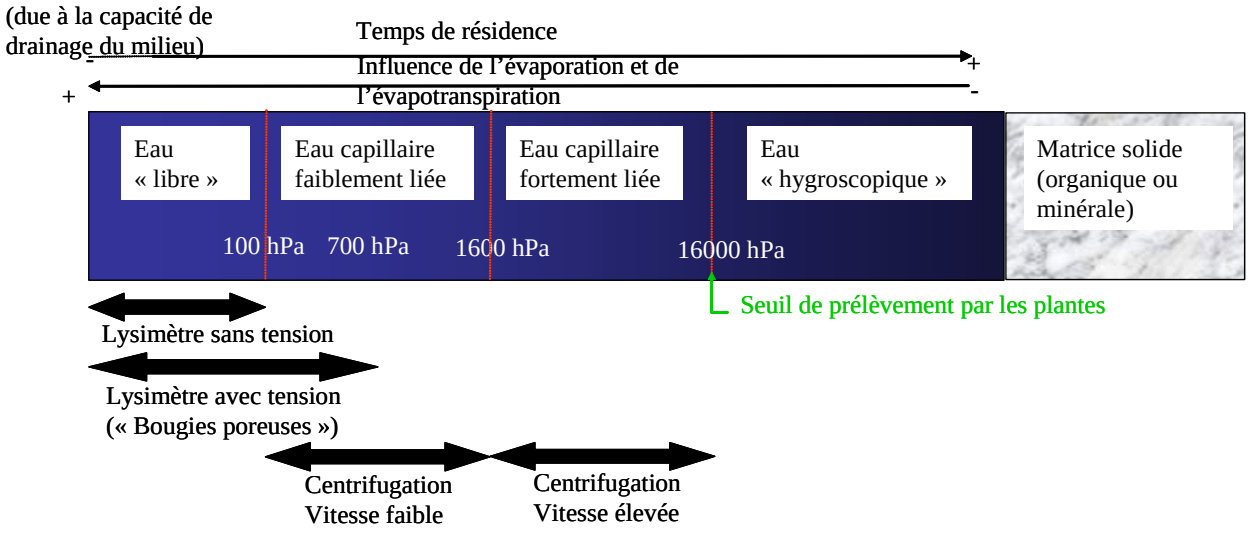


Figure II-4: Méthodes utilisées pour collecter des solutions de sol selon leur potentiel matriciel

Solutions collectées par des lysimétres

Une approche générale des solutions de sol collectées sous les différentes essences sera effectuée dans le chapitre III. Pour la suite (chapitre IV, V et VI), les solutions collectées uniquement sous trois essences par le biais de lysimétres avec ou sans tension ont été étudiées. On distinguera les solutions de litières obtenues par des lysimètres sans tension (appelés aussi plaques lysimétriques) et les solutions de sol obtenues par lysimétrie sous tension ($0 < |\Psi| < 500$ hPa). Du fait du faible potentiel matriciel, ces solutions sont aussi appelées solutions capillaires faiblement liées (ou plus simplement « bougies »). Les trois profondeurs communes de prélèvement (-15, -30 et -60 cm) ont été étudiées. Ces solutions ont été collectées toutes les quatre semaines sur le site depuis novembre 2001. Les solutions obtenues de novembre 2001 à juin 2005 sont considérées dans cette étude.

Solutions extraites par centrifugation

Le prélèvement d'échantillons de sols pour extraire de retour au laboratoire les solutions par centrifugation comprend 6 points de prélèvements par profondeur et par essence (répétitions afin de tenir compte de la variabilité spatiale). Deux profondeurs cibles ont été retenues, il s'agit du niveau 0-15 cm, correspondant généralement à un « horizon » organo-minéral prononcé (couleur brun noir) ainsi que du niveau 15-30 cm, horizon plus minéral, plus clair (brun-ocre). Le total d'échantillons ainsi prélevé (36) correspond à une « campagne ». Un total de 7 campagnes ont été effectuées durant l'année 2003 afin d'obtenir rapidement un nombre suffisant d'échantillons pour un traitement statistique optimal.

L'extraction des eaux par centrifugation (figure II-6) s'est fait selon la méthode mise au point au laboratoire (Ranger et al., 1993; Giesler et al., 1996). Le centrifugeur utilisé est un matériel Jouan KR 4.22 équipé de pots en polycarbonate à fond amovible de 250 cm3.

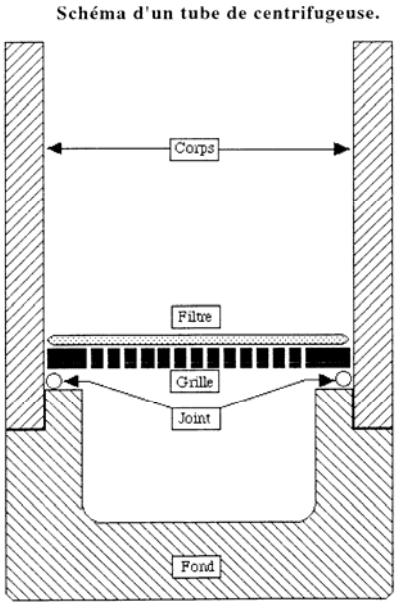


Figure II-5: Schéma du pot de centrifugation à double fond (Bonnaud, 1999 document interne au laboratoire)

La force centrifuge est dépendante du rayon de rotation du rotor, de la vitesse à laquelle il tourne et la forme du rotor en lui-même (angle fixe ou réceptacle amovible). Afin de comparer des méthodes de centrifugation provenant d'appareils différents, on utilise la conversion de la force centrifuge en un « équivalent gravité ». On parle ainsi de force centrifuge relative (FCR), celle-ci est exprimée en multiple de « g » (force gravitationnelle).

$$FCR = 1.12r\left(\frac{RPM}{1000}\right)^2$$

Avec *RPM* le nombre de révolutions par minutes et *r* le rayon de centrifugation (en millimètres). Si on prend le rayon moyen de la colonne (ici 200 mm), on obtient une FCR de 224 g à 1000 tours par minute et 2016 g à 3000 tours par minute.

La pression appliquée à un échantillon de sol placé en centrifugation dépend de la vitesse angulaire (ω), de la distance au centre de la rotation (r) et de la densité de l'eau contenue dans le sol (ρ). A l'équilibre, la pression appliquée est contrebalancée par une pression capillaire *Pc*. La relation entre cette pression capillaire et les paramètres de la centrifugation est la suivante :

$$Pc(\omega, r) = \int_{r_1}^{r_2} \rho\omega^2 r.dr = \frac{\rho\omega^2}{2}\left(r_2^{\,2} - r_1^{\,2}\right)$$

Le résultat obtenu est en pascal (Pa). On peut ensuite convertir cette pression en cm afin de calculer le pF correspondant (1 atm = 1033 cm = 1020 hPa = 1020 mbar).

Tableau II-1: Tableau de conversion entre la vitesse de révolution et la force appliquée pour l'extraction

Vitesse de révolution		*Force centrifuge relative*		*Pression appliquée*	*Equivalent pF*
Par minute	Par seconde	Base de la colonne (r = 240 mm)	Sommet de la colonne (r = 160 mm)	*Pc* en cm	pF = $\log_{10}$ *Pc*
1000	16.66	268.8 *g*	179.2 *g*	1777	3.25
3000	50.00	2419.2 *g*	1612.8 *g*	15992	4.20

Des deux vitesses de centrifugation utilisées, seule la plus grande (3000 tours/min, a été utilisée en tant que représentative des solutions capillaires « fortement liées ». La première phase de centrifugation permet d'éliminer les solutions capillaires moins fortement liées, elles-mêmes déjà plus ou moins prélevées au moyen des lysimètres sous tension.

Afin de d'assurer une bonne traçabilité à chaque solution de centrifugation, un système de codage avec des chiffres et des lettres a été employé ; une première lettre désigne l'essence (T pour TSF, D pour Douglas et H pour hêtre), le chiffre suivant donne la position du point de prélèvement (1 à 6), la lettre suivante donne le nom de la campagne de prélèvement (et donc la date de prélèvement, les lettres vont de A à

G), le chiffre suivant (15 ou 30) désigne la profondeur maximum à laquelle a été prélevé l'échantillon (15 pour 0-15 cm et 30 pour 15-30 cm).

Comme certains sols ont fourni de trop faibles volumes de solution pour effectuer les analyses chimiques dans leur ensemble, certains échantillons ont été mélangés. Ces mélanges ont été effectués en fonction de leurs points de prélèvement (des échantillons d'essence, de profondeur ou de campagnes différentes n'ont jamais été mélangés). Ces échantillons ont un système de codage rappelant les points ayant servi au mélange. Les points les plus proches spatialement ont été utilisés de préférence pour les mélanges quand cela était possible.

Les sols

Les échantillons de sol ayant été soumis à la centrifugation (figure II-6) ont été séchés à l'air (30°C) pendant au moins 4 jours. Les sols secs ont ensuite été tamisés à 2 mm, puis et stockés en container hermétique jusqu'au moment de leur analyse chimique, qui fût réalisée courant 2004. Lors de l'analyse, afin de faire correspondre aux échantillons de solutions extraites issues d'un regroupement une phase solide équivalente, des mélanges équilibrés (par masse d'échantillon) de sols ont été pratiqués sur des sous-échantillons. Une petite fraction de chaque échantillon a été envoyée au laboratoire INRA à Arras afin d'en mesurer la granulométrie (5 fractions : sables grossiers, sables fins, limons grossiers, limons fins et argiles), la teneur en matière organique totale, la teneur en azote totale, le % de carbone organique et le rapport C/N. Une fraction de chaque échantillon a été soumise à une série d'extractions sélectives réalisées sur place (Table II-2).

Les données granulométriques et les données concernant l'échangeable ont été comparées bloc à bloc afin de tester si un biais dans l'effet essence sur les solutions liées (chapitre IV, V et VI), dans la comparaison entre types de solutions (cf. synthèse chapitre V) ou même dans la comparaison de la phase solide (chapitre VII) est présent. La comparaison n'a pas montré de réel « effet bloc » mais plutôt l'existence d'une certaine variabilité spatiale intra bloc. Le traitement statistique a été placé en annexe (annexe B).

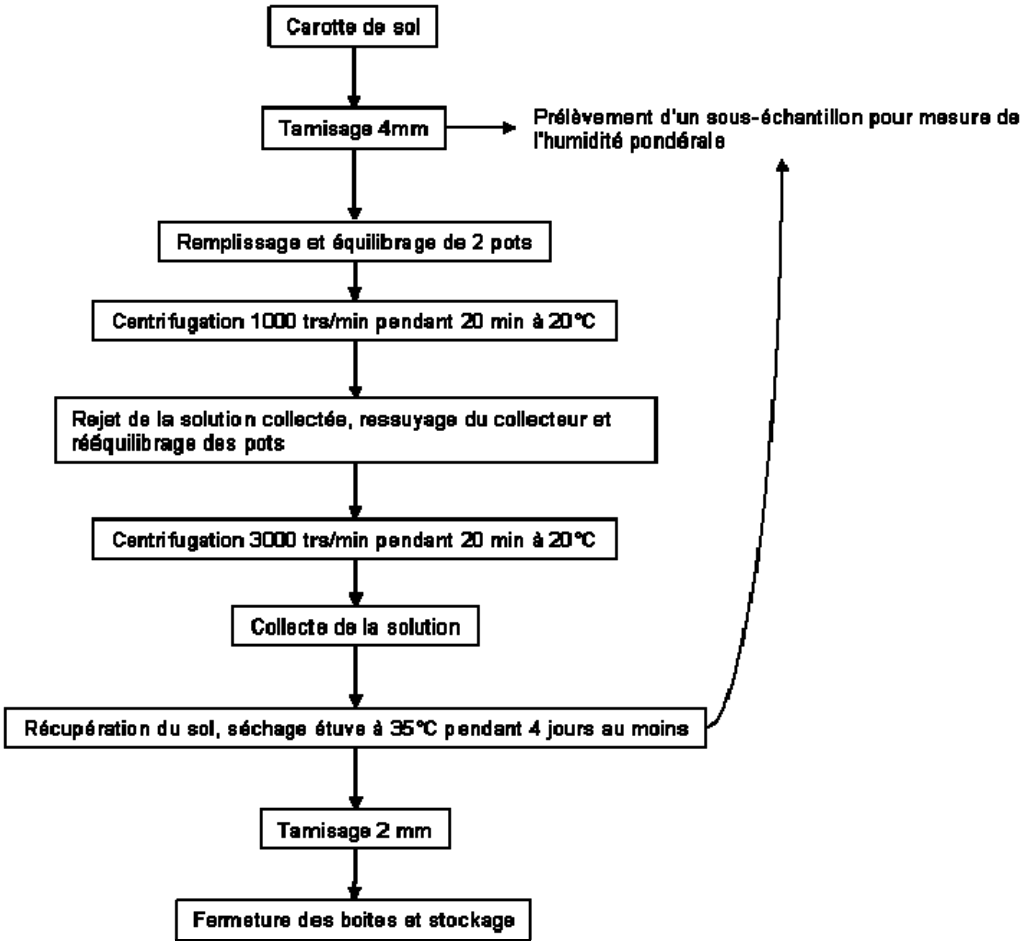


Figure II-6: Schéma récapitulatif de l'extraction des solutions par centrifugation

Tableau II-2: Extractions effectuées sur la phase solide

Réactif	« Cibles »	Référence
NH_4Cl 1N KCl 1N	Eléments échangeables	(Rouiller et al., 1980)
$CuCl_2$ 0.1N	Complexes organo-métallique faiblement lié	(Juo and Kamprath, 1979)
Tricitrate de sodium 0.3 M à chaud	Oxyhydroxyde d'Al des interfeuillets argileux	(Tamura, 1958)
Oxalate d'ammonium/acide oxalique tamponné à pH 4 à l'obscurité	Oxyhydroxydes d'Al et Fe amorphes	(Tamm, 1922)
Citrate Bicarbonate Dithionite à chaud	Oxyhydroxydes Fe, Mn cristallisés	(Mehra and Jackson, 1960)

III. Variables étudiées

L'effet de l'essence sur les données mesurées à partir d'échantillons de sol et des solutions va être observé. Puis les données de solution vont servir de paramètres d'entrée dans le modèle et, pour certaines, servir à contraindre le modèle aussi finement que possible. L'effet de l'essence sur les sorties du modèle vont également être étudiées.

Dans les solutions de sol

Les solutions de sol extraites *in situ* à l'aide de lysimètres sans et sous tension font globalement l'objet du même degré de caractérisation de leur composition chimique que les solutions capillaires extraites par centrifugation. Cependant, dû à un volume insuffisant d'échantillon, la détermination des concentrations en NH_4^+ dans les solutions obtenues par centrifugation n'a pas été effectuée.

- Concentrations totales : Pour chaque échantillons les analyses suivantes ont été effectuées par
  - ICP-AES (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Na, K) (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY180),
  - Chromatographie ionique (anions inorganiques :NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, F^-) (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA, model X320),
  - pH-métrie (Sentron Europe BV, Roden, Netherlands, pH-meter model Argus handheld, pH-probe model non glass intelli probe standard Hot-line),
  - Analyseur de carbone total (mesure du DOC après élimination du C minéral) (Shimadzu Biotech, Manchester, UK, TOC 5050)
  - Colorimétrie (Traacs 2000, Bran Luebbe, Roselle, IL) pour caractériser les formes chimiques de l'azote minéral (NO_3^- et NH_4^+).

Le nitrate étant déterminé également par chromatographie ionique, la mesure du nitrate sert ici de vérification.

- Spéciation de l'aluminium : elle consiste en une extraction à la 8-hydroxy-quinoléine puis mesure à l'ICP-AES (manipulation JP Boudot, LIMOS selon méthode Boudot *et al*. (1994a)). Cette méthode permet d'obtenir la mesure de l'aluminium « labile » c'est-à-dire capable de se complexer avec le réactif introduit. Par différence avec l'aluminium total, et en négligeant les formes colloïdales inorganiques, on peut obtenir une mesure de l'aluminium complexé par le DOC. Cette mesure sert ensuite de référence pour calibrer le modèle.

- Données qualitatives et quantitatives issues de la spectrométrie U.V. Chaque échantillon des campagnes B à G pour les solutions de centrifugation ainsi que des échantillons de lysimètres prélevés sporadiquement ont été analysés par spectrophotométrie UV. Leurs spectres UV/Vis ont été enregistrés de 200 à 500 nm sur un spectrophotomètre Cary 50 et Cary 500 (Varian Scientific Instruments, Palo Alto, California, USA) avec une cellule en quartz Suprasil 300 (Hellma). Les mesures ont été effectuées au laboratoire LIMSAG sous les conseils de Michel Meyer (Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz, UMR 5663 CNRS-Université de Bourgogne, Faculté des Sciences, 6, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France)

- Concentration et proportion des substances humiques (acides humiques et fulviques) dans les solutions (par extension on peut être amené ultérieurement à utiliser le terme de carbone « hydrophobe »). Ces concentrations ont pu être déterminées à partir de l'absorbance à 260 nm de l'échantillon à partir d'un modèle de calibration publié par Dilling et Kaiser (2002).

Sur la phase solide

- Granulométrie du sol et pourcentage de carbone organique total : ces données obtenues par le laboratoire INRA à ARRAS permettent de mieux aborder l'influence de l'échangeur minéral (pourcentage d'argiles) et organique (pourcentage de carbone organique du sol) compte tenu de l'hétérogénéité présente à l'échelle du site.

- Données issues des extractions sélectives :

  - *CEC et taux de saturation :* obtenue à partir des extractions KCl et NH_4Cl, la CEC est représentative de l'ensemble des sites échangeurs d'ions qu'ils soient organiques ou minéraux alors que le taux de saturation représente l'occupation de ces sites sans distinction entre eux par les cations non acides c'est-à-dire autres que Al et H (en général)

  - *pH « eau » du sol et pH « KCl » du sol* : le premier pH est obtenu en mesurant le pH à l'équilibre d'une solution contenant 5 g de solide pour 25 mL d'eau déminéralisée. Cette solution a été auparavant agitée, laissée au repos 24h puis agitée de nouveau juste avant la mesure. Le pH « KCl » correspond au pH de l'extrait KCL lors de l'extraction des éléments échangeables (Rouiller et al., 1980).

  - *Cations adsorbés par la phase organique :* obtenus à partir de l'extraction au chlorure de cuivre. Cette méthode, moins sujette à caution que le pyrophosphate, permet de quantifier la saturation de l'échangeur organique. Le pyrophosphate ayant tendance dans certains sols acides à extraire l'aluminium présent dans des Al-goethites (Norrish and Taylor, 1961) L'occurrence de telles goethites avec des substitutions parfois importantes du fer par l'aluminium (jusque 33%) (Cornell and Schwertmann, 2003) est typique des sols acides bien drainés (Herbillon, 1994). L'aluminium extrait par pyrophosphate, correspondant à

l'aluminium fixé à la matière organique, est alors surestimé (Kaiser and Zech, 1996). Un débat existe sur le fonctionnement de l'extraction au $CUCl_2$. Ponette et al., (1996) ont remarqué que à pH d'extraction similaire, les quantités d'Al extrait par KCl et par CuCl2 étaient identiques. Cependant Skyllberg et Boorgard (1998) ont montré une apparente sélectivité du cuivre par la matière organique. Cette affinité particulière pour la phase organique ainsi que l'effet tampon acide renforcent la spécificité du $CuCl_2$ en tant qu'extractant pour les éléments liés à la phase organique.

- *Phases minérales secondaires :* les concentrations en éléments obtenues à partir des extractions à l'oxalate, au CBD et au tricitrate, une fois les concentrations élémentaires liées à l'organique déduites, permettent d'estimer l'abondance des oxy-hydroxydes de Fe, Al et de Si présentant une faible cristallinité (phase néoformées dans le sol).,.

IV. Modélisation

Il est nécessaire de connaître la spéciation des éléments en solution afin d'étudier d'une manière mécaniste les interactions avec la phase solide. L'utilisation d'un modèle mécaniste de spéciation organo-métallique permet de simuler cette spéciation à condition de le calibrer/valider sur des mesures de spéciation des métaux, étant donné la variabilité en quantité et qualité de la matière organique naturelle. Ces mesures de spéciation permettent de mieux contraindre les entrées du modèle. Ceci fait, les sorties du modèle peuvent être raisonnablement utilisées pour étudier les relations thermodynamiques et cinétiques entre les solutions de sol et les différentes constituants de la phase solide.

La synthèse bibliographique réalisée par Dudal et Gérard (2004) a clairement montré que deux modèles étaient actuellement les plus performants et très largement utilisés et validés. Il s'agit des modèles WHAM et Nica-Donnan. Le choix s'est

rapidement porté sur le modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) dans sa version VI du fait de sa disponibilité dans le laboratoire.

L'utilisation de l'un ou de l'autre de ces modèles implique d'assimiler les substances humiques à des sphères rigides imperméables de taille uniforme (pour le type de substance humique : fulvique ou humique) portant essentiellement des groupements acides de type carboxyliques et phénoliques à leur surface. Ainsi cette « approximation », ne permet pas de prendre en compte la possibilité d'effets de la conformation sur les propriétés de fixation. La répartition des valeurs possibles des constantes d'acidité des groupements est discrétisée. Les groupements acides comprennent 8 groupes de différentes forces d'acidité. Les réactions de dissociation des protons sont caractérisées par des constantes d'équilibre intrinsèques dans des conditions où il n'y a pas d'influence électrostatique. Soit R^ZH une molécule humique et z sa charge nette :

$$R^z\mathrm{H} = R^{z-1} + \mathrm{H}^+$$

Soient *pKi* les logarithmes négatifs de ces constantes d'équilibre. Pour des valeurs de *i* allant de 1 à 4 on a le groupe A représentant les groupes les plus acides, composés de fonctions carboxyliques, et pour des valeurs de *i* allant de 5 à 8, on a le groupe B représentant les groupes les moins acides, composés de fonctions phénoliques. Les 8 *pK* sont ainsi simplifiés par leur type (A ou B) sous forme de 4 constantes : pK_A et pK_B représentant la valeur moyenne des *pK* du groupe et ΔpK_A et ΔpK_B représentant l'étalement des valeurs de *pK* autour de la valeur moyenne. Les valeurs des *pK* sont données par les relations suivantes :

$$pKi = pK_A + \frac{(2i-5)}{6} \cdot \Delta pK_A \quad \text{(Pour } i = 1 \rightarrow 4\text{)}$$

et :

$$pKi = pK_B + \frac{(2i-13)}{6} \cdot \Delta pK_B \quad \text{(Pour } i = 5 \rightarrow 8\text{)}$$

Chaque groupe de type A est affecté d'une abondance de (n_A / 4) mol.g^{-1} de substances humiques et chaque groupe de type B d'une abondance de $n_B = 0.5 * n_A$ = (n_A / 8) mol.g^{-1} de substances humiques. Ainsi à l'intérieur de chaque type, chaque groupe est présent en quantités égales et il y a moitié moins de type B que de type A. Cette formulation a pour objectif de faciliter la formulation des sites multidentés.

La fixation d'un ion métallique sur un site est assimilée à une réaction proton/métal à l'équilibre thermodynamique. Ce qui donne, pour un site monodenté :

$$R^{z}\mathrm{H} + M^{z'} = R^{z-1+z'} + \mathrm{H}^{+}$$

Pour un site de type A (i.e. carboxylique), la constante d'équilibre de l'échange proton/métal est notée K_{MA}, pour un site de type B, la constante est notée K_{MB}. Ce qui donne pour chaque groupe :

$$K(i) = \log K_{MA} + \frac{(2i-5)}{6} \cdot \Delta LK_1 \text{ (Groupes 1-4)}$$

$$K(i) = \log K_{MB} + \frac{(2i-13)}{6} \cdot \Delta LK_1 \text{ (Groupes 5-8)}$$

ΔLK_1 est un paramètre de dispersion des valeurs de K_{MA} ou de K_{MB} (prise en compte d'une variabilité naturelle) pouvant être estimé à partir de données expérimentales ou fixé à une valeur « universelle ».

La prise en compte de sites bidentés et tridentés est possible en considérant la somme des constantes de complexation des différents groupes composant le site avec un paramètre dispersif ajustable (ΔLK_2) modifiant la force de celui-ci. Soit pour un site bidenté formé des groupe *i* et *j* (prenant des valeurs allant de 1 à 8) :

$$\mathrm{Log}\, K(i, j) = \log K(i) + \log K(j) + x \cdot \Delta LK_2$$

Et pour un site tridenté formé des groupes *i*, *j*, *k* (avec *i*, *j* et *k* prenant des valeurs allant de 1 à 8) :

$$\mathrm{Log}\, K(i, j, k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k) + y \cdot \Delta LK_2$$

En choisissant les valeurs de *x* et *y* (agissant comme des coefficients de variabilité) on peut obtenir une gamme de forces de fixation dont l'étalement n'est géré que par une seule valeur. Ainsi dans le modèle 90.1% des sites bidentés ont une valeur *x* nulle, 9% ont une hétérogénéité de ΔLK_2 (c'est-à-dire x=1) et 0.9% ont une hétérogénéité de $2\Delta LK_2$. De la même façon, 90.1% des sites tridentés ont une hétérogénéité nulle (*y*=0), 9% ont une hétérogénéité de 1.5 ΔLK_2 et 0.9% ont une hétérogénéité de 3 ΔLK_2.

Pour ce qui est des quantités de sites bidentés et tridentés, la fraction des sites formant des assemblages est déterminée géométriquement. Une paire ou un triplet de

sites de fixation forme un site bidenté/tridenté si la distance les séparant les uns des autres n'excède pas 0.45 nm et les sites totaux disponibles (monodentés) sont supposés être répartis aléatoirement à la surface des substances humiques. Ces substances humiques sont assimilées à des sphères de rayon r = 0.8 nm (pour les acides fulviques) et 1.72 nm (pour les acides humiques). On définit une fraction des sites formant des sites bidentés (notée f_{prB}), ainsi qu'une fraction formant des sites tridentés (notée f_{prT}), le nombre de ces sites est considéré comme fixe, ainsi un site bidenté/tridenté ne se « transforme » pas en double/triple site monodenté.

Tableau II-3 : Fraction des sites sous forme pluridentés dans les substances humiques modèles de WHAM

	f_{prB}	f_{prT}
Acide fulvique	0.42	0.03
Acide humique	0.50	0.065

Prise en compte des interactions électrostatiques :

Les équations précédentes sont formulées pour les cas où les espèces sont non chargées, ce qui est rarement le cas. Il est alors nécessaire de tenir compte des interactions électrostatiques.

Pour la dissociation du proton on obtient la formule suivante

$$\text{Pour } R^z\text{H} = R^{z-1} + \text{H}^+$$

$$\text{On a } K_H(Z) = \frac{\left[R^{Z-1}\right] a_{H^+}}{\left[RH^Z\right]} = K_H \cdot e^{(2\omega Z)}$$

Avec Z la charge nette de la substance humique (en eq.g^{-1}), K_H la constante intrinsèque de dissociation, a_{H+} l'activité du proton et $\omega = P.\log_{10} I$ le facteur d'interaction électrostatique donné par la relation empirique : $\omega = P.\log_{10} I$. Avec P la constante électrostatique de la substance humique et I la force ionique de la solution.

Concernant la fixation d'un ion métallique sur un site monodenté selon l'équation :

$$R^Z + M^z = RM^{Z+z}$$

On a $K_M(Z) = \dfrac{\left[RM^{Z+z}\right]}{\left[R^Z\right]a_M} = K_M \cdot e^{(-2\omega z Z)}$

Où K_M est la constant intrinsèque d'association pour cet ion métallique

> *On peut noter que pour I = 1 M on a ω = 0. Ceci implique que pour la dissociation du proton on a :*
>
> $$K_H(Z) = \frac{\left[R^{Z-1}\right]a_{H^+}}{\left[RH^Z\right]} = K_H \cdot e^{(0)} = K_H$$
>
> *Pour la fixation d'un ion métallique, on a :*
>
> $$K_M(Z) = \frac{\left[RM^{Z+z}\right]}{\left[R^Z\right]a_M} = K_M \cdot e^{(0)} = K_M$$
>
> *Ce qui implique que le modèle ne peut s'appliquer pour des valeurs de force ionique supérieures à I = 1 M.*

La charge nette de la substance humique Z est une valeur moyenne, obtenue expérimentalement à partir des considérations de balance de charge. Si les molécules étaient homogènes en taille et en nombre de groupe ionisés, il y aurait une distribution des charges à chaque instant mais ces charges ne seraient pas fixées pour chaque molécule (équilibre dynamique). Dans le modèle, on suppose qu'il existe une homogénéité de taille, mais il doit y avoir une hétérogénéité dans les sites de fixation (on a vu précédemment qu'il en existait une pléthore). Ainsi, il existe une distribution des charges, moyennées par le temps, même à l'équilibre. Par conséquent, l'utilisation d'une valeur moyenne de Z pour calculer l'effet électrostatique sur la fixation implique l'approximation suivante : chaque molécule humique est porteuse de cette charge moyenne.

Le terme de correction électrostatique mentionné précédemment prend en compte l'existence de la double couche électrique à la surface moléculaire. Ce terme relate l'activité d'un ion libre dans la solution totale à son activité effective au point d'interaction avec le site spécifique de fixation de cet ion. Cette activité peut être plus

forte ou plus faible selon que l'ion en question soit électrostatiquement attiré ou repoussé. L'excès d'ions compensateurs et le déficit de co-ions (ions accompagnateurs) associé à la double couche contribue aussi à la fixation globale des ions sur les molécules humiques. Dans les théories de Gouy-Chapman / Debye-Hückel, la distribution des ions compensateurs et des co-ions dans le voisinage de la surface est donnée par l'équation de Boltzmann. L'utilisation de celle-ci amène à des expressions pour le terme de correction électrostatique pour la fixation spécifique (équations précédentes). Dans le modèle, les distributions des ions compensateurs et des co-ions ne sont pas calculées avec l'équation de Boltzmann, qui nécessite une intégration sur la distance avec la coupure de la couche diffuse à une certaine distance de la surface (de manière arbitraire). A la place le système couche diffuse-solution totale est approximé par un simple modèle de Donnan dans lequel les co-ions sont présumés être complètement absents. Ce modèle requiert la définition d'un volume V_D adjacent à la surface dans lequel l'accumulation peut prendre place. L'épaisseur de cet anneau (entourant la sphère décrite pour la substance humique) est approximée par la réciproque du paramètre κ de Debye-Hückel (dépendant de la force ionique). Ce qui nous donne pour le volume de cet anneau l'expression suivante :

$$V_D = \frac{10^3 N}{M} \frac{4\pi}{3} \left[\left(r + \frac{1}{\kappa} \right)^3 - r^3 \right]$$

Dans laquelle N est le nombre d'Avogadro, M est le poids moléculaire et r est le rayon moléculaire. A l'intérieur du volume V_D, il doit y avoir suffisamment d'ions compensateurs accumulés pour contrebalancer les charges de surface. Le rapport de concentration des ions entre ceux présents dans le volume de Donnan et ceux présent dans la solution totale est donné par l'équation :

$$\frac{c_D(i)}{c_S(i)} = K_{sel}(i) \cdot R^{Z\,\mathrm{mod}(i)}$$

Avec $Zmod(i)$ le module de la charge sur l'espèce (i), R le ratio requis pour que la somme des charges contre-ions équilibrent la charge de l'humique Z et $Ksel(i)$ est un coefficient (ajustable) de sélectivité. Dans cette étude (et par défaut), $Ksel(i)$ est mis à fixé à l'unité pour tous les ions, ce qui implique que l'accumulation des ions compensateurs dépend uniquement de l'amplitude de leur charge. L'ajustement de

$K_{sel}(i)$ et des relations empiriques afin de contrôler le volume de la couche diffuse ont été discutés par Tipping (1994). L'accumulation des ions compensateurs en tant que mécanisme de fixation est très significative dans les solutions peu chargées (faible force ionique) ; dans les solutions avec une force ionique élevée les ions les plus majoritaires dans l'électrolyte vont supplanter les ions minoritaires.

Note: Des améliorations sont aussi apportées au modèle dans sa prise en compte du volume d'accumulation des ions compensateurs. Ainsi, dans le modèle WHAM, la molécule humique est traitée comme une sphère imperméable entourée par une zone d'accumulation des ions compensateurs (de forme annulaire et de volume V_D). Dans le modèle NICA-Donnan, les molécules humiques possèdent des volumes internes dans lesquels l'accumulation des ions compensateurs peut prendre place. Dans une variante du modèle WHAM (dénotée WHAM-FD), les molécules sont toujours interprétées comme des sphères imperméables mais organisées en agrégats possédant un espace interne. Dans ce dernier modèle, les effets électrostatiques et l'accumulation sont uniquement décrites par le modèle de Donnan, le volume interne étant dans ce cas constant, à la différence des deux autres modèles dont le volume d'accumulation des ions compensateurs dépend de la force ionique avec une diminution du volume avec l'augmentation de la force ionique (Smith et al., 2004).

Les paramètres par défaut du modèle sont rappelés dans le tableau II-4. Parmi ces différents paramètres, il en est un que l'on va utiliser comme paramètre d'optimisation lors de la phase de modélisation de la spéciation des solutions : la densité de sites de type A (appelé aussi densité de sites carboxyliques).

Tableau II-4: Paramètres par défaut du modèle WHAM

Paramètre	Description	Acide fulvique	Acide Humique	Commentaires
n_A	Quantité de site de type A (mol.g^{-1})	$4.8.10^{-3}$	$3.3.10^{-3}$	
n_B	Quantité de site de type B (mol.g^{-1})	$2.4.10^{-3}$	$1.65.10^{-3}$	$n_B = 0.5 * n_A$
pK_A	Constante intrinsèque de dissociation des protons fixés aux sites de type A	3.2	4.1	
pK_B	Constante intrinsèque de dissociation des protons fixés aux sites de type B	9.4	8.8	
ΔpK_A	Etalement (distribution) des valeurs de pK_A	3.3	2.1	
ΔpK_B	Etalement (distribution) des valeurs de pK_B	4.9	3.6	
log K_{MA}	Constante intrinsèque d'équilibre pour la fixation d'un métal sur un site de type A	Variable selon les métaux considérés		
log K_{MB}	Constante intrinsèque d'équilibre pour la fixation d'un métal sur un site de type B	Variable selon les métaux considérés		
ΔLK_1	Etalement (distribution) des valeurs de log K_{MA}	2.8	2.8	
ΔLK_2	Etalement (distribution) des valeurs de log K_{MB}	Variable selon les métaux considérés		
P	Constante électrostatique	-115	-330	
K_{sel}	Coefficient de sélectivité pour l'accumulation des ions compensateurs	Fixée à 1 par défaut pour tous les métaux		
f_{prB}	Fraction de sites totaux formant des sites bidentés	0.42	0.50	Valeur calculée par géométrie
f_{prT}	Fraction de sites totaux formant des sites tridentés	0.03	0.065	Valeur calculée par géométrie
M	Poids moléculaire (Da)	1500	15000	Estimé par les données de littérature
r	Rayon moléculaire (nm)	0.8	1.72	Estimé par les données de littérature

Note : les constantes K_{MA} et K_{MB} d'un métal et de son premier produit d'hydrolyse sont considérées identiques.

Synthèse

Le modèle retenu pour cette étude est le modèle mécaniste WHAM (Tipping, 1998). Il s'agit d'un modèle d'interactions des protons et des métaux avec les acides humiques et fulviques qu'ils soient en solution ou associés à la phase solide. Ce modèle prend en compte les interactions électrostatiques et non-électrostatiques entre les cations et les substances humiques. Les molécules humiques sont considérées comme des sphères impénétrables entourées par une zone d'accumulation de cations compensateurs de charge. Ces composés organiques sont décrits individuellement à partir de la densité maximale des sites carboxyliques et phénoliques, de deux constantes d'équilibre intrinsèques moyennes, de deux paramètres définissant l'étalement de ces constantes d'équilibre autour des valeurs moyennes, et d'une constante électrostatique. Sa base de données contient les valeurs des constantes de complexation avec les substances humiques pour de nombreux cations.

Le modèle WHAM possède également des fonctions pour simuler les réactions d'adsorption avec les oxydes-hydroxydes et les argiles. Le modèle WHAM est très largement appliqué à de nombreux systèmes naturels afin de calculer la spéciation des solutions et de simuler les interactions solide-solution de manière raisonnablement mécaniste (Dudal and Gérard, 2004). Les applications du modèle reposent toujours sur l'hypothèse selon laquelle les substances humiques contrôlent la complexation des métaux. L'influence des substances non humiques est alors négligée. Cette simplification peut paraître raisonnable, en particulier hors rhizosphère, étant donné la densité très importante de sites complexants et l'abondance de ces composés humiques dans les environnements de surface. Elle n'a cependant été vérifiée qu'à de rares occasions (Dudal and Gérard, 2004).

Base de données thermodynamiques

La base de données du modèle du modèle WHAM concernant la spéciation inorganique a été revue par Frédéric Gérard (comm. pers.) pour les espèces dont les paramètres thermodynamiques ont été affinés par Tagirov et Schott (2001). Cette mise à jour de la base de données devrait permettre de mieux prendre en compte les réactions d'équilibre entre les espèces aqueuses et inorganiques de l'aluminium.

Description de l'interface du modèle

Le fichier d'entrée

Les échantillons dont il faut calculer la spéciation sont considérés comme des problèmes à résoudre. Pour chaque problème, il est nécessaire de donner la quantité de matière particulaire, la température ainsi que la pression partielle de CO_2. On ajoute aussi différents composants sous forme colloïdale ou particulaire selon les cas (menu « Edit »). Ces composants peuvent être des argiles, oxydes de fer, oxydes de manganèse, oxydes d'aluminium, acides humiques, acides fulviques, quartz. Ces composants forment alors les phases de fixation (« binding phases »). On ajoute ensuite les différents composants de la solution (les ions en solutions) en précisant s'il s'agit de concentrations totales, d'activité, de la quantité d'espèces dissoutes ou des concentrations libres.

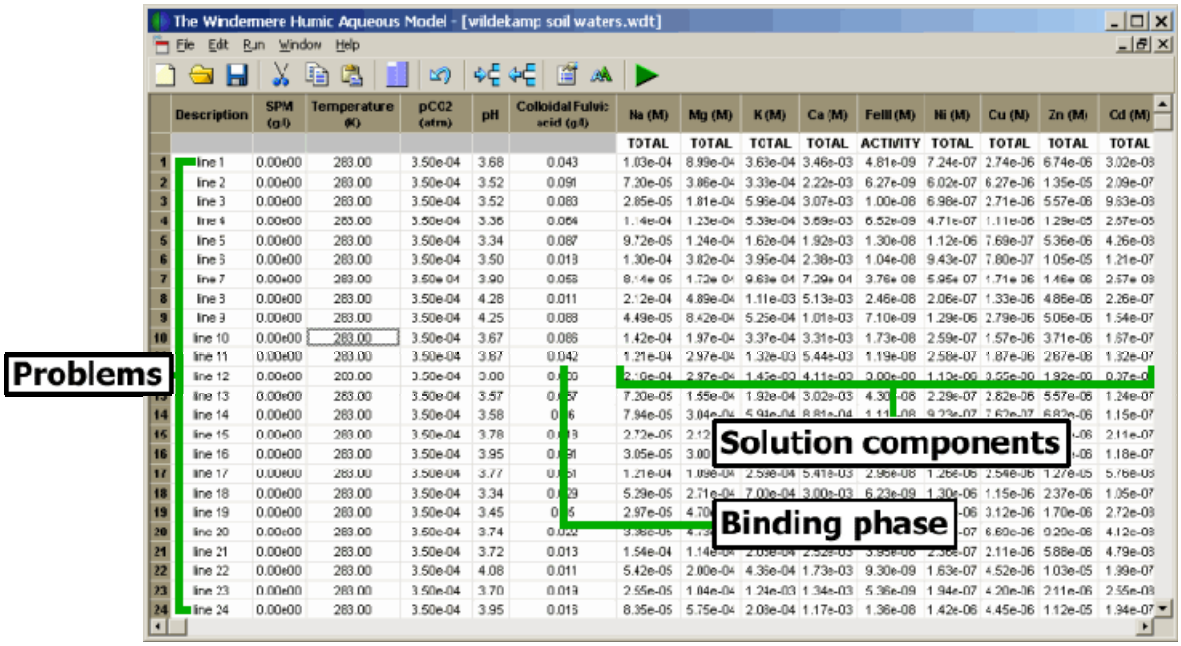


Figure II-7 : Présentation du fichier d'entrée de WHAM

Le fichier de sortie

On obtient après fonctionnement du modèle les valeurs des concentrations en complexes dans la solution (ici c'est principalement l'aluminium qui va nous intéresser), mais aussi les concentrations en complexes métal-acide fulvique et la fraction de la concentration totale en métal que cette complexation représente. On utilisera aussi le modèle afin d'estimer la balance ionique. Cette balance permettra de s'affranchir d'hypothèses plus ou moins discutables sur la valence de certains éléments dans le calcul (en particulier pour l'aluminium). Habituellement, des déficits anioniques sont observés et le DOC est présumé assurer l'électro neutralité de la solution. Les autres sorties possibles du modèle (volume de la sphère de Donnan etc…) ne sont pas étudiées ici.

L'aspect des sorties WHAM est représenté sur la figure ci-dessous (on note la possibilité d'exportation des résultats sur un tableur).

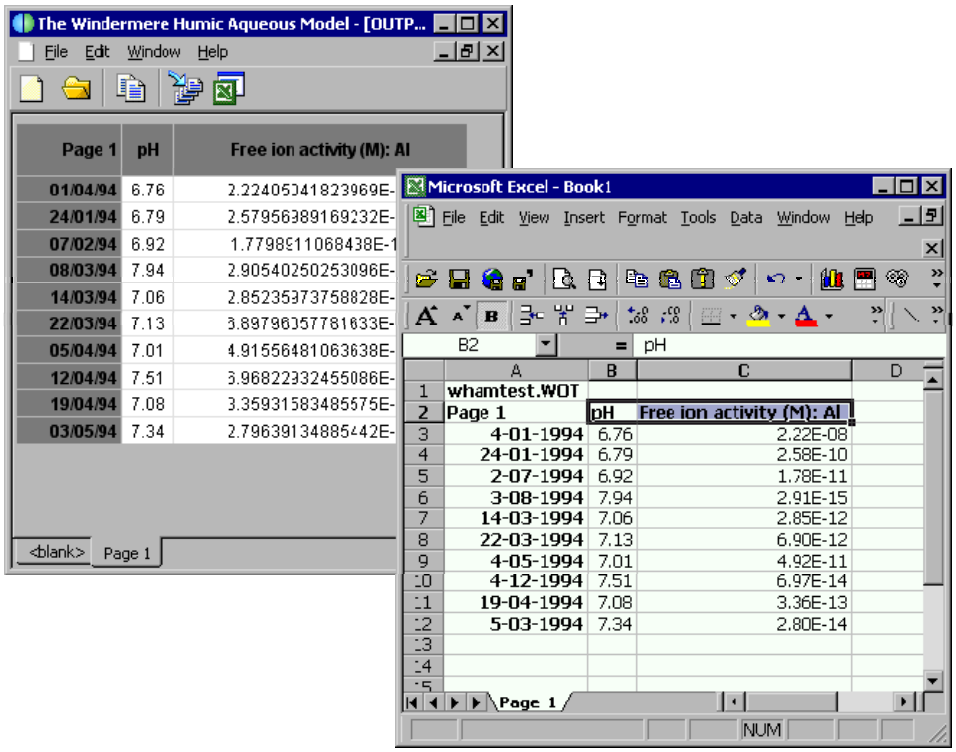


Figure II-8 : Présentation du fichier de sortie de WHAM

Les variables issues de la modélisation

- Calcul des indices de saturation et réalisation des diagrammes de stabilité : à partir de la spéciation aqueuse après optimisation/validation sur les mesures de spéciation aluminique. Les résultats seront confrontés aux mesures effectuées sur la phase solide.

- La réactivité de la matière organique dissoute : nous verrons plus loin (chapitre VI) qu'il existe plusieurs méthodes pour calibrer le modèle WHAM. L'une consiste à calibrer un pourcentage de carbone organique équivalent aux substances humiques et dont la densité de site complexant correspondrait à la valeur générique du modèle. Un test statistique de comparaison entre les valeurs obtenues par mesure UV (chapitre IV) et celles obtenues par modélisation (chapitre VI) permettra de tester la validité de l'approche sans correction de la densité de sites. La deuxième approche consistera à fixer dans

le modèle le pourcentage de substances humiques à partir des valeurs estimées par spectrophotométrie UV puis à optimiser la densité de sites carboxyliques, car ce sont essentiellement ces sites et non les sites phénoliques qui complexent les métaux dans des conditions acides. Ces informations permettront ainsi de tester l'effet des essences sur la réactivité de la matière organique dissoute dans un sol forestier acide

V. Statistiques

Les statistiques sont utilisées depuis le IIème millénaire avant J.C. Elles ont toujours impressionné par leur caractère inabordable. Par exemple, on prête à Aaron Levenstein (politicien new yorkais du début du XXème siècle) les mots suivants *« Les statistiques, c'est comme le bikini. Ce qu'elles révèlent est suggestif. Ce qu'elles cachent est essentiel… »*. Pour certains, les statistiques sont comme un faire-valoir permettant de masquer des informations subjectives en des résultats apparemment objectifs (c'est aussi un outil de propagande), ce que Mark Twain résume par *« Les faits sont têtus. Il est plus facile de s'arranger avec les statistiques »*.

Plus sérieusement, on peu définir les statistiques comme étant un outil mathématique, certes complexe, mais essentiel pour l'étude des processus et des mécanismes opérant dans le milieu naturel, du fait de la variabilité des observations.. L'analyse statistique elle-même consiste en deux étapes, la statistique descriptive, qui est la phase d'observation des données par des estimateurs simples et qui est le plus souvent univariée, et la statistique exploratoire, souvent multivariée, qui est la phase de combinaisons des observations précédentes afin d'en extraire les mécanismes sous-jacents.

Le but de cette section n'est pas de faire un cours détaillé sur les méthodes d'analyse statistique (de très bons ouvrages le font avec des exemples), mais plutôt de donner les raisons qui ont poussé à utiliser par la suite tel ou tel test et quels sont leurs limites d'application et les principaux pièges à éviter. Les tests présentés dans cette

partie sont ceux qui me semblaient utiles dans une optique d'étude de l'effet de plusieurs facteurs (vus comme des « traitements ») sur des observations. Les facteurs sont ici l'essence sylvicole, la profondeur de collecte. Une approche de l'effet des saisons a été effectuée (non montrée) et s'est révélée infructueuse du fait d'un manque de répétitions à l'échelle pluri-annuelle. Ce facteur ne sera donc pas abordé ici. Il s'agit donc ici d'une synthèse bibliographique comprenant des parcelles d'informations obtenues dans divers ouvrages dédiés à la recherche statistique (« data mining ») publiés ou accessibles via Internet, ainsi que par les manuels techniques des logiciels statistiques utilisés (ainsi que d'autres testés).

Statistiques descriptives

Il s'agit de la première ligne d'analyse des données et consiste en la génération d'une série de paramètres (de position, de dispersion…) permettant d'avoir une idée générale et plus lisible des valeurs observées. Généralement ces paramètres peuvent être calculés à partir d'une feuille de calcul standard bien que la plupart des logiciels statistiques proposent à l'heure actuelle des procédures donnant rapidement des tableaux récapitulatifs résumant les données entrées. L'exemple du logiciel Sigmastat™ va être pris et les différents paramètres obtenus vont être commentés de manière générale. Il faut néanmoins préciser que bien que la plupart des « sorties de logiciels » soient généralement les mêmes (paramètres de position, dispersion), certains logiciels fournissent des paramètres complémentaires concernant la forme de la distribution (distribution normale ou non), d'où l'exemple retenu :

- **Taille des observations** : il s'agit simplement du décompte du nombre de données présentes, absentes (ce nombre d'échantillon est symbolisé souvent par N ou n).

- **La moyenne** : c'est le paramètre dit de position le plus classique. Seule, la moyenne ne donne aucune information sur la répartition des données et elle est, de plus, sensible aux valeurs extrêmes. Des quatre moyennes utilisables (arithmétique, géométrique, quadratique et harmonique) c'est la moyenne

arithmétique qui est le plus couramment utilisée. Ce paramètre peut être noté $\overline{x}$ ou μ_X en fonction des sources. Si les observations sont distribuées selon une loi normale, la moyenne est le centre de la distribution.

- **Variance et écart-type** : ce sont les paramètres de dispersion autour de la moyenne. La variance (ou « somme des carrés des écarts à la moyenne»). L'écart-type σ_X est calculé par la racine carrée de la variance.

- **L'erreur standard** : c'est la mesure de la précision de la moyenne c'est-à-dire comment la moyenne de l'échantillon s'approche de la moyenne de la population.

- **L'amplitude des valeurs prises par la variable** : il s'agit simplement de la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale prise par la variable.

- **La valeur médiane** est un autre paramètre de position. Elle correspond à la valeur de la variable pour laquelle on a 50% de l'effectif. On dit aussi que le nombre de valeurs supérieures et le nombre de valeurs inférieures à cette valeur sont égaux.

- **Les percentiles** : ce sont les valeurs caractéristiques de la variable pour lesquels on a un pourcentage de l'effectif total comprend entre ces valeurs. Les plus couramment utilisés sont les quartiles qui divisent la variable en quatre parties égales. On a utilisé ici le premier quartile (25 %) et le troisième quartile (75%). On peut noter que le deuxième quartile (50%) correspond à la médiane.

- **Les différentes sommes** (somme des valeurs des observations et somme des carrés des valeurs des observations). Ces valeurs sont juste données à titre indicatif mais peuvent éventuellement servir ultérieurement pour des calculs de vérification.

- **L'intervalle de confiance autour de la moyenne** : il s'agit de l'intervalle dans lequel figure la moyenne calculée à partir d'un pourcentage donné d'échantillons tiré de la population totale (par défaut on a pris 95% ici).

- **Asymétrie** (« skewness » et **aplatissement** (« Kurtosis ») : ces deux paramètres nous renseignent sur la forme de la fonction de répartition.

- **La distance K-S et la normalité** : ces deux paramètres permettent de tester la distance entre la distribution des échantillons (fonction de répartition des échantillons) et une distribution suivant la loi Normale. Le détail de ces tests est donné un peu plus loin dans le paragraphe sur le test de normalité de la distribution.

Note : certains logiciels calculent un coefficient de variation (CV), qui correspond à l'écart-type exprimé comme un pourcentage de la moyenne. Ce paramètre doit rendre comparable la variabilité de plusieurs jeux de données quelles que soient les échelles employées. Il est calculé à partir de :

$$CV = 100 \cdot \frac{\sigma_X}{\overline{x}}$$

Relations entre les variables

Coefficients de corrélation

Ces tests permettent d'établir de manière rapide comment les variables sont corrélées entre elles en déterminant un coefficient de corrélation entre les variables prises deux par deux. Ce coefficient de corrélation ne renseigne cependant pas sur la forme de la relation (linéaire, logarithmique).

Dans les cas où la normalité des distributions est vérifiée, il convient d'utiliser le test de Pearson. Cependant, dans la grande majorité des cas, la normalité n'est pas observée et un test non paramétrique s'avère nécessaire. Un des tests utilisable dans

ces conditions est le test de Spearman. On peut cependant noter que l'utilisation du test de Spearman sur des données dont la distribution est normale a une puissance de 95% par rapport au test de Pearson (Glantz, 2002). Les problèmes liés au « zéro analytique » perturbant la normalité de la distribution pour certains éléments plus minoritaires que d'autres (pour lesquels la normalité est vérifiée), nous conduisent, dans notre cas, à utiliser par défaut le test de Spearman, qui malgré sa légère perte de puissance vis-à-vis de données normales donne une indication suffisamment fiable des corrélations existant entre deux variables.

> *Note : Ces indications de corrélation peuvent servir dans la prise en compte de covariables explicatives dans l'analyse en covariance mais nous verrons plus loin que cela peut être insuffisant.*

Il appartient cependant de rester prudent dans l'interprétation des coefficients de corrélation entre variables car pour un même coefficient, divers cas sont possibles comme illustrés par la figure suivante tirée d'un exemple purement imaginaire utilisé à titre illustratif (Glantz and Slinker, 2001).

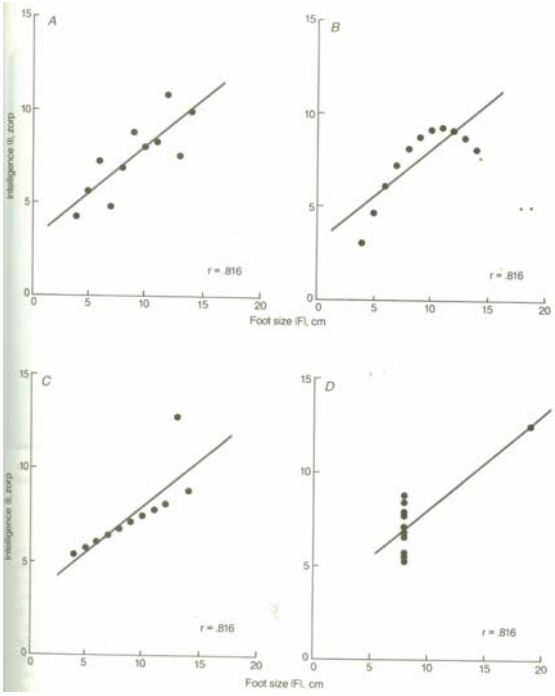


Figure II-9 : Exemples de coefficients de corrélations (exemple imaginaire)

Cas A : il existe bien une relation linéaire avec une variabilité.

Cas B : il existe bien une relation (ici significative) entre les variables mais celle-ci est non linéaire

Cas C : il existe une relation linéaire très forte mais un point extrême diminue le coefficient

Cas D : il n'existe aucune relation quelle qu'elle soit entre les deux variables, le coefficient significatif est dû à un point extrême.

Dans le cas des relations entre variables prises 2 à 2, un simple examen graphique permet de vérifier la validité du coefficient de corrélation. Pour les régressions multiples, d'autres estimateurs (évoqués par après) permettent de détecter la présence de points influents et la validité de l'approche.

Régression multiple, modèle linéaire.

La régression multiple vise à expliquer ou à prédire une variable continue (dite aussi « variable dépendante » ou « à expliquer ») à l'aide d'un ensemble de variables dites « explicatives ». On réserve en général le nom de « régression multiple » au cas où les variables explicatives sont continues, on parle d' « analyse de variance » quand il s'agit de variables nominales (les traitements ou facteurs) et d'analyse de la covariance lorsque les variables explicatives sont mixtes.

La théorie statistique à partir de laquelle découlent ces différentes techniques est appelée « modèle linéaire ». La régression linéaire étant une méthode paramétrique, un certain nombre de conditions doivent être remplies pour son utilisation. Ces conditions sont explicitées dans le cadre de l'analyse de variance (ou ANOVA) mais restent valides pour les autres variantes (régression multiple et analyse en covariance). Quand les conditions constituant le modèle statistique d'un test ne sont pas remplies, il est alors difficile de définir la significativité du test ou du modèle statistique.

L'analyse de variance

Le principe de base de l'analyse de variance est de chercher à voir si la variabilité des observations peut être en partie expliquée par les différences entre traitements (ou facteurs). Ces facteurs sont exclusivement des variables nominales.

$$y = \alpha . facteur1 + \beta\ facteur2 + ... + \varepsilon$$

Classiquement, dans l'ANOVA quatre postulats doivent être vérifiés afin d'employer la méthode. Ceux-ci sont les suivants :

La normalité

La plupart des procédures statistiques sont basées sur une distribution normale des données, i.e. dont la distribution des fréquences suit une loi normale, dans ce cas

une loi normale est surimposée à la distribution des données et les tests suivant s'appliquent sur cette loi normale, qui est par définition connue et définie,

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left\{\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}}$$

Avec y la fonction de répartition (ou densité de probabilité) de la variable x (cette fonction de répartition est aussi notée F(x)), μ étant l'espérance de la variable (le plus souvent la moyenne est utilisée en lieu et place) et σ représente la racine carré de la variance de l'échantillon aussi appelé « écart-type ».

Le test de Kolmogorov-Smirnov est basé sur la comparaison de la fonction cumulative de fréquence N(x) pour l'échantillon (c'est-à-dire le nombre d'observations inférieures à x) avec la fonction de répartition y (ou F(x)) pour la population (c'est-à-dire la probabilité qu'une observation soit inférieure à x). On détermine l'écart maximum en valeur absolue entre ces deux fonctions et on compare cet écart à des valeurs critiques tabulées.

> ***Remarque :*** ***Dans les analyses chimiques de solutions, par exemple, il arrive bien souvent que la distribution d'une concentration d'un élément soit tronquée dans les faibles valeurs, ceci a pour origine la sensibilité de l'appareillage ayant servi à effectuer la mesure, on parle aussi de « zéro analytique ». Ceci signifie que pour certaines observations la valeur « zéro » est affectée à des valeurs de variables alors que les valeurs se trouvent sous le seuil de détection de l'appareil. La non-considération de ces données n'est pas envisageable dans le sens où la moyenne ainsi que la variance s'en trouverait artificiellement modifiés et ne correspondrait plus aux observations effectuées. Une solution couramment utilisée est la transformation de la variable par une fonction logarithmique.***

Pour des échantillons suffisamment grand, la moyenne empirique tend à être gaussienne (Théorème de la Limite Centrale), ce qui permet de s'affranchir, *a priori*, de vérification sur la normalité quand le nombre de données est suffisamment grand (en général, on admet que cela est le cas pour n>30).

Egalité de variance

Le test le plus couramment utilisé pour l'égalité de variance le long du spectre des variables (homoscédasticité) est le test de Bartlett. Ce test, assez puissant présente néanmoins le désavantage d'être sensible à la condition de normalité des populations. Un autre test, légèrement moins puissant mais insensible aux conditions de normalité, est utilisable ; il s'agit du test de Levene. Une inégalité de variance (hétéroscédasticité) est souvent observée quand un traitement non identifié subsiste dans le jeu de données mais n'entre pas dans le modèle (exemple si on teste un effet de l'essence et de la profondeur sans prendre en compte une saisonnalité existante).

> *Une recommandation, assez souvent faite lorsque l'expérimentateur se retrouve confronté à une hétéroscédasticité, est d'utiliser des tests non paramétriques, comme le test de Kruskal-Wallis. L'utilisation de ce test est très recommandée quand les données ne suivent pas une loi normale, car ces tests fonctionnent sur des données « rangées » et ainsi sont insensibles à la forme de la distribution (on parle alors de tests « non paramétriques »).*

> *Cependant, les tests non paramétriques supposent que les distributions dans les différents traitements aient la même forme, et, de par ce fait, ils supposent qu'il y a une dispersion comparable dans ces distributions, c'est-à-dire une variance comparable (Glantz and Slinker, 2001). De fait, dans les cas où une hétéroscédasticité est observée, ce test n'est pas applicable. A titre indicatif, d'autres techniques ont été développées afin de modifier le test F de Ficher utilisé en analyse de variance, afin qu'il prenne en compte les variances inégales : il s'agit des tests de Brown-Forsythe, et le test de Welch.*

Le centrage des erreurs

Ce postulat dépend de la bonne qualité de la description du modèle, l'espérance des résidus est nulle si on a bien pris en compte tous les termes pertinents du modèle (tous les traitements on été pris en compte).

L'indépendance des variables

On considère que ce postulat est vérifié lorsque chaque donnée correspond à un échantillonnage indépendant. Comme dans notre cas, l'analyse d'un échantillon n'influerait pas sur le résultat d'analyse d'un autre échantillon (contamination nulle), on suppose ce postulat valide par défaut.

Les deux derniers postulats peuvent être vérifiés à postériori en observant l'allure des graphiques de distribution des erreurs en fonction des valeurs estimées. Les deux derniers postulats semblent vérifiés lorsque les erreurs sont de faible valeur et réparties de manière complètement aléatoire autour de la valeur nulle (« l'erreur nulle » se rencontre lorsque les variables explicatives « décrivent » parfaitement la variable dépendante). Sur ce graphique, si les variances ne sont pas homogènes, on peut observer une « figure » quelconque (cône, arc de cercle …). Dans ce cas-ci, il est possible qu'une transformation de variables puisse résoudre le problème, cependant, l'interprétation de la variable transformée n'est pas directe.

L'analyse en covariance (ANCOVA)

Cette méthode vient en complément de l'ANOVA classique. Le principe étant d'observer l'évolution de variables concomitantes dites covariables (ou covariables explicatives) dont la liaison avec la variable à expliquer peut être intéressante à prendre en compte. Cette méthode est ainsi une méthode transitoire entre l'ANOVA classique et la régression linéaire (simple ou multiple). L'idée dans l'introduction de ces covariables est d'éliminer leur effet sur la variable à expliquer afin de mieux appréhender le rôle (ou l'impact) des facteurs sur la variabilité (si cet impact existe encore).

$$y = \alpha . facteur1 + \beta . facteur2 + ... + \gamma \operatorname{cov}1 + \delta \operatorname{cov}2 + ... + \varepsilon$$

> *Note : il n'est pas nécessaire que la covariable soit continue (i.e. quantitative), il est en effet possible d'utiliser des covariables catégorielles (autres facteurs). L'objectif restant le même, les nouveaux facteurs introduits (en covariable) prennent une importance secondaire dans le calcul devant les facteurs initiaux à tester.*

La régression linéaire multiple (RLM)

L'intérêt principal de la régression linéaire multiple est la prédiction de la valeur a priori inconnue d'une variable au moyen d'autres variables dont on a mesuré les valeurs. Ainsi, c'est l'aspect prédictif de l'analyse linéaire qui est mis en avant. Comme pour toute analyse linéaire, un certain nombre de postulats doivent être respectés.

La plupart des logiciels statistiques proposent, en plus des paramètres de régression, de calculer des paramètres permettant de vérifier la validité de l'approche employée, de traquer les points influents. Parmi ces paramètres on a :

- **Le VIF (Variance Inflation Factor)**. Il s'agit d'une mesure de la multi-collinéarité. Ce paramètre mesure l'augmentation (inflation) de l'erreur standard de chaque coefficient d'une variable explicative due à l'information redondante des autres variables explicatives. Si la valeur du VIF est de 1, alors il n'y a aucune information redondante dans les autres variables indépendantes. Si le VIF est beaucoup plus élevé, alors il y a des variables explicatives redondantes avec la variable explicative considérée dans le modèle utilisé. Habituellement une valeur de VIF =4 est utilisée comme limite.

- **Le PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares).** C'est une estimation du pouvoir prédictif du modèle pour de nouvelles valeurs. La valeur se calcule en sommant les carrés des erreurs de prédiction (valeur observée – valeur prédite) pour chaque point,

avec ce même point exclu dans le calcul de la régression. Ainsi, plus la valeur du PRESS est faible, meilleure est la capacité de prédiction du modèle. Cette méthode permet de prédire aussi la présence ou l'absence de points influents dans le modèle (détectés avec d'autres méthodes ci-après).

- **La statistique de Durbin-Watson.** La régression impliquant que les résidus doivent être indépendants les uns des autres, ce paramètre permet de mesurer la corrélation entre les résidus. Si les résidus ne sont pas corrélés entre eux, la valeur de la statistique de Durbin-Watson sera de 2, plus la valeur mesurée sera différente de 2, plus il est probable que les résidus sont corrélés. Habituellement, on considère un écart de 0.5 comme suffisamment significatif, ainsi la statistique de Durbin-Watson si elle est comprise entre 1.50 et 2.50 ne montrera pas d'intercorrelation significative entre les résidus.

- **La distance de Cook.** Ce paramètre vient en complément du PRESS dans le sens où il s'agit d'une mesure de l'effet direct d'un point sur les estimations des paramètres (coefficients) de la régression. Autrement dit, cette distance donne une mesure du changement des valeurs des régresseurs (coefficient) si le point considéré était retiré de l'analyse. Des valeurs supérieures à 1 indiquent la possibilité d'une influence tandis que des points avec une distance supérieure à 4 (valeur le plus souvent recommandé) ont une influence significative.

- **Leverage**. Il s'agit d'un paramètre permettant d'identifier les points potentiellement influents sur la régression. Ces points ont tendance à être situés aux valeurs extrêmes (fortes ou faibles) des variables indépendantes où de petites variations dans les valeurs des points entrainent de grandes modifications sur les valeurs

estimées. La valeur attendue est égale au nombre de variables indépendantes plus 1, le tout divisé par le nombre d'échantillons. Les points avec un « leverage » largement supérieur à cette valeur sont susceptibles d'être très influents.

– **Le DFFITS** est une autre méthode permettant de localiser les points très influents. Cette valeur est le nombre d'erreur standard estimée que la valeur prédite change pour un point lorsque ce point est supprimé du jeu de données. Les valeurs prédites qui changent de plus de 2 fois l'erreur standard quand leur point d'origine (observé) est enlevé du jeu de données sont considérées comme influentes.

Les postulats de normalité ainsi que d'homoscédasticité (variance constante) peuvent être testés de la même manière que dans l'ANOVA.

> ***Remarque :*** ***On peut observer le graphique des résidus en fonction des valeurs estimées afin de se faire une idée du respect ou non du postulat de l'homogénéité des variances. Si les postulats d'adéquation du modèle (centrage des erreurs) et d'homoscédasticité ne sont pas vérifiés, les mêmes options que dans l'ANOVA sont possibles (transformations de variables, …). Cependant, la plupart des postulats s'appliquant sur le modèle linéaire se voient levés par l'utilisation du modèle linéaire généralisé (GLM) qui utilise en plus de la distribution Normale les autres types de distribution (Poisson, Weibull…)***

Comparaison multiple des moyennes

Deux tests ont été utilisés pour la comparaison des moyennes et correspondent à deux « comportements ». Le test de Holm-Sidack a été utilisé car son caractère conservatif fait qu'il a moins tendance à trouver des différences significatives. Ceci peut être un avantage car les différences significatives avec ce test le seront

obligatoirement même si on utilisait un test différent. L'autre test utilisé est le test de Student-Newman-Keuls. Ce test est moins conservatif (il a plus tendance à trouver des différences significatives) mais a l'avantage de sa notoriété ce qui permet de tester des différences dans des conditions « similaires ».

Test sur les régressions

Il est possible d'effectuer des tests sur les coefficients des régressions linéaires (pente, ordonnée à l'origine) afin de mettre en évidence ou non des différences de comportement. Un seul facteur peut être testé à la fois. Il est donc possible de tester l'effet de l'essence (ou de la profondeur) sur la pente d'une droite de régression mais pas d'interaction. L'unique test de comparaison utilisé dans ce cas précis est le test de Tukey-HSD. Cette procédure n'est disponible que dans un seul des logiciels utilisés (Unistat).

Statistique exploratoire multidimensionnelle

Les méthodes factorielles sont particulièrement bien adaptées à l'exploration de grands tableaux de données individuelles mais elles ne suffisent pas toujours à fournir une vue satisfaisante de l'ensemble des données. Non seulement les visualisations ne véhiculent qu'une partie de l'information, mais elles sont parfois elles-mêmes trop complexes pour être interprétées facilement.

Dans ces circonstances, les techniques de classification peuvent compléter et nuancer les résultats des analyses factorielles. La complémentarité entre analyses factorielles et classification concerne la compréhension de la structure des données et celle des aides pratiques dans la phase d'interprétation des résultats.

Analyses factorielles

Les méthodes factorielles visent à synthétiser l'information contenue dans de grands tableaux de données sous une forme réduite, le plus souvent graphique. Il s'agit ainsi de méthodes descriptives dont la tâche consiste à opérer une réduction de

données multidimensionnelles ainsi que leur représentation dans un plan dit « factoriel » permettant la visualisation rapide des tendances habituellement « noyées » par la profusion de données.

Il existe deux grands types d'analyses factorielles : l'analyse factorielle exploratoire (utilisées la plupart du temps pour traiter des données d'observation) et l'analyse factorielle confirmatoire (utilisées la plupart du temps pour vérifier des données d'expérimentations). On distingue un grand nombre de méthodes d'analyses factorielles parmi lesquels le choix s'est porté sur l'analyse en composante principales pour son caractère descriptif, l'analyse factorielle discriminante dans une optique de classification avec la classification ascendante hiérarchique en complément

Analyse en Composante Principale (ACP)

L'ACP opère sur un tableau formé de variables quantitatives et vise à fournir un résumé interne de ce tableau. Le tableau de données à décrire au moyen de l'ACP doit être constitué pour les lignes des différents individus (échantillons) sur lesquels ont été mesurées les variables quantitatives (ici les analyses multi-élémentaires) disposées en colonnes. Ce tableau de données représente un « espace à p dimensions », p étant le nombre de variables quantitatives mesurées. Cet espace étant un objet purement mathématique dont la représentation est impossible, il est nécessaire d'utiliser un espace de dimension plus petit (en général deux, voire trois dimensions sont utilisés) permettant de « voir » les individus. Dans un souci d'interprétation simple, il est nécessaire que les variables soient dans les mêmes unités. De plus, et c'est actuellement la norme pour la plupart des logiciels statistiques, l'ACP s'effectue sur des tableaux de variables centrées (variable dont la moyenne est nulle) et réduites. Pour standardiser ces données, il suffit de retrancher à chaque variable sa moyenne et la diviser par l'écart-type. La plupart des logiciels effectuent cette transformation de variable automatiquement. De cette manière, quand une valeur propre est inférieure à l'unité, on peut considérer que le facteur associé a moins de pouvoir explicatif que n'importe laquelle des variables prise séparément.

Le mode opératoire de l'ACP consiste à former, à partir des variables de départ plus ou moins corrélées entre elles, des variables synthétiques composites, non

corrélées entre elles, c'est-à-dire indépendantes les unes des autres (qui sont géométriquement orthogonales). Ces nouvelles variables sont calculées aussi de manière à ce que la projection du nuage de points sur les axes définis par ces variables soit la plus adéquat possible et que les distances entre les individus projetés soient le mieux conservées.

L'ACP recherche la première combinaison linéaire des variables initiales pour laquelle la variance des individus est maximale. Cette combinaison linéaire, formant la première composante principale, est celle pour laquelle la projection des individus sur son axe déformera le moins possible le nuage des individus. Cet axe représente une certaine proportion (maximale) de la variation totale des individus. On recherche ensuite une seconde composante principale qui va représenter la part maximale de la variance non expliquée par la première composante. Cette seconde composante n'est pas corrélée avec la première. Le processus se poursuit jusqu'à représenter la totalité de la variation du nuage, ce qui est obtenu à la $p^{ième}$ et dernière composante principale, la part d'information expliquée par chacune d'elles devenant de plus en plus faible (rappel : p est le nombre de variables quantitatives initiales et représente aussi la variation totale du nuage des individus).

Les axes factoriels sont ainsi créés afin de maximiser la variation totale. Celle-ci comprend la variation entre les groupes (entre les différentes essences par exemple) ainsi que la variation dans les groupes (variabilité). Ces deux sources de variation ne sont pas distinguées dans le processus de l'ACP.

La totalité de la variance étant expliquée par le nombre de composantes correspondant au nombre de variables initiales utilisées (ici p), il convient de se limiter aux composantes les plus significatives. Il devient nécessaire d'utiliser un critère de classification entre les composantes significatives et celles dont la contribution à la description du nuage de points sont négligeables. Le critère le plus couramment utilisé est le « critère de Kaiser », dont la règle est de ne prendre en considération que les composantes dont les valeurs propres sont supérieures à l'unité. Un autre critère possible est celui de Cattell, pour lequel il ne faut prendre en considération que les composantes dont les valeurs propres appartiennent à la plus forte rupture de pente sur le graphique des « éboulis des valeurs propres » (les composantes sont classées en abscisses par leur numéro et les valeurs propres,

décroissantes en fonction du numéro, sont placées en ordonnées). D'autres critères sont possibles, tels que conserver le maximum de facteurs jusqu'à atteindre un pourcentage fixé de variance totale expliquée (ce qui peut accroitre considérablement le nombre de facteurs à garder), ou d'utiliser le critère de Joliffe, qui fixe la valeur propre minimum significative à 0.7. Le critère de Kaiser va être utilisé ici car d'un point de vue mathématique, une valeur propre inférieure à l'unité explique moins que la variation à expliquer.

Habituellement, la combinaison de facteurs d'extraction ne fourni pas des axes directement interprétables. Le principe de la rotation de facteurs permet d'obtenir des facteurs qui soient nommables et interprétables en terme de mécanismes à l'origine de la structuration des données observées. Les variables ayant initialement un poids fort sur un axe vont voir leur poids augmenter, de même les variables ayant initialement un faible poids sur les facteurs vont voir leur poids diminuer. Au final, chaque variable sera associée avec le nombre minimum de facteur. Cette opération ne modifie pas le nombre de facteurs (composantes) significatifs initialement trouvé mais remodifie la valeur des contributions des valeurs propres à la variance expliquée de manière à ce que la variance cumulée expliquée par les facteurs retenus ne soit pas modifiée par la rotation (pas de perte d'information). Les rotations les plus courantes sont :

- Méthode Varimax, qui est une rotation orthogonale qui minimise le nombre de variables qui ont de fortes contributions sur chaque facteur. Cette méthode permet d'interpréter plus facilement les facteurs.
- Méthode Quartimax, qui est une rotation qui minimise le nombre de facteurs nécessaires pour expliquer chaque variable. Cette méthode permet de simplifier l'interprétation des variables observées.
- Méthode Equamax (ou Equimax), qui est une combinaison des méthodes Varimax et Quartimax.
- Méthodes obliques (Promax, Oblimin) qui sont des rotations obliques, ce qui autorise les facteurs obtenus à être corrélés

Quelques tests complémentaires : Il est possible de contrôler *a posteriori* la pertinence de l'utilisation de l'ACP sur le tableau de données

- **Le test de Kaiser-Mayer-Olkin (KMO)** mesure l'adéquation de l'échantillonnage avec l'analyse multivariée. Ce test indique la proportion de la variance dans les variables, qui peut être causée par des facteurs sous-jacents. Des valeurs fortes (proche de 1) indiquent que l'analyse factorielle peut être utile (et instructive) pour les données utilisées alors que des valeurs inférieures à 0.5 signifient que l'analyse factorielle est inadéquate pour ce jeu de données. La valeur du test KMO est la résultante de la somme des mêmes tests appliqués sur chacune des variables utilisées. Si la valeur finale du test n'est pas satisfaisante, il est alors possible d'exclure les variables dont les indices sont les plus faibles jusqu'à ce que la valeur totale dépasse le seuil fixé.
- **Le test de sphéricité de Bartlett** teste l'hypothèse que la matrice de corrélation est une matrice identité, ce qui indiquerait que les variables ne sont pas reliées entre elles et donc inutilisables dans la détection de structures. Des valeurs inférieures à 0.05 du niveau de significativité indiquent que l'analyse factorielle peut être utile avec les données présentées.

Analyses de classification : l'analyse factorielle discriminante (AFD)

L'analyse factorielle discriminante présente deux grands objectifs :

1. un objectif descriptif (explicatif) en recherchant parmi toutes les analyses en composantes principales possibles sur les variables celle dont les représentations graphiques des individus discriminent « au mieux » les différents traitements à observer. Dans notre cas, le traitement à observer est le peuplement et les variables sources sont obtenues par l'analyse chimique des échantillons de ce peuplement (solide, solution). Cette méthode projette les individus (les

différentes compositions chimiques) dans une direction permettant de mettre en évidence les groupes. La variance inter-classe (entre les traitements) est favorisée au détriment de la variance intra-classe (variabilité spatiale et/ou temporelle) considérée comme du bruit ;

2. un objectif décisionnel en donnant une règle d'affectation à un groupe (ici le peuplement par exemple) pour un nouvel individu pour lequel on ne connaît que les variables quantitatives ou prédicteurs (ici les données d'analyse chimique). Il s'agit ainsi d'une décision de classement d'individus dans des groupes prédéfinis. On peut calculer ainsi un pourcentage de « bon » classement des essences.

L'AFD recherche des nouvelles « variables », discriminantes, aux moyens des combinaisons linéaires des prédicteurs afin de séparer le mieux possible en projection les différents groupes (on les appelle aussi fonctions discriminantes). La variation totale de ces nouvelles variables (ou fonctions) est égale à la somme des variations à l'intérieur des groupes (appelée aussi variation intra et notée W pour « Within ») et des variations entre les groupes (appelée aussi variation inter et notée B pour « Between »). L'objectif est ainsi de maximiser la variation inter-groupe (les centres de gravité des groupes doivent être le plus espacé possible), tout en minimisant la variation intra (c'est-à-dire une dispersion minimum autour du centre de gravité).

Les fonctions discriminantes sont ordonnées selon leur pouvoir discriminant décroissant, non corrélées entre elles et engendrent des axes factoriels structurant le nuage de points. Le nombre de fonctions discriminantes est lié au nombre de groupes présents dans la variable discriminatoire (ici l'essence). Ainsi pour 3 essences, on obtient 2 fonctions discriminatoires.

Cette méthode présente quelques points communs avec les méthodes citées auparavant (ACP, régression linéaires multiple, ANOVA) :

- dans l'ACP comme dans l'AFD, le principe est la recherche d'axes factoriels qui sont des combinaisons linéaires des variables quantitatives (les données d'analyses chimiques par exemple) non corrélés entre eux et

de pouvoir décroissant (explication de variance, discrimination), à la différence cependant que pour l'AFD, la représentation des axes factoriels vise à maximiser la discrimination entre les groupes (il s'agit d'un résumé « orienté » du tableau de donné alors que l'ACP en fournit un résumé « neutre »). D'une certaine manière l'AFD est une ACP particulière avec une métrique spéciale dite métrique de Mahalanobis.

– l'AFD vise à prédire une variable à partir de variables quantitatives comme dans la régression linéaire multiple (RLM) à ceci près que dans le cas de la RLM la variable à prédire est quantitative (alors qu'elle est qualitative dans l'AFD).

– Le fait de relier des variables qualitatives avec des variables quantitatives ressemble à l'ANOVA à ceci près qu'en AFD la variable qualitative est unique (rappel : c'est la variable à prédire) alors qu'en ANOVA c'est strictement l'inverse. L'AFD peut ainsi être vue comme une généralisation multidimensionnelle de l'analyse de variance.

On peut résumer le principe comme ceci :

Facteur qualitatif (essence) = α Var1 + β Var2 + γ Var3 + ... + ε

avec Var1, Var2, Var3 correspondant à des variables quantitatives (numériques)

<u>Note</u> : en AFD (comme en RLM), il n'est pas recommandé de garder trop de variables explicatives et particulièrement des variables ne contribuant pas à la discrimination ainsi que des variables redondantes. Ceci peut conduire à des coefficients des fonctions discriminantes difficiles à interpréter. Une méthode de sélection des variables explicatives est explicitée ci-après.

Quelques indicateurs à considérer dans une AFD :

- **Lambda de Wilks** : il s'agit d'une analyse de variance « multivariée ». En effet, cette méthode teste l'égalité des moyennes des groupes pour les variables des fonctions discriminantes. La valeur du lambda évolue de 0

à 1, plus la valeur est proche du 0, plus la variable de regroupement que l'on veut tester (ici l'essence) est discriminatoire. On calcule à partir de ce lambda un F approché dont l'interprétation est la même que le F classique.

- **Matrice de classification et classification « JackKnife »** : il s'agit d'une comparaison entre le pourcentage total de « bonne » classification selon 2 méthodes : la matrice de classification (standard) et la matrice de classification « JackKnife ». Dans la méthode standard les données ayant servi à tester le pourcentage total de « bonne » classification sont les mêmes que celles ayant permis l'élaboration des règles de classification, ce qui peut surestimer la possibilité de classification. La matrice de classification « JackKnife » doit permettre de remédier à ce problème. Les fonctions permettant de classer des données sont élaborées sans prendre en compte les données à classer c'est-à-dire on exclut les données à classer de l'analyse. On parle aussi de validation croisée. Le pourcentage de classification obtenu ainsi est généralement inférieur (plus rarement égal) à la matrice de classification. Si le pourcentage de « bonne » classification par la méthode « JackKnife » est considérablement inférieur au pourcentage selon la méthode standard, il est alors fort probable que le nombre d'estimateurs utilisés (les variables) est trop important et que des estimateurs sont inutiles (et inadéquat). Une procédure par étape (« stepwise ») est alors nécessaire afin d'affiner la discrimination.

- La **procédure par étape** permet d'enlever ou de rajouter des prédicteurs (nos variables) à la procédure afin d'améliorer la discrimination. On constate en général une augmentation de la valeur du F approché et un rapprochement des pourcentages de bon classement selon les 2 méthodes de calcul. On peut procéder vers l'avant en entrant les variables au fur et à mesure selon leur influence ou vers l'arrières en enlevant les variables les moins pertinentes à chaque étape. Dans le traitement des données, on

a décidé de procéder vers l'arrière (« backward »). Lors du calcul de l'AFD l'influence de chaque variable est estimée par un test F. On obtient alors un classement des variables les plus pertinentes aux moins pertinentes. A chaque étape on élimine la variable la moins pertinente du calcul et on recommence l'AFD (avec nouveau calcul des valeurs F des variables qui peuvent changer ainsi d'une étape à une autre) jusqu'à ce que les variables restantes aient une valeur F supérieure ou égale à un seuil fixé (on a considéré le seuil par défaut du logiciel fixé à F = 3.9).

Conclusions

Plusieurs méthodes d'analyse statistique vont être employées sur les données brutes (i.e. les concentrations en éléments dans les solutions, dans les extraits de sol, …) ainsi que sur certaines données issues de la modélisation de la spéciation (modèle WHAM). Des précautions vont être prises vis-à-vis du respect des postulats d'application des différentes méthodes.

D'autres méthodes ont été employées pour information mais n'ont pas été citées ici, par exemple le « scoring » ou comment retrouver l'essence à partir des valeurs de concentrations de quelques éléments chimiques (méthode initialement utilisée dans les milieux financiers). Il s'agit d'une méthode de discrimination plus anecdotique que réellement utile dans l'étude de l'effet de l'essence. La classification ascendante hiérarchique (« tree clustering ») a été testée aussi afin de voir si des variables (les concentrations totales en certains éléments) ont un comportement similaire et peuvent être regroupées entres elles (dans des « clusters ») et quelle est la distance entre les différents groupes ainsi établis. L'intérêt était de voir si les clusters sont identiques d'essence à essence ou s'ils diffèrent. Cette méthode initialement appliquée en phylogénie a montré des résultats préliminaires sur les solutions de centrifugation intéressants mais redondants vis-à-vis d'autres méthodes (résultats non présentés).

L'ensemble des possibilités des méthodes statistiques est représenté sur la figure suivante.

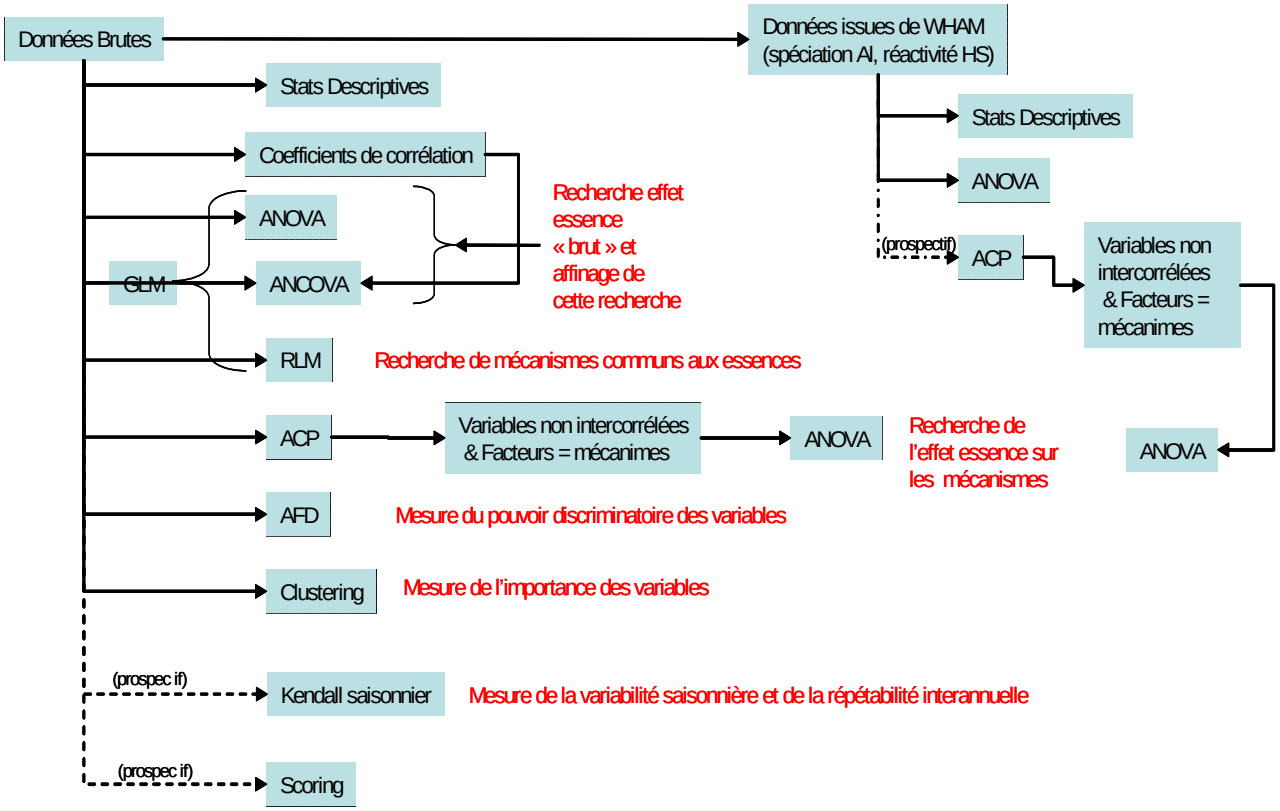


Figure II-10 : Analyses statistiques possibles sur le jeu de données obtenues (certaines analyses seulement seront présentées ici)

Chapitre III. Une approche générale de l'effet de l'essence

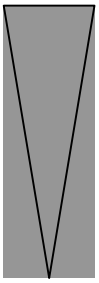
Avant propos :

Dans ce chapitre, des observations concernant toutes les essences du site ont été réalisées afin de mettre en évidence le spectre total des différences induites par les essences sur cet indicateur sensible qu'est la solution du sol. Cette première approche nous permet de situer avec précision les essences étudiées plus en détail par la suite.

L'objectif de ce chapitre est de faire dans un premier temps un plan large puis de restreindre cette vue générale sur certains aspects, les solutions de sol en particulier. Cette approche globale a permis de sélectionner trois essences qui seront étudiées en détail par la suite compte tenu des résultats obtenus dans ce chapitre mais aussi des contraintes analytiques (extraction de solutions fortement liées, spéciation chimique du carbone et de l'aluminium dans les différentes phases de la solution du sol).

- Dans une première partie, on va ainsi regarder les tendances générales entre les différents compartiments et ce, au moyen des concentrations moyennes pour chaque élément. La plupart des tests statistiques évoqués dans le chapitre « matériel et méthodes » ne seront pas appliqués ici. Pour davantage de précision sur les valeurs des concentrations pour les pluviolessivats et écoulements de troncs des trois essences étudiées par la suite se référer à l'annexe C.
- Dans la deuxième partie, on réduira le champ d'observation en regardant toutes les essences mais en se limitant aux solutions de sol. On va s'intéresser de manière globale aux solutions de sol en testant leur pouvoir de discrimination vis-à-vis des essences par Analyse Factorielle Discriminante (A.F.D.) (test multivarié de l'effet de l'essence).

L'approche employée peut être résumée dans le schéma ci-dessous :

Paragraphe	Essences étudiées	Matériel étudié	Echelle d'observation
Chapitre III-Ière partie	Toutes les essences	Toutes les solutions	
Chapitre III-IIème partie	Toutes les essences	Solutions de sol (s.l.)	
Chapitre IV à VIII	3 essences choisies	Solutions de sol + distinction selon le potentiel matriciel	

Synthèse : L'objet de ce chapitre est ainsi de produire un premier « effet de zoom » avec un plan large dans ce chapitre (nombreuses essences, nombreuses solutions mais statistiques allégées) et un plan plus resserré dans les chapitres suivants (que trois essences, que les solutions de sol mais des solutions de sol supplémentaires, des données de spéciation et des statistiques plus complètes).

I. Tendances générales entre les essences dans les différents compartiments

Dans cette partie volontairement généraliste nous nous intéresserons aux différentes tendances observables et ce pour toutes les essences et toutes les solutions disponibles. Remarque : Il s'agit avant tout une approche généraliste dans les observations, l'idée est de décrire dans les différents « compartiments liquides » retenus, les différences les plus visibles attribuables aux essences implantées dans ce site expérimental. De ces observations il se dégage seulement des tendances générales (augmentation, diminution, invariance) vues sur des éléments pris sans considération de leurs propres interactions entre eux (spéciation, mécanismes réactionnels) et sans recours à l'ANOVA. L'erreur standard de la moyenne, représentant la précision accordée à cette moyenne (Webster, 2001), a été utilisée pour les représentations.

Parmi les différentes méthodes connues pour collecter des solutions sur un site expérimental, nous avons réduit le traitement aux solutions collectées ayant le plus de répétitions inter-essence. Les solutions de plaques lysimétriques (lysimètres sans

tension) n'ont ainsi pas été retenues car elles n'ont pour l'instant et du fait de la petite taille des placettes, pas été installées dans d'autres peuplements que la « forêt native ». Il en va de même pour les solutions issues des lysimètres sous tension (dénommés « bougies » dans les graphiques) placées à 120 cm de profondeur car seule la forêt native est équipée de la sorte. De plus, du fait de certains problèmes techniques liés à l'installation des micro-lysimètres sous tension (dénommées « microbougies ») ces solutions n'ont pas été retenues dans cette étude. Les solutions retenues sont :

- Les pluies hors couvert (dénommées « pluvio » dans les graphiques). Ces solutions sont collectées sur deux sites appelés « Antenne » et « Etang » permettant de distinguer leur localisation sur le site expérimental.
- Les pluies sous couvert forestier (dénommées « pluviolessivats » dans les graphiques). Ces solutions sont collectées dans des gouttières placées à l'intérieur des placettes.
- Les écoulements de troncs (dénommées simplement « troncs » dans les graphiques). Ces solutions sont collectées par des gouttières accolées à l'écorce du tronc et permettent de collecter les solutions coulant le long de celui-ci.
- Les solutions issues des litières (dénommées « litières » dans les graphiques). Ces solutions sont collectées par des lysimètres sans tension (plaques lysimétriques) placées juste sous la litière et permettent de collecter les solutions s'écoulant de celle-ci.
- Les solutions du sol collectées au moyen de lysimètres sous tension (dénommés « bougies » dans les graphiques). Ces solutions sont collectées à trois profondeurs données 15, 30 et 60 cm de profondeur).

Il est à noter qu'il existe des liens entre ces différents « compartiments », à savoir que les pluies atteignent les horizons holorganiques (litières) en rencontrant pour leur plus grande part le couvert végétal (devenant de fait des pluviolessivats). Ainsi, dans les solutions arrivant au « système litière » une partie contient déjà une chimie qui lui est propre qui est en général une solution très diluée (pluie) tandis

qu'une autre partie contient la résultante d'une interaction entre la première et le couvert végétal et qui est en général plus concentrée en certains éléments que la précédente (les pluviolessivats). Il semble peu probable que les écoulements de troncs contribuent fortement à la chimie des solutions arrivant aux litières, en effet ces solutions suivant un chemin préférentiel le long du tronc, elles ont la possibilité de s'infiltrer directement dans le sol le long des « drains » que représentent les grosses racines et peuvent ainsi passer directement dans le « compartiment » suivant que sont les solutions de sol.

Voici donc quelques observations générales mono-élémentaires sur les différences constatées entre les essences présentes sur le site :

Valeurs moyennes des pH

On remarque tout d'abord une certaine disparité dans les pluies en fonction du lieu de prélèvement, avec une acidité supérieure dans les pluies collectées sur le site de l'antenne (pH~4.55 pour pH~5 au site de l'étang). Les pluviolessivats exhibent très peu d'acidité et ce quelle que soit l'essence (~4 µeq/L soit pH~5.4). On peut noter une discrimination dans les écoulements de tronc avec un groupe (chêne, épicéa fertilisé, hêtre et sapin Nordman) présentant une acidité très faible (≤ 4µeq/L) et un groupe avec une acidité légèrement plus élevée (12 à 15 µeq/L soit un pH de 4.8-4.9) composé des Douglas (fertilisé ou non), de l'épicéa non fertilisé et du pin Laricio. Dans les solutions de litière, une différentiation supplémentaire est observée avec les peuplements fertilisés présentant des valeurs faibles (8 à 12 µeq/L soit pH 4.9 à 5.1) ; un groupe présentant des valeurs intermédiaires (22 à 34 µeq/L soit un pH oscillant entre 4.5 et 4.6) composé du Douglas non fertilisé, du chêne, du hêtre et de l'épicéa non fertilisé ; puis un groupe avec des acidités plus élevées avec 50, 64 et 76 µeq/L (pH=4.3, 4.2 et 4.1 respectivement) composé respectivement du sapin Nordman, du pin Laricio et du TSF.

Au passage dans le sol, on observe pour la plupart des essences une chute de l'acidité à l'exception des peuplements de Douglas qui voient leur acidité rester stable (Douglas non fertilisé), voire augmenter légèrement (Douglas fertilisé). On remarque

un groupe d'essences pour lesquels l'acidité reste basse et constante avec la profondeur (épicéa fertilisé, hêtre et TSF). Les autres essences présentent une acidité supérieure allant de 16 à 24 µeq/L (pH 4.6 à 4.8) et voient leur acidité diminuer avec la profondeur.

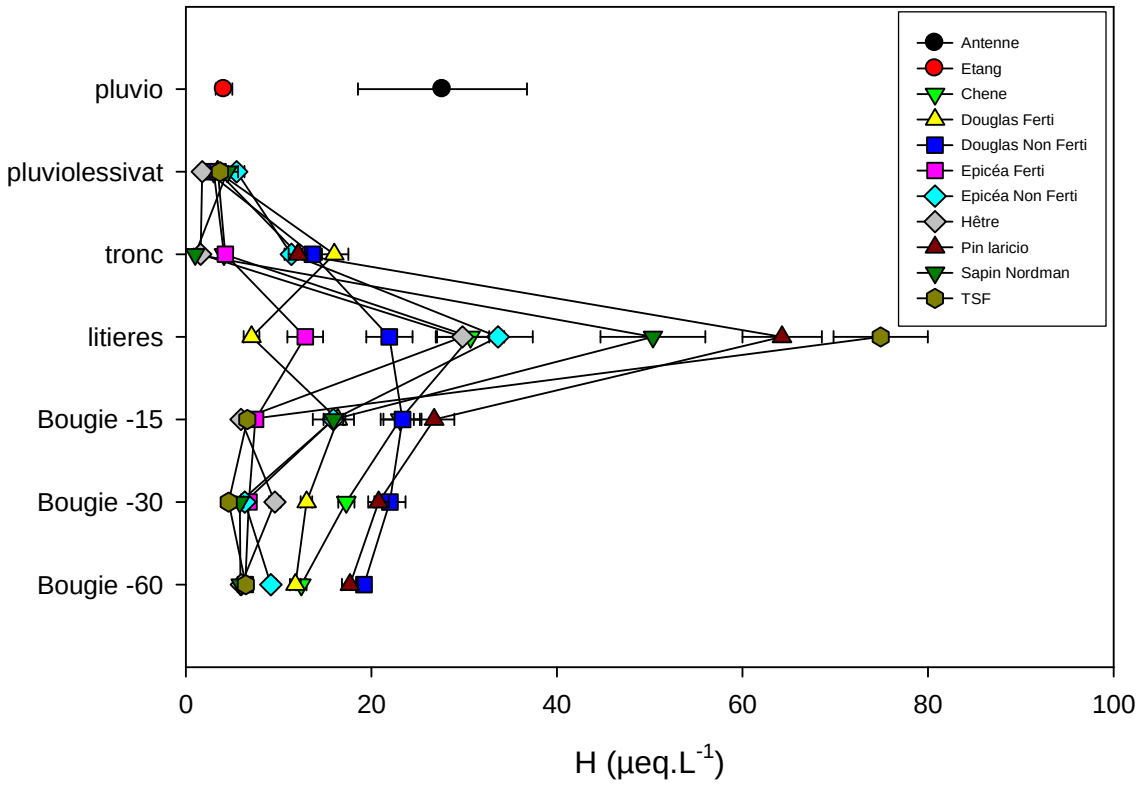


Figure III-1: Moyennes des concentrations (µeq.L^{-1}) en proton observées dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en nitrates

On observe une différence assez marquée entre les deux sites de prélèvement de pluies hors couvert végétal. Les pluies collectées sur le site de l'antenne sont plus concentrées en nitrates que les pluies collectées au niveau de l'étang. Pour ce qui est des solutions collectées dans les placettes d'études, différents comportements sont mis à jour :

Dans les pluviolessivats, on peut noter un groupe d'essences composé du chêne, du hêtre et du sapin Nordman dont les concentrations sont assez faibles (~2-3 mg/L). Le TSF ainsi que les épicéas (fertilisé ou non) présentent des valeurs supérieures autour de 5 mg/L alors que les Douglas (fertilisé ou non) présentent des valeurs encore supérieures (autour de 10 mg/L). Dans les écoulements de tronc, les distinctions opérées précédemment sont toujours valides à l'exception des valeurs absolues des moyennes. Les essences ayant des valeurs basses dans les pluviolessivats exhibent des valeurs similaires dans les écoulements de tronc. Par contre les Douglas (fertilisé ou non) ainsi que les épicéas (fertilisé ou non) voient leurs concentrations moyennes augmenter (respectivement 17 et 13 mg/L environ). On peut remarquer que dans les solutions de litière, il existe une certaine tendance à l'homogénéisation avec des valeurs moyennes se situant dans une gamme de 6 à 14 mg/L. Cette tendance vers cette gamme représente soit une diminution (Douglas fertilisé ou non, épicéa fertilisé ou non), soit une augmentation (chêne, hêtre) vis-à-vis des valeurs moyennes observées dans les « compartiments » aériens. Cette tendance ne s'applique cependant pas pour le sapin de Nordman et le TSF qui exhibent des valeurs moyennes plutôt basses (de l'ordre de 2 mg/L).

Au passage dans le sol, deux tendances sont notables. Un groupe d'essence voit ses concentrations diminuer légèrement (sapin Nordman, TSF) ou plus fortement (hêtre, Douglas fertilisé, épicéa fertilisé et non fertilisé) dès -15cm et voient leur concentrations évoluer faiblement avec la profondeur. L'autre groupe (Douglas non fertilisé, chêne, pin Laricio) voit ses concentrations augmenter dès -15cm, cette augmentation peut soit se poursuivre avec la profondeur, soit s'annuler dès -30cm (pin Laricio), soit à -60cm.

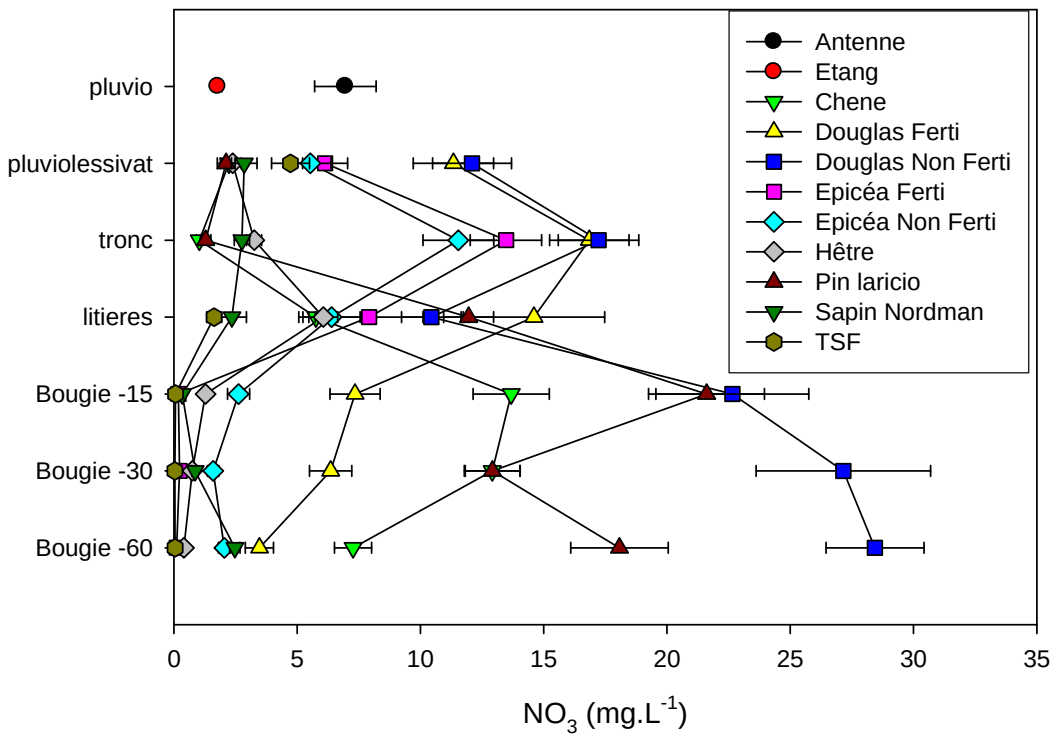


Figure III-2: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en nitrates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en'ammonium NH_4^+

On peut remarquer une disparité de concentration dans les pluies en fonction de leur lieu de prélèvement avec des pluies plus concentrées collectées au niveau de l'antenne. Les pluviolessivats et les écoulements de tronc ont des concentrations similaires aux pluies collectées au niveau de l'étang et ce pour toutes les essences à l'exception du Douglas qui présente des valeurs plus élevées dans ces deux « compartiments » et de l'épicéa dans les écoulements de tronc. Dans les solutions de litière, les moyennes ont tendance à s'homogénéiser à l'exception de celles collectées sous le Sapin Nordman et le TSF qui présentent des valeurs plus basses que les autres essences. Au passage dans le sol, les différences s'estompent avec des valeurs très faibles et présentent peu de variations avec la profondeur.

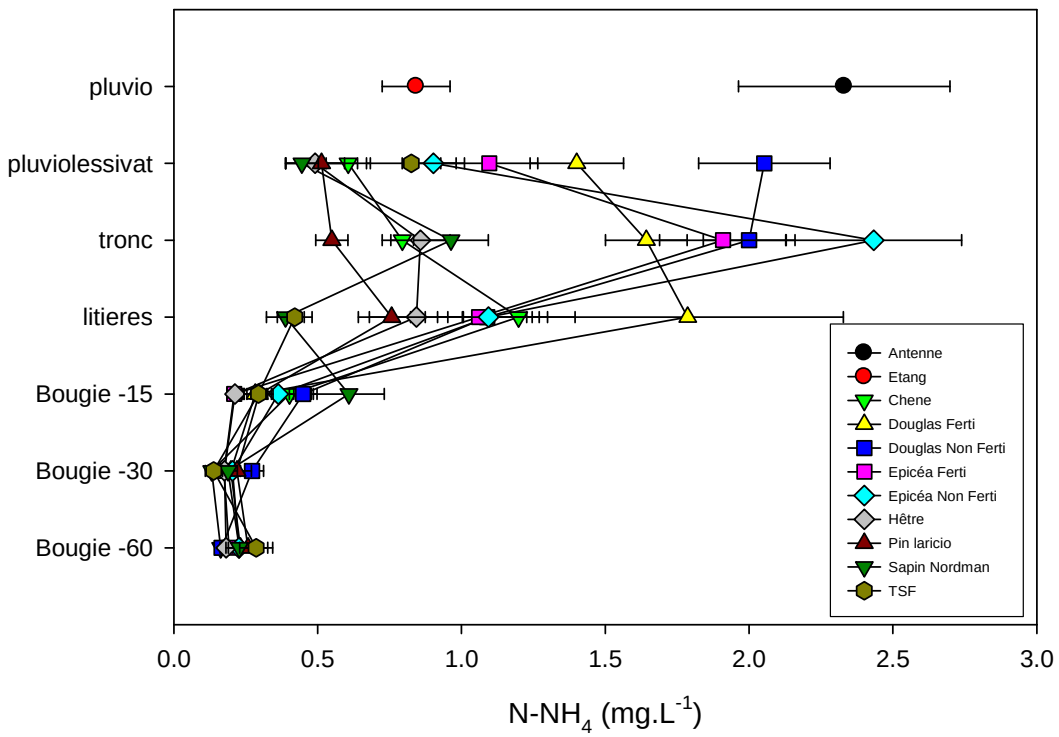


Figure III-3 : Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en N-ammonium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeur moyennes en phosphates

On peut noter une disparité des concentrations moyennes des eaux de pluie en fonction de leur lieu de prélèvement. Les pluies collectées au niveau de l'antenne présentent des valeurs supérieures à celles collectées sur le site de l'étang. Les pluviolessivats sont assez peu concentrés avec des valeurs autour du zéro analytique, à l'exception du chêne qui présente des valeurs légèrement supérieures. Dans les écoulements de tronc, on peut noter que seuls les épicéas (fertilisés ou non) ainsi que le sapin de Nordman présentent des moyennes s'écartant du zéro analytique. Dans les solutions issues de la litière, on remarque que seuls le TSF et le pin Laricio présentent des valeurs approchant le zéro analytique, les autres essences ont des concentrations avoisinant 0.3 mg/L à l'exception toutefois des peuplements fertilisés dont les valeurs moyennes oscillent autour de 1 mg/L. Au passage dans le sol, toutes les concentrations chutent et stagnent autour du zéro analytique et ce quelle que soit la profondeur considérée.

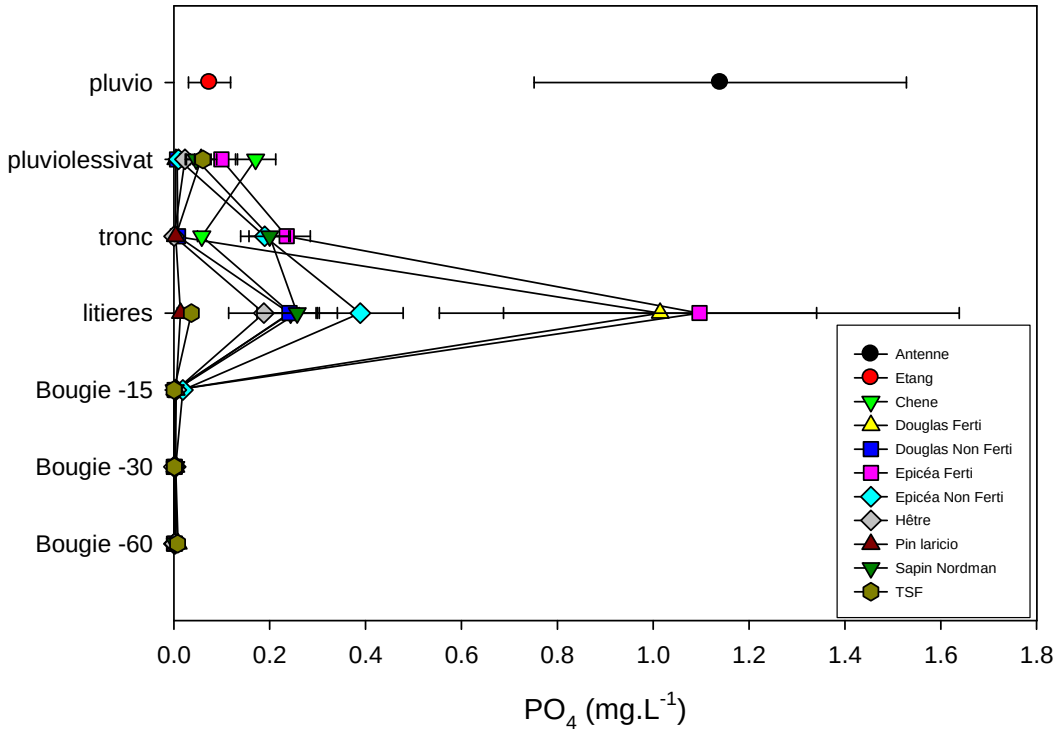


Figure III-4 : Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en phosphates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en sulfates

On peut noter tout d'abord une différence dans les pluies hors couvert en fonction du lieu de prélèvement avec des solutions plus concentrées au site de l'antenne (de l'ordre de 4 mg/L). Les pluviolessivats montrent une certaine discrimination entre essences avec le groupe chêne, hêtre, pin Laricio et sapin Nordman présentant des valeurs homogènes entre eux et globalement du même ordre de grandeur que les pluies hors couvert collectées à l'étang (2 mg/L). On peut noter que sous le TSF, les solutions sont légèrement plus concentrées. On peut noter une absence totale d'effet de la fertilisation dans l'épicéa et le Douglas. Ce dernier présentant les valeurs les plus élevées (de l'ordre de 5 mg/L). Au niveau des écoulements de tronc, le groupe d'essences présentant des valeurs faibles précédemment cité (hêtre, chêne, pin Laricio, sapin Nordman) ne voit pas ses

concentrations évoluer à l'exception du sapin Nordman dont les concentrations augmentent (environ 4 mg/L). Les peuplements d'épicéas et de Douglas, qu'ils soient fertilisés ou non, présentent des valeurs plus élevées (de l'ordre de 6 mg/L). Dans les solutions de litière, les tendances s'homogénéisent avec des valeurs aux alentours de 2 mg/L, à l'exception du Douglas fertilisé qui présente des valeurs encore élevées. Au passage dans le sol, différentes tendances se dessinent ; chêne, hêtre, épicéa fertilisé et Douglas fertilisé voient leurs concentrations augmenter avec la profondeur. Les deux peuplements non fertilisés (épicéa et Douglas) exhibent des concentrations diminuant avec la profondeur. Les valeurs des concentrations sous pin Laricio restent à peu près stables avec la profondeur. Ces croisements de tendances modifient à chaque profondeur les groupes d'essences présentant les valeurs les plus élevées.

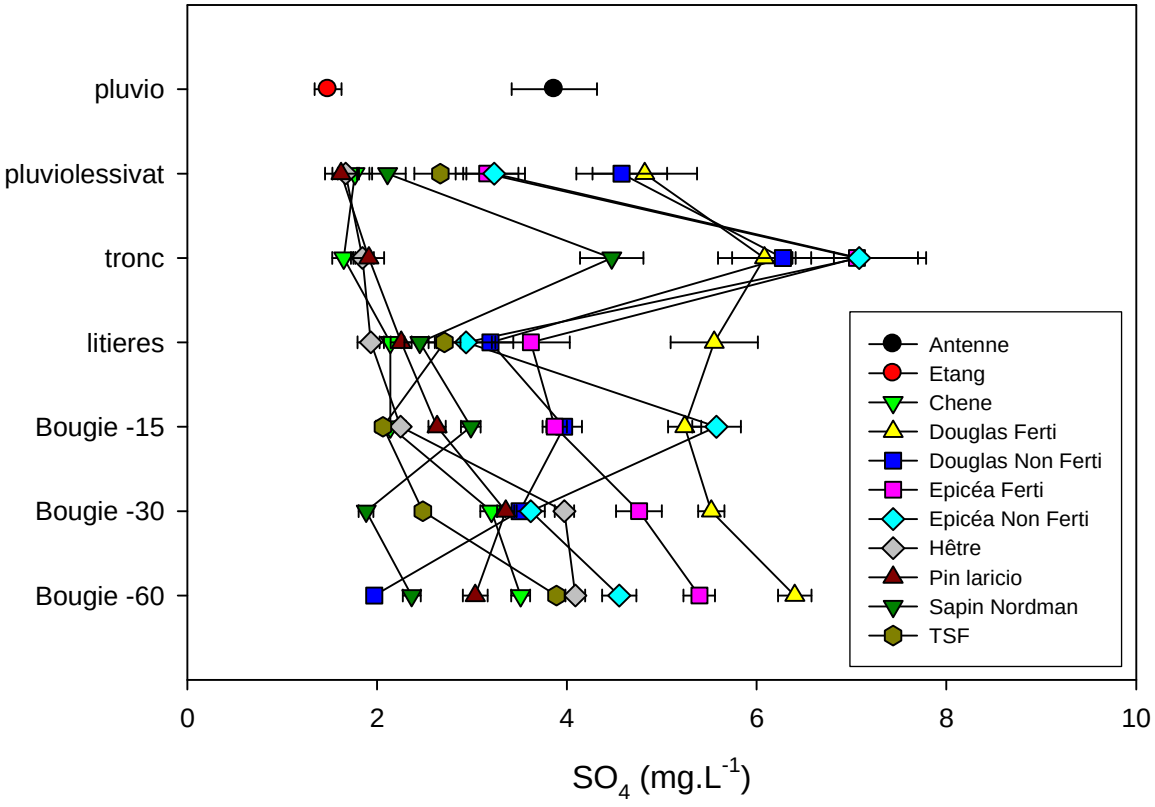


Figure III-5: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en sulfates dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard..

Valeurs moyennes en potassium

On observe quelques traces dans les pluies collectées à l'antenne. Dans les pluviolessivats, les concentrations sont homogènes autour de 2 mg/L à l'exception du TSF qui présente des concentrations plus élevées. Les solutions collectées aux écoulements de tronc sont plus concentrées en potassium que les pluviolessivats. On remarque des différences entre essences avec le hêtre dont les concentrations sont du même ordre de grandeur que celles collectées dans les pluviolessivats. Le chêne, le Douglas (fertilisé ou non) ainsi que le pin Laricio présentent des concentrations moyennes similaires autour de 4 mg/L, tandis que l'épicéa (fertilisé ou non) et le sapin Nordman présentent des concentrations encore supérieures (respectivement ~6 et ~10 mg/L). Les disparités observées précédemment tendent à s'amenuiser dans les solutions de litière avec des concentrations aux alentours de 3 mg/L à l'exception du pin Laricio (~5 mg/L).

Au passage dans le sol, les concentrations diminuent et restent stables avec la profondeur. On peut remarquer que la plupart des essences présentent des concentrations très basses à l'exception du Douglas non fertilisé et de l'épicéa non fertilisé (à partir de -30cm) ; ces deux essences présentent des concentrations moyennes de l'ordre de 1 mg/L.

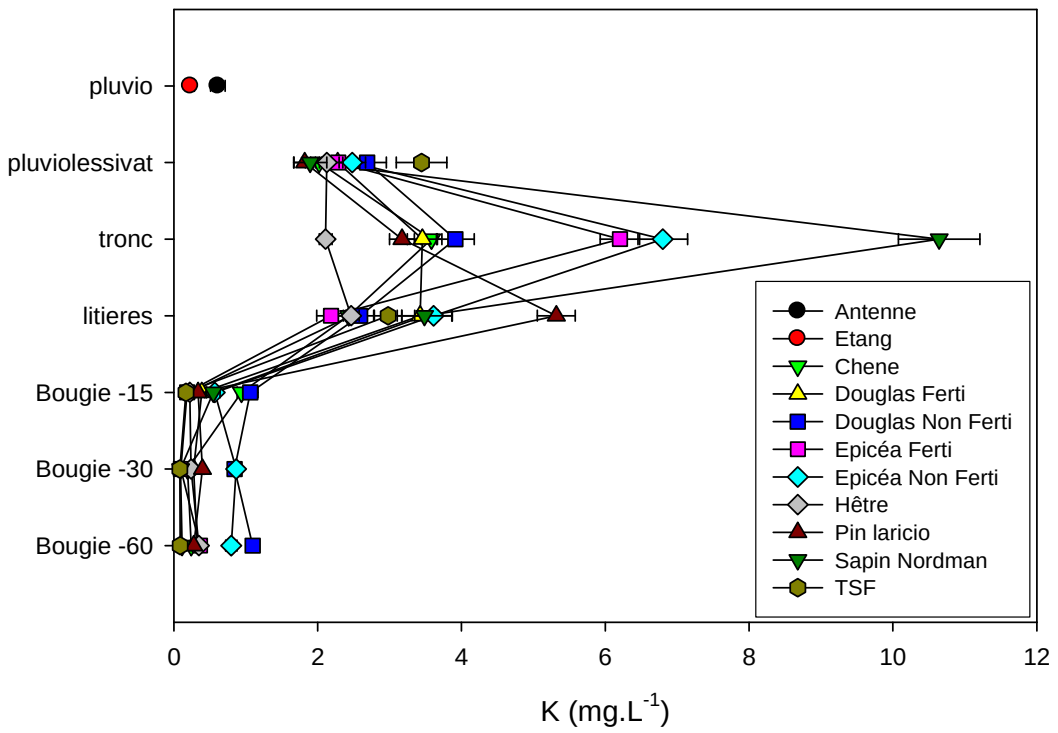


Figure III-6: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en potassium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard..

Valeurs moyennes en aluminium

Les concentrations observées sont quasiment nulles pour tous les « compartiments » aériens (pluies, pluviolessivats, écoulements de tronc). Les solutions en sortie de litière présentent des concentrations s'échelonnant entre 0.5 et 1 mg/L avec les solutions les plus concentrées observées sous litière de chêne et de pin Laricio.

Au passage dans le sol, les concentrations augmentent sauf pour le TSF, le hêtre et l'épicéa fertilisé. Pour ces essences les concentrations sont mêmes assez stables aux différents niveaux du sol. On observe aussi une diminution des concentrations avec la profondeur pour le Douglas fertilisé et le chêne. Le Douglas non fertilisé présente des valeurs augmentant fortement dès -15cm pour rester stable avec la profondeur. La même augmentation est observée chez le pin Laricio, par contre une diminution à -30cm suivie par une nouvelle augmentation des concentrations à -60cm sont notables. Le sapin de Nordman et l'épicéa présentent des comportements similaires avec une

légère augmentation des concentrations lors du passage dans le sol, les concentrations chutent à -30cm et deviennent similaires à celles observées sous le TSF, le hêtre et l'épicéa fertilisé.

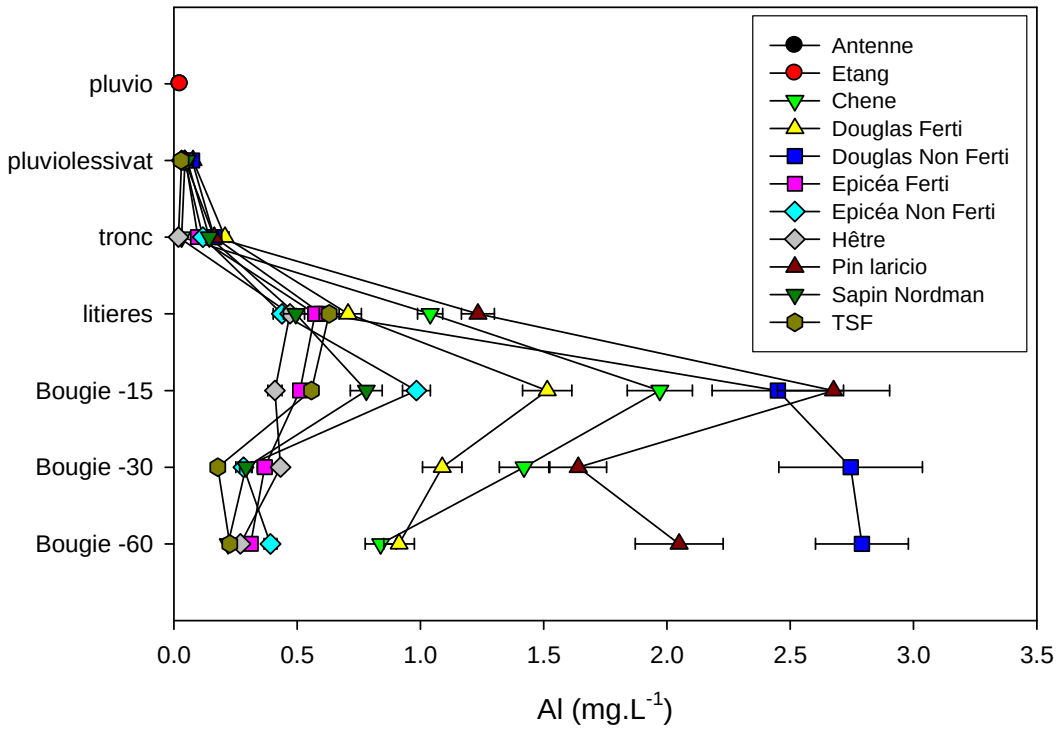


Figure III-7: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en aluminium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en calcium

On peut constater tout d'abord la présence de Ca dans les eaux de pluie, et ce sur les deux sites considérés. Les pluviolessivats exhibent globalement les mêmes concentrations que les eaux de pluie à l'exception des pluviolessivats des peuplements de Douglas et d'épicéa. Les peuplements fertilisés ayant d'ailleurs les concentrations les plus élevées (~2 mg/L). Dans les écoulements de tronc, une discrimination plus importante se dessine avec des essences pour lesquelles les valeurs restent faibles (chêne, sapin Nordman et pin Laricio) à très faibles (hêtre). Les peuplements de Douglas et d'épicéa présentent eux des valeurs plus élevées que dans les pluviolessivats (~4 à 6 mg/L) avec des valeurs toujours supérieures dans les

peuplements fertilisés par rapport à leurs homologues non fertilisés. Dans les solutions issues de la litière, les écarts entre les différentes essences s'amenuisent autour d'une gamme de 1 à 3 mg/L dans laquelle les solutions issues des peuplements de chêne, Douglas non fertilisé et pin Laricio sont les plus élevées devant l'épicéa puis le hêtre, sapin Nordman et la forêt native (TSF). Ces tendances ne sont valables que pour les peuplements non fertilisés car les peuplements fertilisés présentent des valeurs encore plus élevées que dans les pluviolessivats et les écoulements de tronc avec des valeurs s'échelonnant de 5 à 6 mg/L. Au passage dans le sol, les concentrations diminuent fortement ainsi que les discriminations observées précédemment, phénomène qui est d'ailleurs accentué avec la profondeur. Ainsi le groupe formé par le Douglas (fertilisé ou non) et le chêne qui sont plus concentrés que les autres à -15cm ne deviennent plus différents à -60cm.

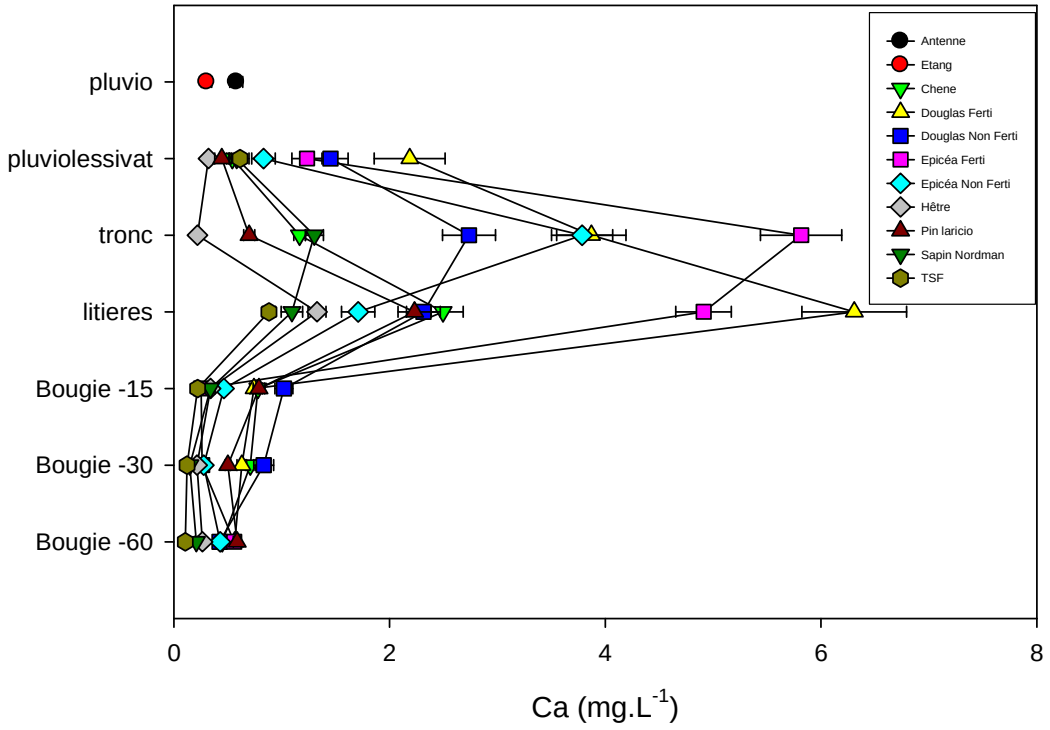


Figure III-8: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en calcium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard..

Valeurs moyennes en silice

On peut constater la quasi absence de traces de silice dans les pluies, pluviolessivats et écoulements de tronc ce qui peut laisser penser à l'absence d'un effet filtre des peuplements vis-à-vis de poussières sahariennes. Une distinction entre essences est notable dans les solutions de litière avec le groupe hêtre, épicéa non fertilisé, pin Laricio et sapin Nordman présentant des valeurs autour de 0.8 mg/L, le groupe chêne et Douglas non fertilisé ainsi que le TSF présentent des concentrations supérieures au groupe précédent avec des valeurs s'échelonnant de 1.2 à 1.5 mg/L. On peut noter que les peuplements fertilisés présentent, eux, des valeurs encore supérieures, autour de 2 mg/L. Au passage dans le sol, les solutions s'enrichissent toutes à l'exception de l'épicéa fertilisé. Cet enrichissement est différent selon les espèces ; on peut noter la présence d'un groupe composé du hêtre et de l'épicéa fertilisé assez bas, puis le TSF présente des valeurs supérieures. Le groupe chêne, épicéa non fertilisé et pin Laricio exhibe des valeurs moyennes avoisinant les 3 mg/L, viennent ensuite les peuplements de Douglas (fertilisé ou non) aux alentours de 4 mg/L. Le plus fort enrichissement est observé pour le sapin Nordman avec des valeurs de l'ordre de 5 mg/L. On peut noter un effet de la profondeur tendant à diminuer et à homogénéiser les moyennes de toutes les essences autour de 2 mg/L (à ± 0.5 mg/L) à -60cm.

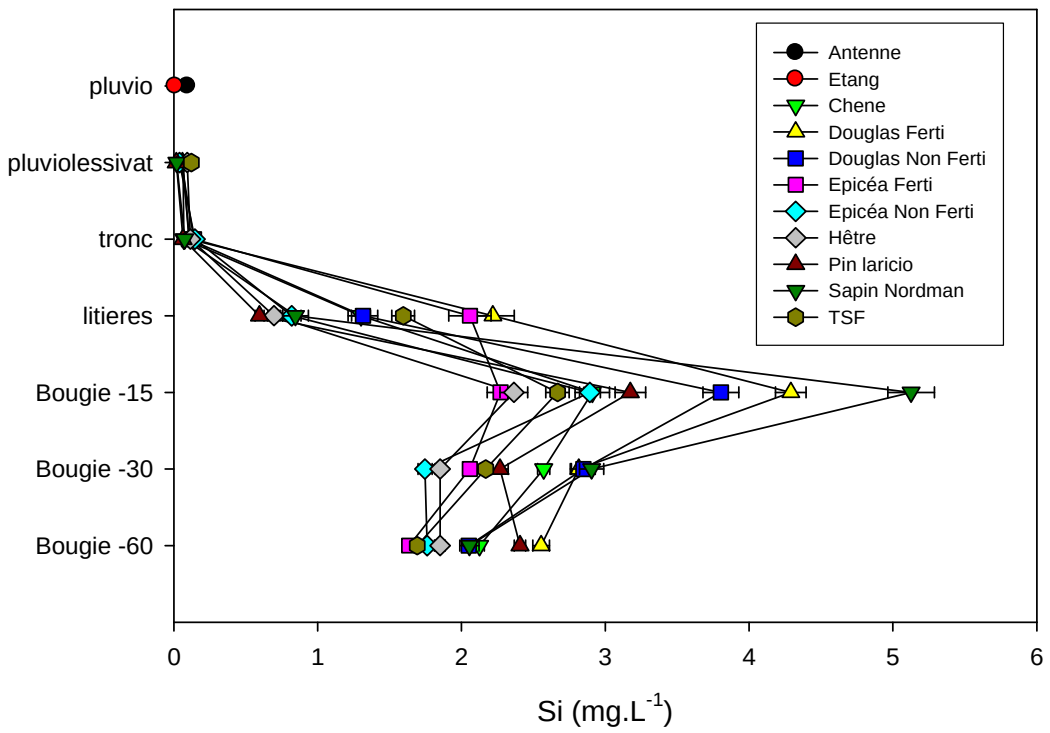


Figure III-9: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en silice dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en fer

On peut noter les très faibles concentrations observées dans les pluies et pluviolessivats (0.02 à 0.04 mg/L, maximum atteint par le Douglas fertilisé). Un début de discrimination se dessine dans les écoulements de tronc avec des valeurs supérieures aux pluviolessivats observées pour les Douglas, les épicéas et dans une moindre mesure pour le pin Laricio et le sapin Nordman. Dans les solutions de litière, on observe une explosion des valeurs par rapport aux compartiments précédents avec un groupe formé par le Douglas non fertilisé, l'épicéa non fertilisé, le hêtre et le sapin Nordman présentant des valeurs autour de 0.22 à 0.28 mg/L. Des valeurs plus élevées sont observées dans l'épicéa fertilisé et le chêne (~0.33 mg/L), les plus fortes valeurs étant mesurées dans le groupe TSF, pin Laricio et le Douglas fertilisé avec une gamme allant respectivement de 0.4 à 0.48 mg/L. Au passage dans le sol, les concentrations diminuent fortement (0.02 à 0.05 mg/L) pour toutes les essences à l'exception du sapin Nordman (0.14 mg/L). Un effet profondeur réduisant les écarts

entre essences et homogénéisant les moyennes autour de 0.02 mg/L est nettement visible.

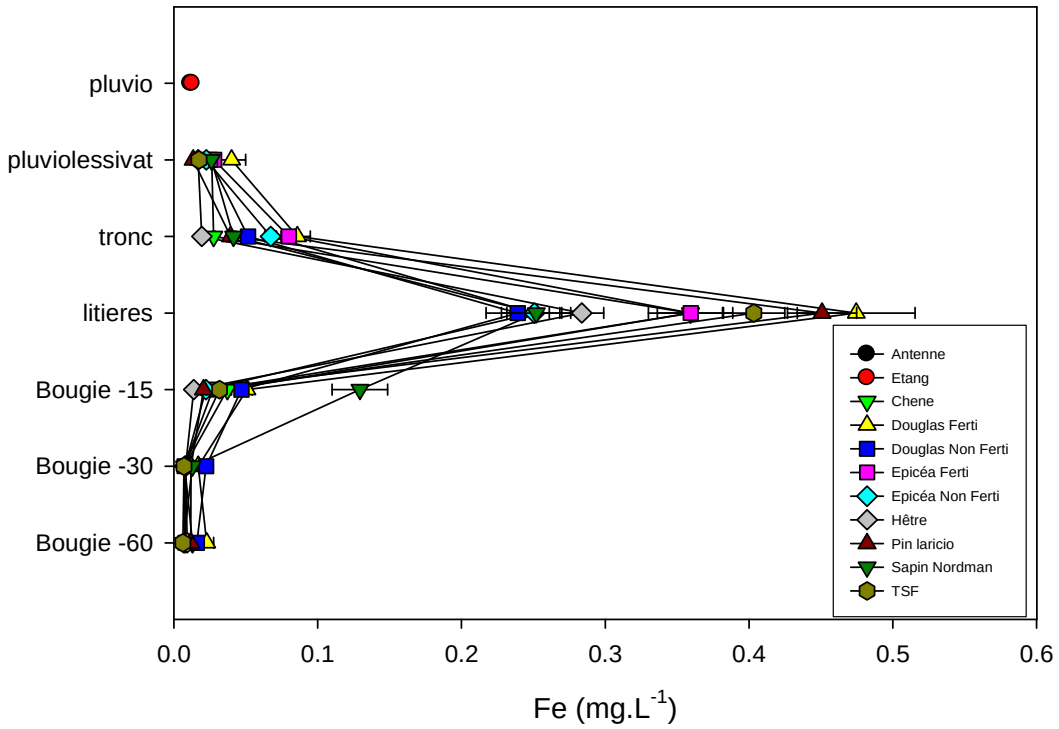


Figure III-10: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en fer dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en magnésium

On remarque des traces dans les pluies avec des concentrations de l'ordre de 0.1 mg/L. Dans les pluviolessivats, les concentrations sont du même ordre de grandeur pour le hêtre et on remarque un groupe d'essences (pin Laricio, sapin Nordman, chêne, épicéas fertilisés ou non et TSF) présentant des valeurs légèrement supérieures aux valeurs hors couvert avec des moyennes s'échelonnant de 0.15 à 0.30 mg/L. Les plus fortes valeurs sont observées sous les peuplements de Douglas (fertilisé ou non). Dans les écoulements de tronc, on observe des concentrations plus élevées que précédemment à l'exception du hêtre. Des différences vis-à-vis des pluviolessivats en terme d'écart entre les essences sont notables avec le chêne et le pin Laricio présentant des valeurs assez basses autour de 0.4 mg/L ; le sapin Nordman se démarquant des essences précédentes avec des valeurs plus élevées (autour de 0.55 mg/L), les plus fortes valeurs étant enregistrées pour les peuplements de Douglas

(fertilisés ou non) et d'épicéas (fertilisés ou non) avec des valeurs autour de 1 mg/L. Dans les solutions de litière, on observe des solutions assez concentrées, dont les valeurs moyennes s'échelonnent de 0.3 mg/L (hêtre, sapin Nordman) à 0.9 mg/L (Douglas fertilisé). Au passage dans le sol, les concentrations diminuent pour toutes les essences. Cette diminution est plus ou moins forte selon les essences. Les diminutions les plus importantes sont observées sur les peuplements fertilisés (épicéa et Douglas). Une stabilisation avec la profondeur est observée pour le hêtre, sapin Nordman, TSF, pin Laricio, Douglas et épicéas fertilisés. Les Douglas non fertilisé et le chêne semble maintenir une décroissance des concentrations avec la profondeur. On remarque, de plus, pour l'épicéa non fertilisé une augmentation des concentrations entre -30 et -60cm.

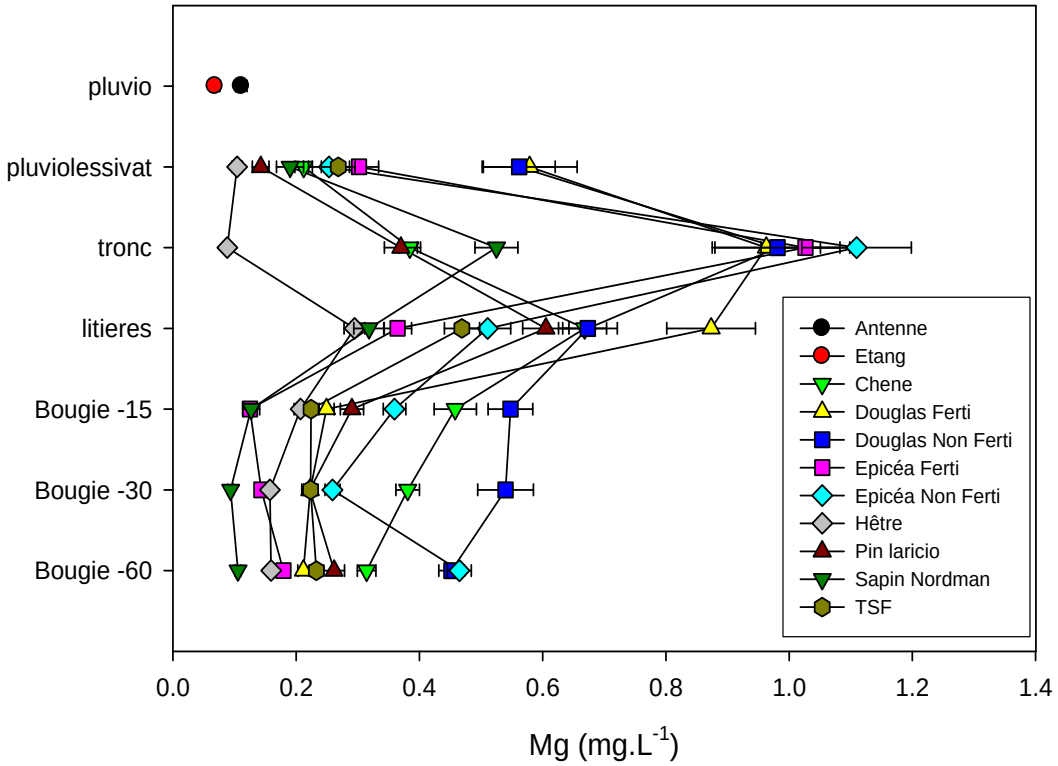


Figure III-11: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en magnésium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en manganèse

On note tout d'abord l'absence de Mn dans les pluies hors couvert et ce quel que soit le site de prélèvement. Dans les pluviolessivats, on note une certaine homogénéité entre groupes d'essences avec le hêtre et le pin Laricio présentant des valeurs très faibles (de l'ordre de 0.05 mg/L) ; l'épicéa fertilisé et le TSF présentant des valeurs faibles (de l'ordre de 0.1 mg/L) ; le chêne, l'épicéa non fertilisé et le sapin Nordman présentant des valeurs intermédiaires autour de 0.2 mg/L. Les plus fortes valeurs sont observées sous peuplement de Douglas avec le peuplement non fertilisé présentant des valeurs supérieures au peuplement fertilisé. Dans les écoulements de tronc, quelques modifications entre les groupes interviennent. Le pin Laricio présente des concentrations supérieures à celles du hêtre qui reste lui constant. Des valeurs moyennes supérieures sont enregistrées pour le groupe chêne, Douglas et épicéa fertilisé et sapin Nordman (autour de 0.35 mg/L) mais les plus fortes valeurs sont observées pour les peuplements non fertilisés (épicéa et Douglas) avec des valeurs de l'ordre de 0.8 à 0.9 mg/L. Les valeurs les plus fortes de tous les « compartiments » considérés se situent dans les solutions de litière, à l'exception toutefois des deux peuplements d'épicéas. On observe ainsi des valeurs s'échelonnant de 0.3 à 1.15 mg/L, avec les valeurs les plus faibles constatées pour l'épicéa fertilisé, puis le TSF, des valeurs intermédiaires (~0.6 mg/L) constatées pour le groupe Douglas fertilisé, épicéa non fertilisé, hêtre, sapin Nordman ; les valeurs les plus fortes sont observées respectivement pour le chêne, le Douglas non fertilisé et le pin Laricio (0.9 mg/L, 1.1 mg/L, 1.15 mg/L). Au passage dans le sol, les concentrations diminuent fortement dans une gamme de 0.05 mg/L (pour le TSF) à 0.45 mg/L (pour le Douglas non fertilisé). Pour toutes les essences, on observe un accroissement des moyennes avec la profondeur à l'exception du chêne (diminution), du pin Laricio et du Douglas non fertilisé qui varient autour d'une valeur moyenne de 0.4 mg/L (pin Laricio) et 0.5 mg/L (Douglas non fertilisé).

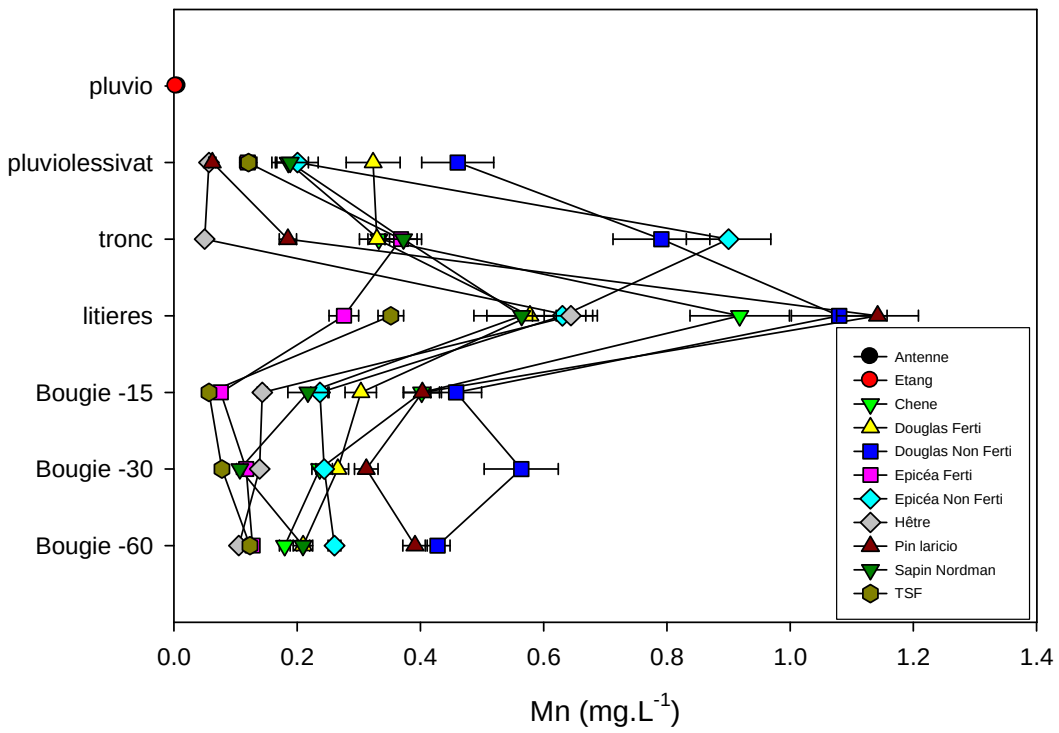


Figure III-12: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en manganèse dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en fluor

On observe de manière anecdotique quelques traces de fluor dans les pluies hors couvert. Les pluviolessivats présentent soit des valeurs similaires (chêne, hêtre, pin Laricio), soit des valeurs légèrement supérieures (épicéa fertilisé ou non, sapin Nordman, TSF) ; les plus fortes valeurs étant enregistrées sous Douglas (~0.02 mg/L). Une discrimination entre deux groupes d'essences se dessine dans les écoulements de tronc avec un groupe (composé du chêne, hêtre et pin Laricio) présentant des valeurs faibles (~0.01 mg/L) et un groupe composé des Douglas, épicéas et sapin Nordman présentant des valeurs légèrement plus élevées autour de 0.025 mg/L. Une forte discrimination est observée dans les solutions de litière avec le Douglas fertilisé qui présente des valeurs autour de 0.05 mg/L alors que toutes les autre essences sont comprises dans la gamme 0.005 à 0.015 mg/L. Au passage dans le sol, les concentrations augmentent et ce quelle que soit l'essence considérée. On observe pour certaines essences (épicéas, pin Laricio, Douglas fertilisé et sapin Nordman) une

diminution des concentrations autour de -30cm suivie par une nouvelle augmentation à -60cm. Pour les autres essences, on constate une augmentation progressive avec la profondeur. Les plus fortes valeurs enregistrées sont alors observées pour les peuplements de Douglas et de pin Laricio avec des moyennes à -60cm allant de 0.07 à 0.085 mg/L.

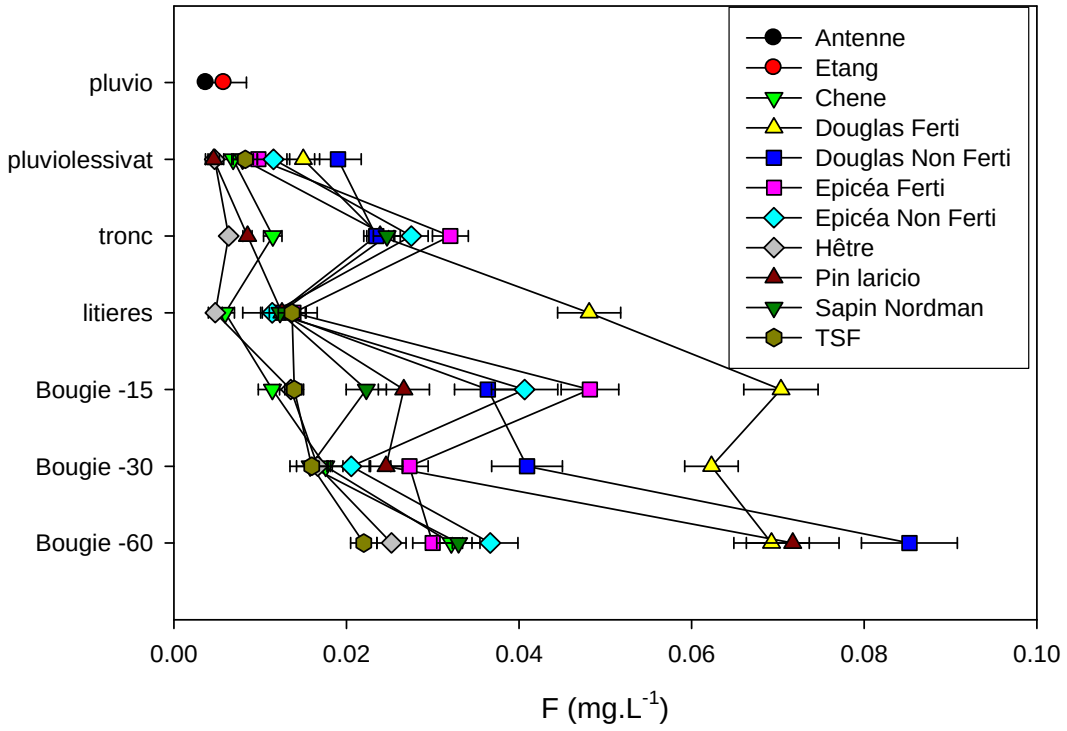


Figure III-13: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en fluor dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en DOC (carbone organique dissous)

On peut noter tout d'abord la présence de 4 à 8 mg/L de DOC dans les pluies hors couvert. Le passage à travers le couvert forestier n'augmente que légèrement les concentrations moyennes avec des valeurs avoisinant les 8 à 16 mg/L. Cette augmentation ne permet pas de distinguer des groupes d'essences. Une discrimination nette est observée dans les écoulements de tronc avec pour le hêtre des solutions similaires à celles des pluviolessivats. Des valeurs plus élevées sont observées dans le groupe chêne et Douglas (fertilisé et non fertilisé) avec des valeurs allant de 28 à 34

mg/L. Le pin Laricio et le sapin Nordman se distinguent avec des valeurs encore supérieures (40 à 50 mg/L). Les plus fortes valeurs sont observées pour les épicéas avec des valeurs allant de 62 mg/L (épicéa fertilisé) à 68 mg/L (épicéa non fertilisé). Dans les solutions de litière, on peut noter une augmentation générae des concentrations moyennes à l'exception des peuplements d'épicéas (diminution) et du sapin Nordman (stagnation). La plupart des concentrations moyennes sont aux alentours de 48 à 50 mg/L (chêne, épicéa fertilisé, Douglas fertilisé, sapin Nordman, TSF) avec deux essences (épicéa non fertilisé et Douglas non fertilisé) dans une gamme inférieure (36 à 40 mg/L). Ces deux ensembles sont encadrés par le hêtre en borne inférieure (28 mg/L) et par le pin Laricio en borne supérieure (68 mg/L). Dans le sol, les concentrations diminuent fortement pour toutes les essences (8 à 24 mg/L pour le hêtre et le sapin Nordman respectivement). Cette diminution se poursuit avec la profondeur tendant à diminuer les écarts observables à -15cm.

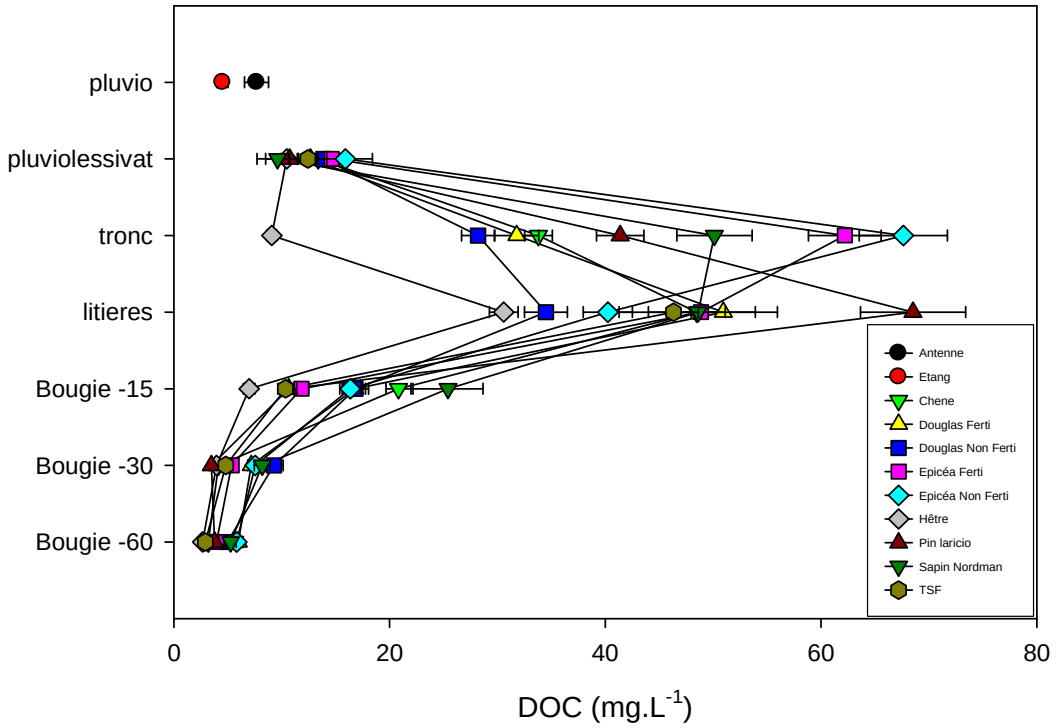


Figure III-14: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en carbone organique dissous dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard

Valeurs moyennes en chlore

Dans les pluies hors couvert, on observe des concentrations de l'ordre de 0.8 à 0.14 mg/L. Dans les pluviolessivats, on peut remarquer une certaine discrimination entre essences avec des essences présentant des valeurs assez faibles plus ou moins égales aux pluies hors couvert, c'est le cas du chêne, du hêtre, du pin Laricio et du sapin Nordman. On observe des valeurs supérieures dans les peuplements d'épicéas (fertilisés et non fertilisés) et le TSF. Les valeurs les plus fortes sont atteintes dans les peuplements de Douglas. Dans les écoulements de tronc, les concentrations sont similaires pour le hêtre et le chêne. Pour les autres essences, on observe une augmentation des concentrations plus ou moins forte en fonction des essences. La plus forte augmentation étant observée pour les peuplements d'épicéas. Dans les solutions de litière, la plupart des essences s'homogénéisent à 3 mg/L à l'exception du chêne et du hêtre en borne inférieure et du Douglas fertilisé en borne supérieure. Au passage dans le sol, deux tendances se dessinent : certaines essences voient leurs concentrations augmenter (Douglas fertilisé ou non, épicéa non fertilisé, hêtre) alors que d'autres voient leurs concentrations stagner (épicéa fertilisé, sapin Nordman, TSF, chêne et pin Laricio). On peut noter que certaines essences tendent à augmenter leurs concentrations de -30 à -60cm (épicéa non fertilisé, Douglas non fertilisé, sapin Nordman) alors que les autres voient leurs concentrations rester stables avec la profondeur.

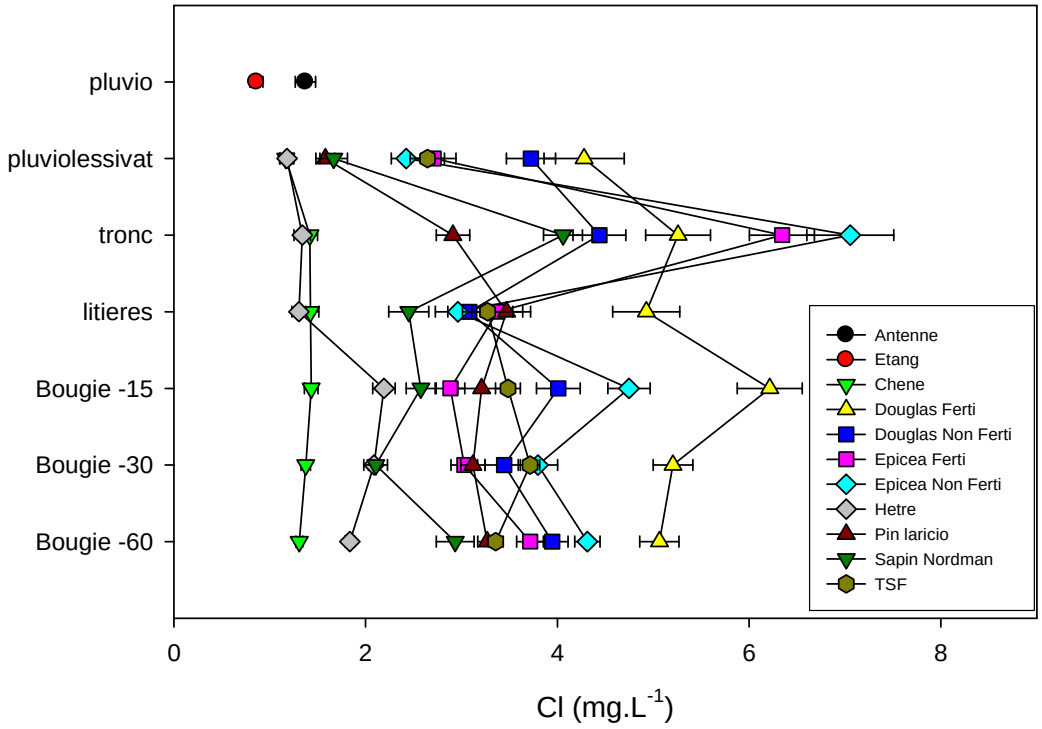


Figure III-15 : Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en chlore dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Valeurs moyennes en sodium

On remarque tout d'abord une légère différence entre les deux sites de prélèvement de pluies hors couvert, avec le site de l'antenne présentant une moyenne de 0.9 mg/L et le site de l'étang présentant une moyenne de l'ordre de 0.5 mg/L. Dans les pluviolessivats, on observe les mêmes tendances que pour le chlore tant dans les groupements d'essences que pour les écarts entre ces groupes (les plus fortes concentrations sont aussi observées pour les Douglas, les plus faibles pour le sapin Nordman, pin Laricio, chêne et hêtre). Dans les solutions de litière, les concentrations diminuent pour toutes les essences à l'exception du hêtre et du chêne qui stagnent. Ces derniers présentent avec le sapin Nordman les concentrations les plus basses observées (autour de 0.8 mg/L). Le Douglas fertilisé présente lui les valeurs les plus élevées avec ~2.6 mg/L, les autres essences se situant dans une fourchette autour de 1.2 mg/L. Dans les solutions de sol, on constate qu'à -15cm, les concentrations sont plus élevées que dans la litière pour toutes les essences à l'exception du chêne. Avec

le passage en profondeur, on observe deux tendances : une légère augmentation avec la profondeur, observable dans le TSF, le chêne et l'épicéa fertilisé ou une oscillation autour d'une valeur moyenne. Cette valeur moyenne est basse dans les peuplements de hêtre et augmente selon l'ordre sapin Nordman < pin Laricio < Douglas non fertilisé < épicéa non fertilisé < Douglas fertilisé.

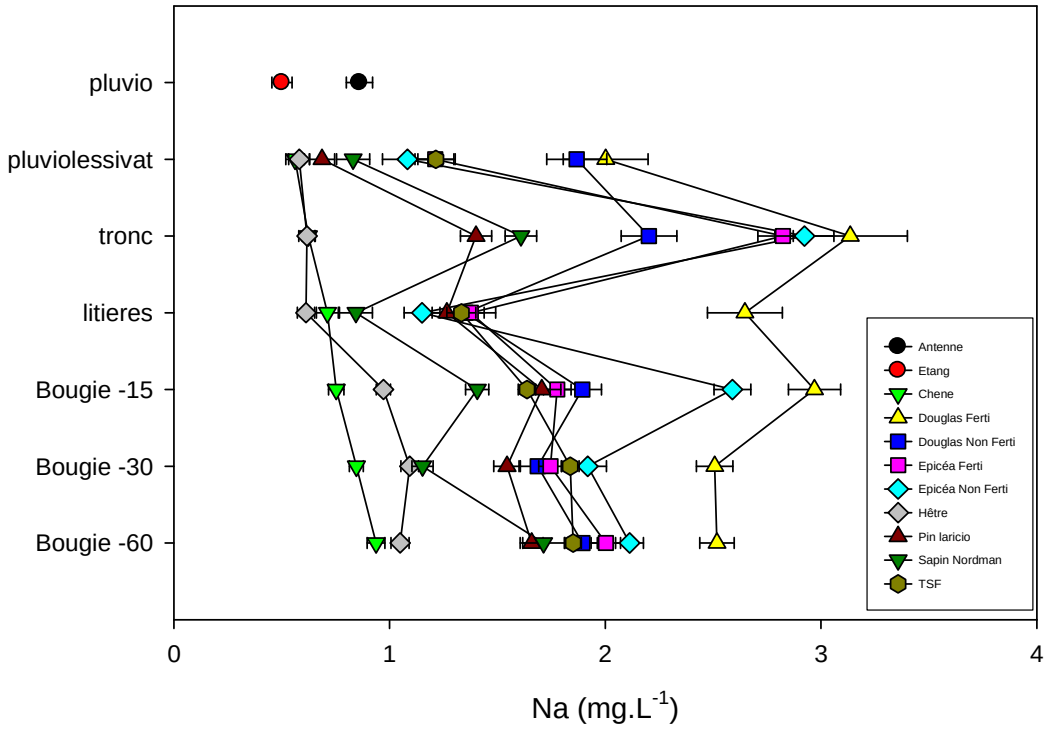


Figure III-16: Moyennes des concentrations (mg.L^{-1}) en sodium dans les différents compartiments des espèces présentes sur le site. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

II. Application de l'A.F.D. aux solutions de sol.

Les peuplements fertilisés ont été considérés tout d'abord comme des essences supplémentaires. Les solutions collectées à -15, -30 et -60 cm ont été utilisées sans distinction de leur profondeur.

Rappel : l'objectif de l'AFD est de trouver la meilleure combinaison linéaire des variables fournies afin de discriminer au mieux les essences.

Les matrices de classification présentées ici sont celles établies selon la méthode standard (les règles de classification et celles ayant servi à les calculer sont issues du même jeu de données) et non pas selon la méthode « Jackknife » (méthode de classification plus rigoureuse utilisant des règles de classification calculées sans l'essence à classer). Les valeurs des pourcentages de classification seront données dans le texte.

Solutions de litière

Avec prise en compte des peuplements fertilisés

On constate tout d'abord que la valeur du lambda de Wilks est basse (0.006) avec une valeur F approché d'environ 26 (P<0.0001), ce qui indique la présence significative d'un effet essence multivarié. On constate que 4 des 8 fonctions discriminantes ont une valeur propre supérieure à 1 et expliquent au total 91% de la variabilité. De plus la première fonction discriminante a une valeur propre très supérieure à la deuxième, ce qui indique la prépondérance de cette fonction vis-à-vis de la suivante (on constate d'ailleurs que le pourcentage d'explication de la variabilité atteint 47% avec cette seule fonction).

Tableau III-1: Valeurs propres et pourcentage d'explication de l'AFD sur les solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés

Valeur propre	*4.55*	*1.86*	*1.35*	1.09
Pourcentage expliqué cumulé	*47.1%*	*66.4%*	*80.4%*	91.6%

En ce qui concerne les essences on constate que l'axe 1 (fonction discriminante 1) sépare les essences selon la présence d'une fertilisation initiale ou non (les peuplements fertilisés se localisant sur la partie négative de cet axe, les autres peuplements ne se distinguent pas dans la partie positive). Quatre groupes se distinguent le long de l'axe 2 avec l'épicéa fertilisé et le pin Laricio en position fortement négative, les deux plantations de feuillus en position légèrement négative, les résineux en position légèrement positive (Douglas fertilisé et non fertilisé, épicéa

non fertilisé et sapin de Nordman), et en dernier la forêt native en positif le long de cet axe 2. Pour ce qui est des variables (coefficients standardisés appelés ici « vecteurs source »), le calcium influe fortement en négatif sur l'axe 1 tandis que le nitrate influe, mais plus faiblement, en positif. Pour l'axe 2, on remarque une influence positive du magnésium et de la silice et négative du calcium et de l'aluminium. Les fonctions de classification ainsi élaborées permettent un classement total de 79% (pourcentage d'essences dont la composition des solutions permet de les classer à juste titre). Cependant, ce classement chute à 75% si on prend la méthode dite « JackKnife ». Cette différence entre les deux classements n'est pas excessive, ce qui indique qu'il ne semble pas nécessaire de traquer des prédicteurs en surnombre dans le modèle ainsi élaboré.

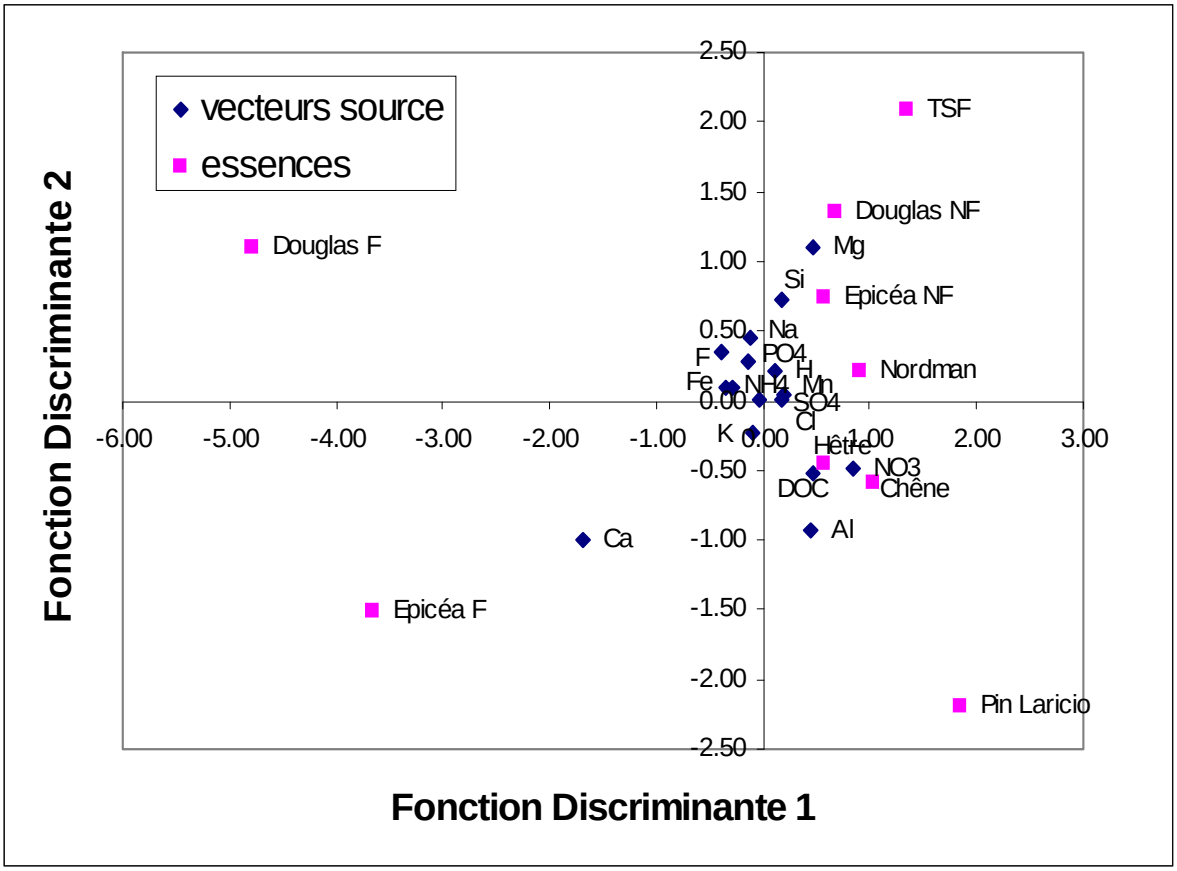


Figure III-17 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés.

Tableau III-2 : Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de litières avec prise en compte des peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».

Classification par Groupe		***Groupe estimé***								
		Epicéa NF	**Chêne**	**Pin Laricio**	**Douglas NF**	**Epicéa Fertilisé**	**Douglas Fertilisé**	**Sapin Nordman**	**Hêtre**	**TSF**
Groupe actuel	**Epicéa NF**	33	2	0	2	0	0	4	7	2
		66 0%	4 0%	0	4 0%	0	0	8 0%	14 0%	4 0%
	Chêne	1	39	1	2	0	0	2	10	0
		1 8%	70 9%	1 8%	3 6%	0	0	3 6%	18 2%	0
	Pin Laricio	1	0	52	0	0	0	1	8	0
		1 6%	0	83 9%	0	0	0	1 6%	12 9%	0
	Douglas NF	2	2	0	35	0	0	0	7	0
		4 35%	4 35%	0	76 1%	0	0	0	15 2%	0
	Epicéa	1	0	0	0	46	0	1	4	0
	Fertilisé	1 9%	0	0	0	88 5%	0	1 9%	7 7%	0
	Douglas	2	0	0	1	0	38	0	0	0
	Fertilisé	4 9%	0	0	2 4%	0	92 7%	0	0	0
	Sapin	4	0	1	0	0	0	29	12	2
	Nordman	8 3%	0	2 1%	0	0	0	60 4%	25 0%	4 2%
	Hêtre	2	1	0	1	0	0	2	55	0
		3 3%	1 6%	0	1 6%	0	0	3 3%	90 2%	0
	TSF	4	0	0	1	0	0	4	1	47
		7 0%	0	0	1 8%	0	0	7 0%	1 8%	82 4%

Sans prise en compte des peuplements fertilisés

Si on ne prend pas en considération les peuplements fertilisés dans l'AFD (par exclusion des données) la valeur du lambda de Wilks remonte (0.024), ce qui donne une valeur de F approché plus faible (19.8) mais toujours significative (P<0.0001). Deux fonctions discriminantes seulement ont une valeur propre supérieure à 1 faisant respectivement 42 et 72.2% de variance expliquée cumulée. L'axe 1 distingue les plantations de la forêt native avec le TSF en position fortement positive le long de cet axe. Deux groupes peuvent être distingués dans les plantations avec l'épicéa et le sapin de Nordman en légèrement positif vis-à-vis des autres plantations groupées en négatif sur cet axe. La fonction discriminante 2 ne permet de distinguer que le pin Laricio (en positif) et le Douglas (et un peu le chêne) en négatif d'un groupe centré et peu discriminé par cette fonction. Pour ce qui est des coefficients de ces fonctions

discriminantes on constate que le calcium et le magnésium influent fortement sur l'axe 1 (Mg en positif et Ca en négatif), l'aluminium influe plus faiblement (et en négatif). Peu de variables se distinguent sur l'axe 2 si ce n'est le calcium en négatif. La matrice de classification totale est de 82%, ce qui est mieux que précédemment. De la même manière une différence du même ordre de grandeur est notée avec la matrice de classification élaborée selon le principe « JackKnife » avec un classement total de 78%.

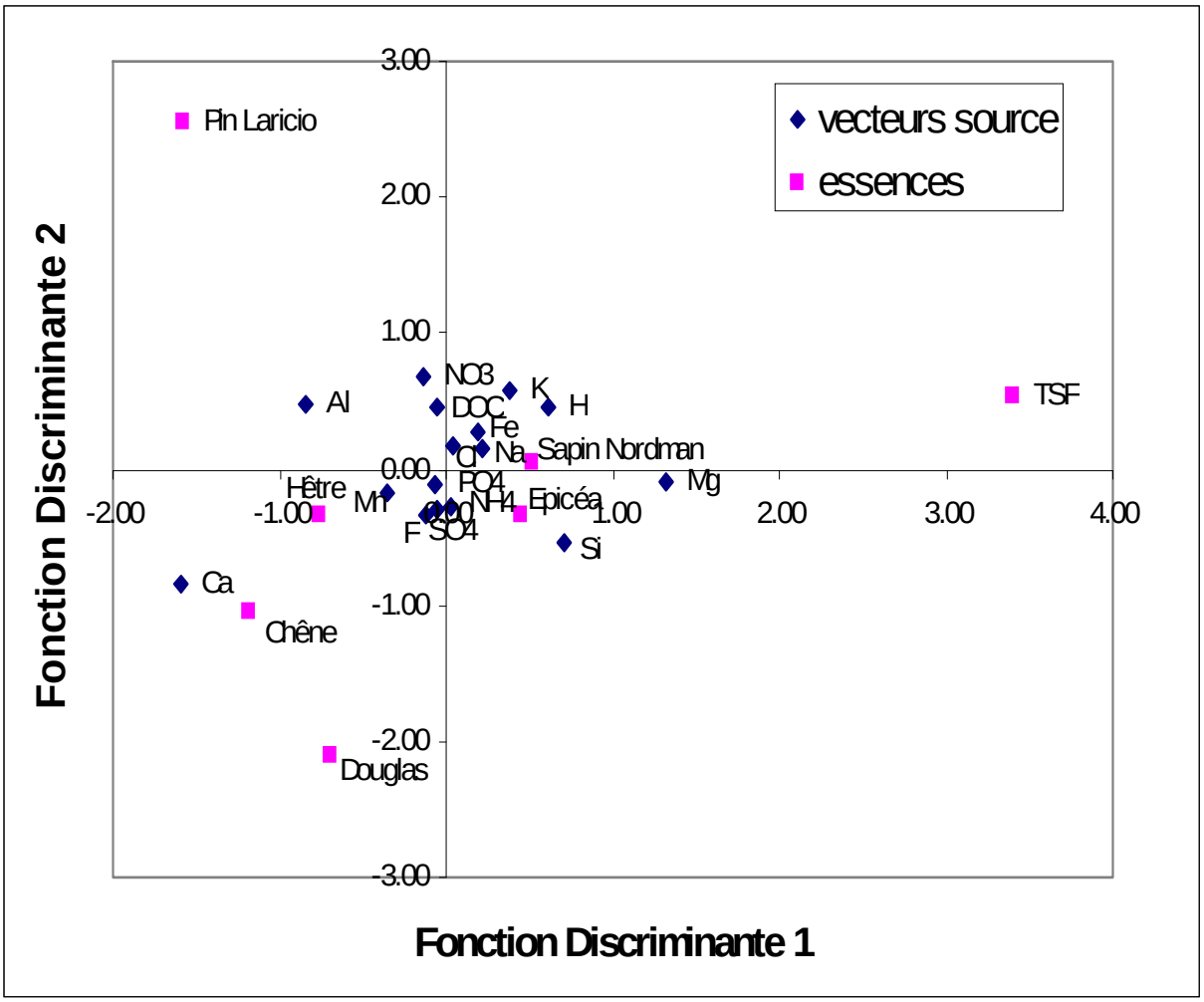


Figure III-18 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de litières sans prise en compte des peuplements fertilisés.

Tableau III-3: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de litières sans prise en compte des peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».

Classification par Groupe		***Groupe estimé***						
		Chêne	**Douglas**	**Epicéa**	**Hêtre**	**Pin Laricio**	**Sapin Nordman**	**TSF**
Groupe actuel	**Chêne**	40	1	4	8	0	2	0
		72.7%	1.8%	7.3%	14.6%	0	3.6%	0
	Douglas	2	34	3	7	0	0	0
		4.4%	73.9%	6.5%	15.2%	0	0	0
	Epicéa	1	0	38	3	0	7	1
		2.0%	0	76.0%	6.0%	0	14.0%	2.0%
	Hêtre	1	1	0	58	0	1	0
		1.6%	1.6%	0	95.1%	0	1.6%	0
	Pin Laricio	0	0	3	5	52	2	0
		0	0	4.8%	8 1%	83.9%	3.2%	0
	Sapin Nordman	0	0	3	5	0	37	3
		0	0	6.2%	10.4%	0	77.2%	6.2%
	TSF	0	0	1	0	0	5	51
		0	0	1.7%	0	0	8.8%	89.5%

Dans les solutions de sol

Avec prise en compte des peuplements fertilisés

La valeur du lambda de Wilks est plus élevée que dans les solutions de litière (0.129) avec un F-approché de 53.7, ce qui démontre la persistance d'un effet essence multivarié malgré la plus forte valeur du lambda comparé aux litières. Seule la valeur propre (eigenvalue) de la fonction discriminante 1 est supérieure à 1 (1.03), cette fonction explique à elle seule 39 % de la variabilité. La deuxième fonction discriminante à un impact plus faible (valeur propre de l'ordre de 0.62). Le pourcentage de variance cumulée expliquée par ces deux fonctions discriminantes atteint 63%. Pour ce qui est des essences, on a cependant une discrimination entre essence avec des distances entre centroïdes non négligeables. On n'observe pas de distinction feuillus/résineux dans la répartition des centroïdes. On peut noter cependant une distinction entre les peuplements fertilisés ou non. L'épicéa et le

Douglas fertilisés se situant en négatif sur l'axe 1. Ce même axe discrimine en positif le chêne. L'axe 2 sépare en positif le groupe épicéa non fertilisé et forêt native en positif et le groupe Douglas non fertilisé, pin Laricio en négatif. Pour ce qui est des coefficients des fonctions discriminantes, on peut constater tout d'abord qu'aucune variable ne se distingue excessivement des autres, si ce n'est le magnésium en positif sur un axe à tendance oblique. Le calcium tend à se distinguer négativement sur l'axe 1, alors que l'aluminium et le manganèse se distinguent en négatif sur l'axe 2. Le classement total chute à 66% avec les fonctions de classification obtenues et à 65% avec la méthode de « JackKnife ». Cette très faible différence permet de supposer que les prédicteurs présents dans le modèle ne sont pas surnuméraires.

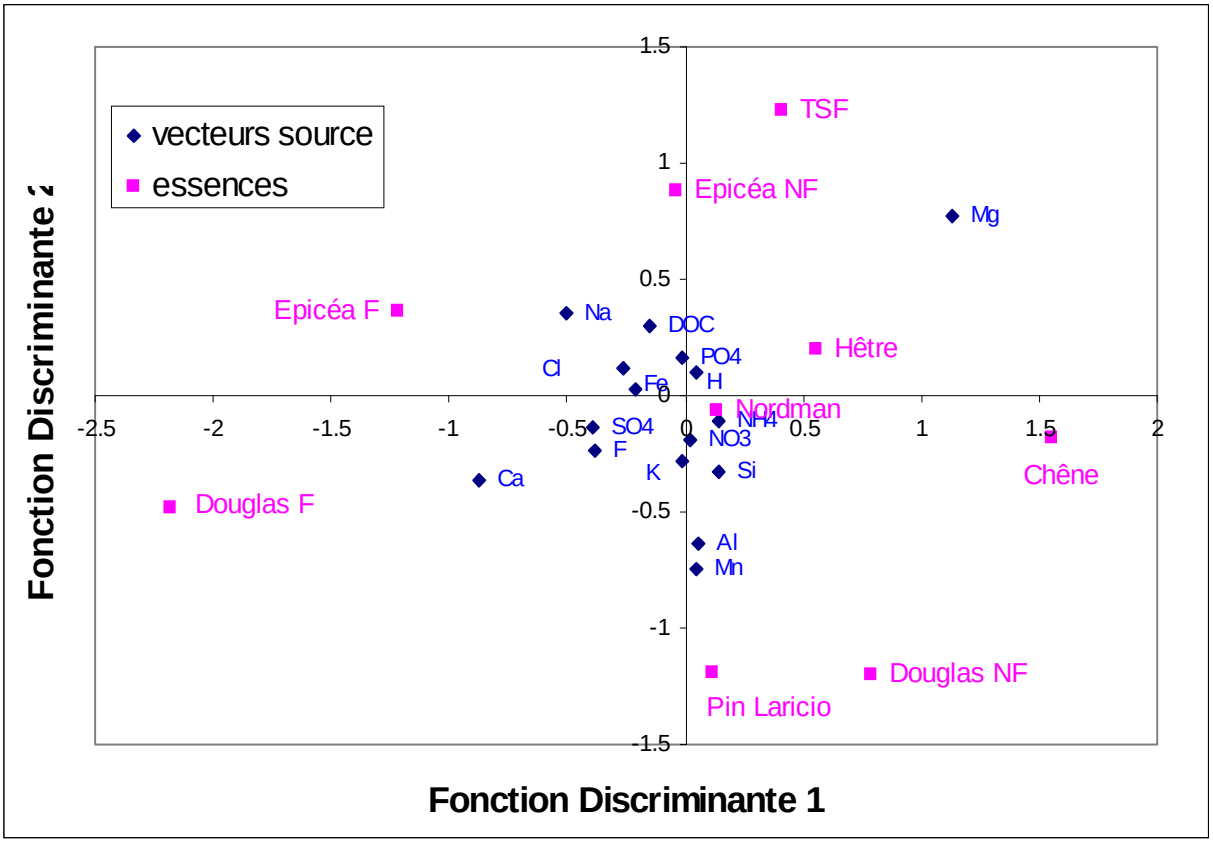


Figure III-19 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de bougies sans distinction de profondeur avec prise en compte des peuplements fertilisés.

Tableau III-4: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de sol prélevées à -15, -30 et -60cm. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».

Classification par Groupe		***Groupe estimé***								
		hêtre	**Nordman**	**Laricio**	**épicéa Fertilisé**	**TSF**	**chêne**	**Douglas Fertilisé**	**Douglas**	**épicéa**
Groupe actuel	**hêtre**	261	12	5	17	22	15	1	0	6
		77 0%	3 5%	1 5%	5 0%	6 5%	4 4%	0 3%	0	1 8%
	Sapin Nordman	23	169	3	20	14	0	1	4	1
		9 8%	71 9%	1 3%	8 5%	6 0%	0	0 4%	1 7%	0 4%
	Laricio	58	16	181	10	0	3	23	8	2
		19 3%	5 3%	60 1%	3 3%	0	1 0%	7 6%	2 7%	0 7%
	épicéa Fertilisé	63	5	1	159	19	0	59	0	2
		20 4%	1 6%	0 3%	51 6%	6 2%	0	19 2%	0	0 6%
	TSF	19	10	2	12	265	2	0	0	6
		6 0%	3 2%	0 6%	3 8%	83 9%	0 6%	0 00%	0 00%	1 9%
	chêne	62	1	2	5	4	150	0	6	9
		26 0%	0 4%	0 8%	2 1%	1 6%	62 8%	0	2 5%	3 8%
	Douglas Fertilisé	1	6	7	40	1	1	190	3	8
		0 4%	2 3%	2 6%	15 6%	0 4%	0 4%	74 0%	1 2%	3 1%
	Douglas	39	10	15	2	4	12	1	112	5
		19 5%	5 0%	7 5%	1 0%	2 0%	6 0%	0 5%	56 0%	2 5%
	épicéa	45	5	1	20	36	3	10	4	138
		17 2%	1 9%	0 4%	7 6%	13 8%	1 1%	3 8%	1 5%	52 7%

Sans les peuplements fertilisés

Si on ne prend pas en considération les peuplements fertilisés, la valeur du lambda de Wilks diminue pour atteindre 0.106, ce qui donne un F approché d'environ 54 ($P<0.0001$) : l'effet essence multivarié est toujours présent. Une seule fonction discriminante a une valeur propre supérieure à 1 (1.177) et explique à elle seule 39% de la variabilité. La prise en compte des deux premières fonctions discriminantes permet d'expliquer 64% de la variabilité. En ce qui concerne les essences, on peut tout d'abord remarquer que les essences s'individualisent bien dans les 2 dimensions du graphique, les distances entre centroïdes étant fortes. Sur l'axe 1, on peut constater la présence du pin Laricio et du sapin de Nordman (non distinguables) et du Douglas en positif alors que les feuillus se placent assez proche du centre mais en négatif. L'épicéa est fortement discriminé négativement par cet axe. L'axe 2 permet de

distinguer le groupe chêne et Douglas en fortement positif, le pin Laricio étant légèrement moins discriminé. Le hêtre et l'épicéa se situent en position centrale devant le TSF et le sapin de Nordman discriminés négativement assez fortement selon cet axe. Pour les coefficients de ces fonctions, on constate une influence négative assez forte du magnésium le long de l'axe 1, aucun coefficient ne se distinguant fortement en positif. Pour l'axe 2, l'aluminium se distingue en positif et de la même manière aucun coefficient ne se distingue vraiment à l'opposé. La matrice de classement augmente dans sa valeur totale avec un pourcentage de bon classement de 71% selon les 2 méthodes (standard et « JackKnife »)

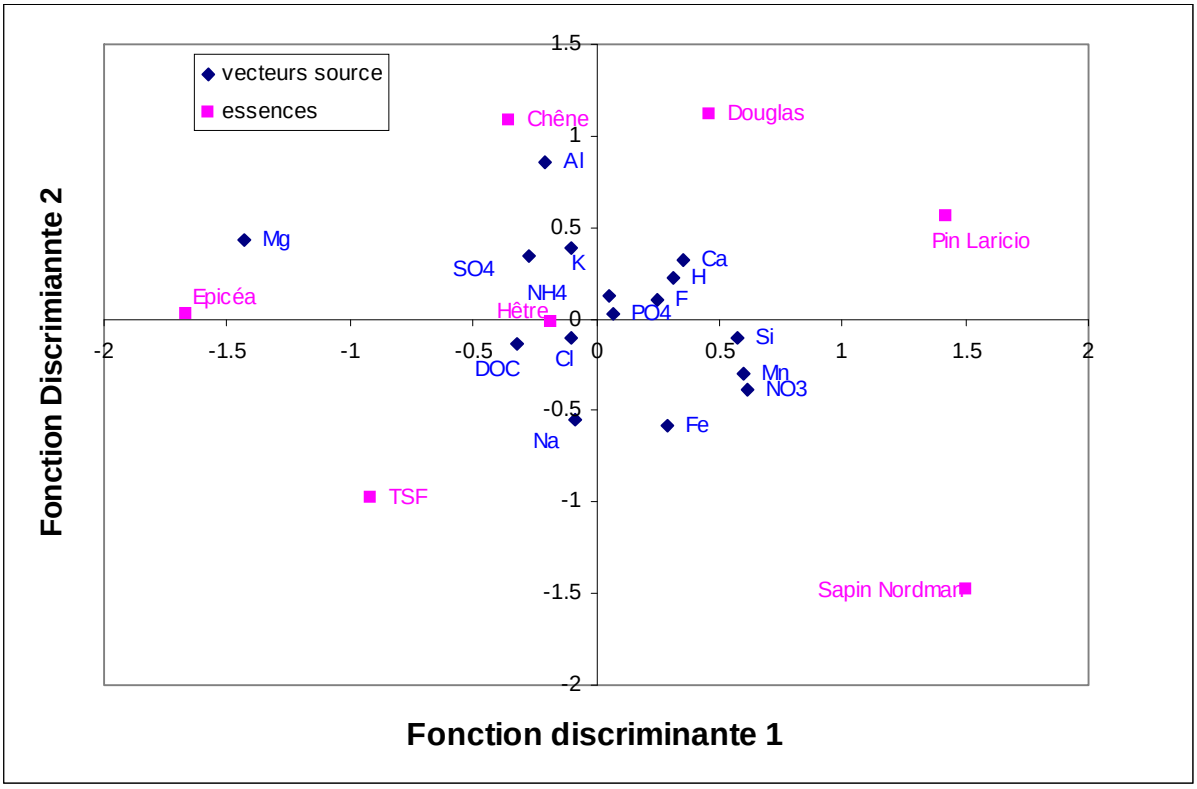


Figure III-20 : Report des coefficients des fonctions discriminantes et des centroïdes des essences pour les deux premières fonctions de classification des solutions de bougies sans distinction de profondeur sans prise en compte des peuplements fertilisés.

Tableau III-5: Qualité de la discrimination des essences à partir des analyses de solutions de sol prélevées à -15, -30 et -60cm sans les peuplements fertilisés. La première ligne d'une case représente l'effectif pour le cas tandis que la deuxième représente le pourcentage de « bon classement de l'essence ».

Classification par Groupe		***Groupe Estimé***						
		chêne	**Douglas**	**épicéa**	**hêtre**	**Laricio**	**Nordman**	**TSF**
Groupe actuel	**chêne**	162	6	6	59	1	1	4
		67.8%	2.5%	2.5%	24.7%	0.4%	0.4%	1.7%
	Douglas	13	109	6	42	17	9	4
		6.5%	54.5%	3.0%	21.0%	8.5%	4.5%	2.0%
	épicéa	3	6	155	48	2	6	42
		1.1%	2.3%	59.2%	18.3%	0.8%	2.3%	16.0%
	hêtre	16	0	6	273	5	13	26
		4.7%	0	1.8%	80.5%	1.5%	3.8%	7.7%
	Laricio	3	9	1	61	205	20	2
		1.0%	3.0%	0.3%	20.3%	68.1%	6.6%	0.7%
	Nordman	0	3	1	24	6	177	24
		0	1.3%	0.4%	10.2%	2.6%	75.3%	10.2%
	TSF	2	0	6	26	2	13	267
		0.6%	0	1.9%	8.2%	0.6%	4.1%	84.6%

Conclusions

Les profils de distribution des éléments de la pluie aux solutions du sol montrent plusieurs grandes tendances :

- des profils relativement verticaux où l'élément est peu modifié depuis son apport atmosphérique jusqu'à la base du sol : c'est le cas du chlore ou du sodium
- des profils où les concentrations passent par un maximum au niveau des litières : c'est le cas dominant P, K, Ca, Mg, Mn, DOC
- des profils où les teneurs croissent des apports atmosphériques jusqu'aux solutions profondes du sol.

Les processus sous jacents sont très différents pour ces éléments :

- peu voire aucune interaction de l'élément lors de son transfert dans l'écosystème : Cl, Na voire SO_4
- des éléments dont la production se fait au niveau des litières (décomposition) mais qui sont ensuite rapidement et fortement adsorbés sur la phase solide ou absorbés par la végétation (prélèvement) : P de façon très nette et K, Ca, Mg, Mn et Fe, mais aussi NO_3 pour certaines essences
- des éléments qui sont fortement produits dans le sol, mais dont la résultante des mécanismes de production, prélèvement, immobilisation physiques ou biologique est positive, indiquant un fort découplage entre ces processus, qui ne devrait pas exister dans un fonctionnement « normal » : c'est le cas sous certaines espèces (Douglas, Pin laricio, chêne) du nitrate dont la production excédentaire par rapport à la consommation se traduit par un bilan de protons positif et une libération d'aluminium dans ce sol très desaturé et acide
- un élément comme le carbone qui est libéré par la biodégradation des litières puis qui est soit immobilisé soit dégradé lors de son transfert dans le sol, de sorte que la concentration à la base du sol est faible (< 5 mg.L^{-1})

Quel que soit le type de comportement de l'élément, la variabilité induite par les essences est forte.

Cette variabilité s'initie dès les pluviolessivats indiquant une interaction plus ou moins forte entre le couvert forestier et l'atmosphère : le Douglas et l'épicéa montrent les concentrations les plus élevées indiquant soit une capture plus forte des apports atmosphériques soit une récrétion plus élevée.

Elle apparaît ensuite au niveau de la litière, indiquant des restitutions et des minéralisations très différentes entre les essences.

Dans le sol, les interactions entre essences et microorganismes se traduisent le plus nettement au niveau de la production de nitrates. Zeller et al (2006) ont montré que la

nitrification est extrêmement variable en fonction des essences, très limitée sous le TSF et le sapin de Nordmann, limitée sous épicéa, plus forte chêne et sous hêtre et forte sous Douglas et Pin laricio. Ce contrôle de la production de nitrates se traduit pratiquement directement dans les solutions du sol par une résiduelle de concentration très corrélée à la production.

L'effet de la fertilisation apparaît très nettement au niveau des restitutions des litières, en particulier pour les éléments les plus apportés P et Ca sous les conifères. Il apparaît indirectement au niveau des nitrates et de l'Al. Les peuplements fertilisés ayant une plus forte croissance consommeraient plus de nitrates, ainsi limitant les effets indirects sur la mobilisation de l'aluminium. Cet effet de la fertilisation est particulièrement bien mis en évidence par l'analyse statistique multi-variée qui isole les deux peuplements fertilisés du groupe des non fertilisés (première fonction discriminante).

Dès cette analyse, il apparaît que les différences entre essences résultent bien de processus réactionnels différents. Les modifications des cycles de C et de N sont les moteurs de ces modifications qui devraient influencer l'orientation de la pédogénèse actuelle.

L'échelle d'observation se resserre avec pour la suite de cette étude (chapitre IV à VIII) un nombre d'essences étudiées restreint, ici 3 essences (hêtre, Douglas et forêt native). Les solutions de sol (avec les solutions de litières) vont être étudiées plus en détail (solutions capillaires faiblement liées et solutions capillaires fortement liées).
De plus, des données issues de mesures de spéciation vont être introduites. Les méthodes statistiques évoquées dans le chapitre II (« Matériel et méthodes ») vont être utilisés par la suite.

Paragraphe	**Essences étudiées**	**Matériel étudié**	**Echelle d'observation**
Chapitre III-Ière partie	Toutes les essences	Toutes les solutions	
Chapitre III-IIème partie	Toutes les essences	Solutions de sol (s.l.)	
Chapitre IV à VIII	3 essences choisies	Solutions de sol + distinction selon le potentiel matriciel	

Chapitre IV. Utilisation de la spectrométrie dans le domaine ultraviolet pour étudier des propriétés du DOC et effet de l'essence sur ces propriétés

Avant-propos

La qualité et la dégradation de la matière organique sont des paramètres clés dans les cycles biogéochimiques et plus spécialement dans les sols forestiers sous climats tempérés. Il est par ailleurs bien établi que la chimie des solutions de sol constitue un bon indicateur du fonctionnement actuel de l'écosystème. Du fait du rôle crucial de la matière organique dissoute dans la mobilité et la toxicité des métaux, il apparaît nécessaire de caractériser au mieux les concentrations et propriétés de cette composante dans les solutions naturelles. De nombreuses méthodes sont disponibles afin de caractériser les propriétés de la DOM. Parmi ces méthodes on peut citer la spectroscopie d'émission, de masse, la NMR (Nuclear Magnetic Resonance), la chromatographie liquide ou gazeuse, la pyrolyse, les titrations. A ce titre plusieurs revues des méthodes existantes ont été éditées dont celle de Leenheer et Croué (2003) concernant le DOC dans son ensemble ainsi que celles portant spécifiquement sur les substances humiques par Amblès (2001) puis par Janos (2003). Cependant, on peut remarquer que ces méthodes sont souvent coûteuses, longues et destructives. De plus, une caractérisation complète du DOC nécessite un grand nombre de mesures et, qui plus est, des volumes non négligeables d'échantillons, ce qui n'est pas réaliste avec la plupart des solutions de sol (Dilling and Kaiser, 2002).

La spectrophotométrie d'absorbance dans le domaine ultraviolet (abrégée après en « spectrométrie UV ») peut être utilisée afin de passer outre les limitations dues aux volumes en prédisant un certain nombre de propriétés du DOC ainsi que sa concentration. Les prédictions sont établies soit au moyen de relations empiriques soit au moyen de relations dérivées de l'étude de composants « types » bien connus. Parmi les avantages de la spectrométrie UV on peut noter entre autres :

- La faible quantité d'échantillon nécessaire à l'étude : un volume allant de quelques millilitres à quelques nanolitres peut suffire à mener une analyse (Deflandre and Gagné, 2001).
- La rapidité de l'analyse, le peu de préparation nécessaire ainsi que la non destruction de l'échantillon (Dilling and Kaiser, 2002).

Il apparaît ainsi normal que cette technique ait été employée dans bon nombre d'environnements de surface (Hautala et al., 2000) , incluant même des solutions de sol qu'elles soient collectées sous des fougères (Kalbitz, 2001) ou sous différentes essences (Simonsson et al., 2005). Cependant une revue des utilisations de la spectrométrie UV (cf. premier article) sur des solutions naturelles hors solutions de sol nous a montré que les applications aux solutions de sol sous-estiment les capacités de la spectrométrie UV.

Nous avons vu précédemment que le terme de « solutions de sol » était un terme générique et que des distinctions peuvent être émises en fonction du potentiel matriciel (ψ) (« force de rétention de ces solutions sur la matrice solide »). L'étude des propriétés du DOC collecté à différents potentiels matriciels va permettre d'accéder à la dynamique de ce DOC dans le sol. Ainsi les solutions collectées par des plaques lysimétriques (lysimètres sans tension) vont fournir une information sur la qualité des intrants au système sol. Dans un autre extrême, les solutions collectées par centrifugation ($180 < |\psi| < 1600$ kPa) représentent la dernière fraction de solution accessible par les plantes et les microorganismes et, qui plus est, les variations observées dans les propriétés du DOC pourraient refléter celles de la phase organique solide (Stevenson, 1994; Kaiser and Guggenberger, 2000). Les solutions collectées au moyen des bougies poreuses (lysimètres sous tension) représentent le stade intermédiaire avec une influence des intrants ainsi que de la matière organique solide.

De plus, certaines des propriétés du DOC peuvent être utilisées afin de contraindre des modèles de spéciation des phases aqueuses. Dans un papier de revue Dudal et Gérard (2004) ont montré que des modèles tels que WHAM (Tipping, 1998) et ECOSAT (Keiser and Van Riemsdijk, 2002) peuvent efficacement prendre en compte l'influence de la matière organique sur la complexation organo-métallique et les propriétés acides-bases. L'avantage de ces modèles réside dans le fait qu'ils peuvent prendre en compte la variabilité des substances humiques en considérant des distributions dans les affinités de fixation des protons et des métaux avec l'existence d'interactions électrostatiques entre les espèces en solution. Cependant la plupart des applications de ces modèles sur des solutions de sol ou des solutions de surface accompagnées de mesures des concentrations en substances humiques (acides fulviques, humiques ou les deux types confondus) sont plutôt rares. Les paramètres génériques des substances humiques (au sens large) tels que le poids moléculaire ou la taille des molécules considérées sont utilisés avec leurs valeurs par défaut dans la plupart des études or la modélisation des liaisons métal-organique ainsi que la spéciation des métaux en solution sont très dépendants de ces paramètres.

On peut ainsi dresser une liste d'objectifs que cette étude doit atteindre :

Objectifs de l'étude :

1. ***Faire la synthèse des utilisations de la spectrométrie UV dans les systèmes naturels.***
2. ***Appliquer un certain nombre de relations empiriques (dérivées de la littérature) entre absorbance et propriétés du DOC sur des solutions de sol (obtenues par centrifugation et par lysimétrie).***
3. ***Tester l'effet de l'essence sur les propriétés du DOC ainsi calculées.***

4. ***Vérifier les paramètres génériques du modèle utilisé ici (WHAM VI) avec les propriétés dérivées de la spectrométrie UV***

Dans la suite de ce chapitre les points 1, 2 et 4 seront abordés dans un article de revue qui sera modifié et soumis. Le point numéro 3 a fait l'objet d'une soumission d'article à Soil Science Society of America Journal.

Abbreviations: *UV, ultraviolet; DOC, dissolved organic carbon; DOM, dissolved organic matter; ET, electron transfer; HS, humic substances; HyDOC, hydrophilic carbon; HoDOC, hydrophobic carbon; HPSEC, high pressure size exclusion chromatography; nMw, number average molecular weight; wMw, weight average molecular weight.*

Avant propos

Cette partie reprend un article initialement soumis à Soil Science Society of America Journal (SSSAJ) dans une nouvelle version agrémentée (un grand nombre de figures sont des ajouts vis-à-vis de la version soumise) conservée dans la langue de Shakespeare. Le test sur l'effet des essences soumis initialement a été revu, agrémenté et soumis dans un autre article dans la même revue. Cette version va être revue, raccourcie et resoumise dans une revue acceptant les articles de revue.

"Ultraviolet absorption spectrophotometry to study dissolved organic matter quality in forest soils: review and application"

Jaffrain J.[1], Gérard F.[1*‡], Meyer M.[2], and Ranger J.[1]

[1] Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, UPR1138, INRA, F-54280 Champenoux

[2] LIMSAG, UMR5663 CNRS-Université de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, F-21078 Dijon.

[*] Author to whom correspondence should be addressed: Tel: +33 (0)3 83 39 41 46; Fax: +33 (0)3 83 39 40 69; E-mail: gerard@nancy.inra.fr

[‡] Present address: Rhizosphère et Symbiose, UMR1222, INRA, ENSAM, Place Viala, F-34060 Montpellier.

ABSTRACT

The characterization of dissolved organic carbon (DOC) is crucial for the study and the modeling of metal mobility and toxicity. Ultraviolet (UV) absorption spectrophotometry may be particularly effective since this technique is non-invasive and can provide estimates both easily and inexpensively of several DOC properties from a sample of just a few milliliters. Several of these properties are needed as input for equilibrium speciation models dealing with humic substances. In this study, we selected several relationships linking UV absorbance to various DOC properties of soil solutions held at high matric potential. Consistent predictions were obtained regarding the apparent molecular weight and size, the aromaticity and the biodegradability of the DOC with respect to independent measurements reported in natural waters and on-site observations. We also found that humic substances dissolved in soil solutions were mainly made of fulvic acids, which is a common assumption made in modeling aqueous speciation. Generic values for the molecular weight and size of the fulvic acid employed in the widely used WHAM-VI model database were also in close agreement with our results. In contrast, predicted hydrophobic carbon contents were found to be much lower than 50% of the DOC, another assumption frequently made in aqueous speciation modeling. The use of simulators such as WHAM-VI in combination with UV absorbance measurements

looks promising in order to carry out sound studies of the DOC properties and metal speciation in natural waters, especially when large numbers of field sites must be considered.

Abbreviations: UV, ultraviolet; DOC, dissolved organic carbon; DOM, dissolved organic matter; ET, electron transfer; HS, humic substances; HyDOC, hydrophilic carbon; HoDOC, hydrophobic carbon; HPSEC, high pressure size exclusion chromatography; nMw, number average molecular weight; wMw, weight average molecular weight.

INTRODUCTION

Organic matter quality and degradation are key-factors for nutrient cycling, especially in organic-rich temperate forest soils. It is now well established that the chemistry of soil solutions constitutes a good indicator of the current ecosystem function. The inorganic chemistry of soil solutions has been quite extensively explored as opposed to the range of dissolved organic compounds constituting the organic portion of the dissolved load in soil solutions. However, because of the crucial role of dissolved organic matter (DOM) quality for metal mobility in soils and metal toxicity (Figure 1), it is of paramount importance to attempt to assess its properties and concentration in natural waters.

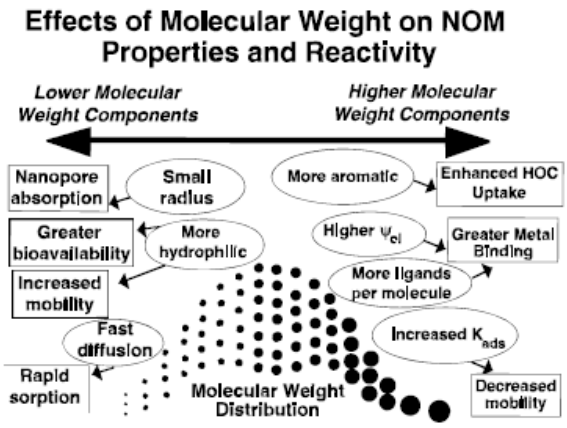


FIGURE 1. Effects of molecular weight on NOM properties and behavior, assuming consistent chemical composition across the MW range.

Figure 1 : Effects of molecular weight on NOM properties and reactivity (from Cabaniss et al., 2000)

A wide range of chemical and physical methods is available in order to determine DOM properties (e.g., emission or mass spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, gaseous or

liquid chromatography, pyrolysis, titrations). Leenheer and Croué (2003) reviewed the techniques for bulk DOC characterization whereas Amblès (2001) and after, Janos (2003) reviewed the methods employed for the characterization of specific organic compounds such as humic substances. However, these methods are often costly, time-consuming and invasive. Furthermore, a comprehensive characterization of the DOC requires a great number of measurements and large sample volumes, which are generally not realistic with soil solutions (Dilling and Kaiser, 2002).

Ultraviolet (UV) absorbance spectrophotometry may be effectively used to overcome sample limitations by providing predictions for several important properties of the DOC and its concentration. Predictions are made with empirical relationships or predictive functions established from well-defined compounds. A sample ranging from only a few milliliters to a few hundred nanoliters is usually required to run an analysis (Deflandre and Gagné, 2001). Moreover, UV absorbance spectrophotometry is a fast technique, requires little preparation and is non-invasive. It is therefore normal that this method has been extensively used to study the DOC within a wide range of surface environments (Hautala et al., 2000), including soil solutions collected in fen areas and temperate forest ecosystems (Kalbitz, 2001; Simonsson et al., 2005). However, we believe that such applications are limited with respect to the actual possibilities of the UV absorbance spectrophotometry for studying DOC properties in natural waters. **A first objective** of the present work was therefore to make a short review of these possibilities.

Nowadays it is quite well accepted that different types of soil solutions can be collected depending on the corresponding soil matric potential (ψ). Studying properties of natural organic matter in solutions collected at high matric potential ($180 < |\psi| < 1600$ kPa) constitutes a **second objective**, given that these solutions may represent a good substitute for the portion of the bulk soil solution that reacts with the soil material. Their chemistry in terms of reacting and product species can serve to assess in situ water-solid interactions (Zabowski and Ugolini, 1990; Ranger et al., 2001b; Gérard et al., 2003) and observed variations in the DOC properties may be related to those of soil organic matter (Stevenson, 1994; Kaiser and Guggenberger, 2000). Therefore, knowledge of organic matter properties dissolved in this type of soil solution may be crucial for the understanding of biogeochemical cycling and ecosystem functioning, which will be addressed in future works.

Moreover, some DOC properties may be used to better constrain aqueous equilibrium speciation models for simulating metal-organic interactions in natural waters. In a review paper, Dudal and Gérard (2004) have recently shown that aqueous chemical equilibrium simulators such as WHAM-VI (Tipping, 1998) and ECOSAT (Keiser and Van Riemsdijk, 2002) models can comprehensively deal with the influence of natural organic matter (NOM) on metal-binding and acid-base properties. The great advantage of these models lies in their ability to handle humic substances (HS) by taking account of distributions in metal and proton binding affinities (chemisorption) along with electrostatic interactions. Nevertheless, applications of these models conducted in soil solutions and surface waters accompanied by measurements of the concentration in both fulvic and humic acids or in bulk HS are scarce. Generic database parameters such as the apparent molecular weight and size of HS are also used by default in these studies. Modeling of metal-organic binding and metal aqueous speciation are obviously dependent on these parameters to various extents. Therefore, UV absorbance spectrophotometry together with the use of predictive functions for the relevant DOC properties may give good estimates of these important model input parameters, which will be demonstrated below. This constitutes the **third objective** of this work. This major outcome of the UV absorbance spectrophotometry will be addressed by comparing predictions with generic database parameter values available in the WHAM-VI model (Tipping, 1998). Furthermore, results could also be used in order to check the validity of standard assumptions made with the concentration in dissolved HS and of the fulvic/humic ratio by applying WHAM-VI and ECOSAT models to natural systems.

OBJECTIVES:

1. *Review of all the published regressions dealing with the use of UV/Vis spectrophotometry to assess DOC quality parameters.*
2. *Application of these regressions on soil solution held at high matric potential and discussion of the results*
3. *Comparison of DOC properties with speciation model input parameters*

The UV properties of the DOM derive from the aromatic carbon content. The π-π* transition absorbs the wavelength corresponding to the UV spectral domain. This molecular orbital is driven by the double-bound carbon of the benzenic–type material (Wieteska, 1986). In terrestrial ecosystems, several pathways are proposed for the origin of these DOM aromatic structures (Stevenson, 1994). In practice, a combination of these pathways (*e.g.*, the "lignin-protein" and the "protein-amine" theories) induces the synthesis of HS (Senesi and Loffredo, 2001). In aquatic environments, HS can be derived from two main sources: at the terrestrial level, from plant organisms and soils (allochtonous substances), and at the aqueous level, from autochthonous substances formed within the water itself (Frimmel, 2001).

The UV absorbance spectrum of DOM is generally featureless and a relatively monotonous decrease in the absorbance with the wavelength is obtained. Baes and Bloom (1990) were the first to invoke the presence of two peaks, at 210 nm and at about 230 nm, in an attempt to interpret the UV spectra of a fulvic acid. They ascribed these two wavelengths to a benzonoid band (Bz) of carboxyl phenols and an electron transfer (ET) band originating from benzoic acid. Following this work, a three-composite band model was developed by Korshin et al. (1997). They added the concept of a composite local excitation (LE) band to the original analytical model (Figure 2).

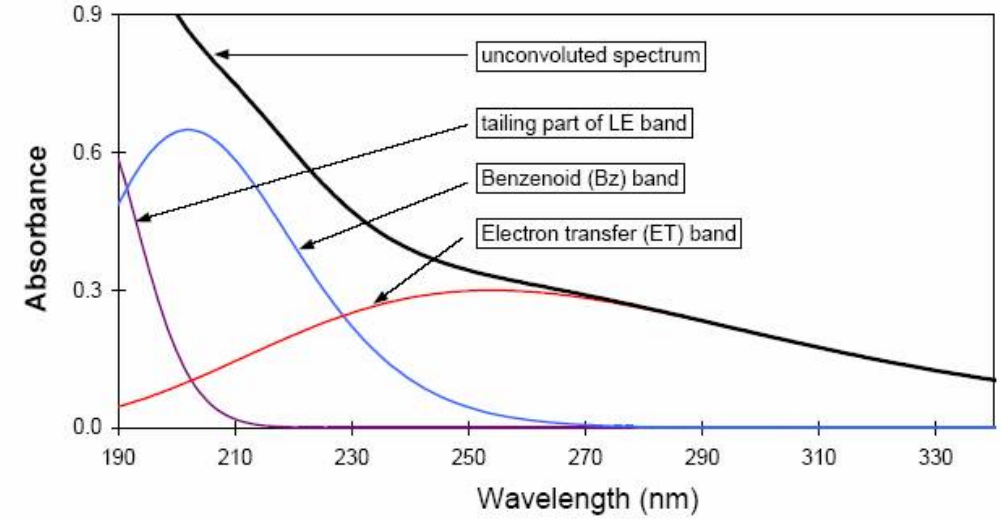
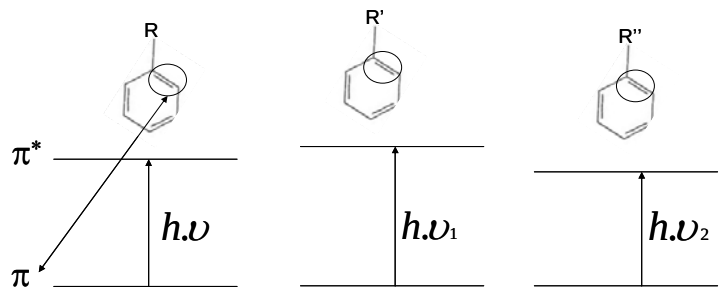


Figure 2. The three-composite band concept (G. Korshin, personal communication)

The biodegradation processes, depending on site-specific properties, may interfere with the substituent size located on aromatic moieties and the distribution of these different benzene-derivatives within the solution. It follows that an impact of the biodegradation processes on the shape of the spectrum is expected, accompanied by a variation in the wavelength of the maximum intensity of the composite ET band. This variation should arise from the variation of the energy gap between the $\pi \rightarrow \pi^*$, which stems from the perturbation of the atomic orbital due to substitution size. This implies that the different benzene derivatives do not react at the same wavelength depending on their substituent size (Wieteska, 1986). Therefore, the contribution of each benzene derivative, weighted by its abundance, leads to some variations in the maximum intensity of the composite ET band, justifying the choice of several wavelengths, depending on the authors (Figure 3).



$$E(e.V) = h.\upsilon = \frac{1254}{\lambda}$$

Figure 3. The biodegradation effect concept

Although the UV absorbance method refers to UV chromophore-containing organic compounds, numerous empirical relationships were found between UV absorbance at some specific wavelengths and several important DOC properties. A relevant selection of such predictive functions is presented in detail in the following section. However, it should be noted that the overall reliability of UV absorbance spectrophotometry for studying DOM properties is reinforced by the lack of influence of the UV beam on DOM photodegradation, although UV irradiation is used in disinfection processes (Bergmann et al., 2002), and that UV present in sunlight exposure can degrade DOC in lakes and wetlands (Waiser and Robarts, 2004). This is probably due to the short-term exposure and the low intensity of the UV beam (Dahlen et al., 1996). A well-recognized problem with UV absorbance is that

dissolved iron and nitrates, ubiquitous in forest soil solutions, can absorb light in the UV wavelength range (Dilling and Kaiser, 2002). This artifact may be corrected from the knowledge of the specific absorbance or absorptivity (*i.e.*, the ratio absorbance/concentration) of the individual compounds, or a threshold value above which the solute is recognized as absorbing UV in a significant way. The pH of the solution sample may have an impact on the absorbance properties of aromatic carbon (e.g. Lawrence, 1980; De Haan et al., 1982; Baes and Bloom, 1990), and this has motivated some authors to recommend buffering the solution to a specific pH value (*e.g.* Chen et al., 1977) in order to be able to compare results obtained in different works. Piccolo et al. (1999) recently proposed mechanisms for this process by showing that the adjunction of acids to a solution concentrated in humic acids can produce the disruption of the weak hydrophobic forces and subsequent conformational arrangements through the formation of intermolecular hydrogen bounds. Nevertheless, a better understanding of such effects is still needed since several other authors also observed the absence of a pH effect on their measurements over a wide wavelength range. For example, Wang and Hsieh (2001) observed no variations in the UV absorbance of NOM from pH = 3.4 to 9.5. The same observation was made by Dilling and Kaiser (2002) in testing the effect from pH = 2 to pH = 6.5 in solutions containing HS only. Weishaar et al. (2003) investigated the same pH range but in natural water samples, and came up with the same results.

Absorbance ratios at different key wavelengths were frequently considered to estimate some properties of the DOM (Reemtsma et al., 1999; Rocha et al., 1999; Chen et al., 2002; Wu et al., 2002). Alternatively, specific UV absorbance values, *i.e.*, the ratio between absorbance and DOC concentration, were used in a number of studies (e.g. Abbt-Braun and Frimmel, 1999; Meier et al., 1999; Imai et al., 2001; Scott et al., 2001; O'Loughlin and Chin, 2004). The most widespread UV absorbance indicator is certainly the specific absorbance at 254 nm, which is routinely used as a water quality parameter in the drinking water industry (see comments in Weishaar et al., 2003). It is commonly referred to as the SUVA (Specific UV Absorbance). The microbial biomass has also been assessed by UV absorbance spectrophotometry since microbial cells are composed of polyaromatic carbon (e.g. Ladd and Amato, 1989). In lakes and marine environments, UV absorbance has been commonly used to estimate the incident light attenuation with water depth (Seritti et al., 1998; Beauclerc and Gunn, 2001). The UV-visible spectrum of alkaline-extractible HS was even proposed, in

combination with principal component analysis, for soil discrimination in forensic science (Thanasoulias et al., 2002). Other multivariate analysis techniques such as partial least square regression were made in an attempt to decipher the spectra acquired from analysis in soil solutions and groundwater (Dahlen et al., 1999; 2000; Simonsson et al., 2005). The spectral slope at a given wavelength interval, in general from 250 nm to 500 nm, has often been used in marine chemistry to assess the variations in optical properties of the DOM (e.g. Wu et al., 2002; Waiser and Robarts, 2004). Deriving a UV spectrum is a well-known procedure in analytical chemistry and has been recently applied to controlled solutions (Ojeda and Rojas, 2004). Different attempts have been made to use derivative spectroscopy to determine nitrate concentrations (Ferree and Shannon, 2001), aromatic components in fuels (Dixit and Ram, 1996) and in natural waters (Vogt et al., 2000). Overall, this method has been poorly developed because of the difficulty in deciphering a spectrum together with the quality of the signal (low signal to noise ratio).

METHODS

A comprehensive review of the literature was carried out to support our selection of the key wavelengths and the corresponding relationships available for predicting DOC properties. We also derived additional regressions based on published data and/or personal communications provided as a complement to published works. Given our study objectives, we selected functions devoted to predictions for the concentration in hydrophobic carbon, the molecular weight (number and weight average, polydispersity), the molecular size, the aromaticity, and the biodegradability of the DOC (Table 1).

Table 1. List of the key wavelengths considered in this study and the corresponding predicted properties of the DOC

DOC property	Wavelength (nm)	Reference
Concentration	250	De Haan et al. (1982)
	330 †	Moore (1985)
	250	Edwards and Cresser (1987)
	350	
	254	Brandstetter et al. (1996)
	254	Deflandre and Gagné, (2001)
	300	Clark et al. (2002)
	400	Worral et al. (2002)
	285	Barreto, et al. (2003)
Hydrophobic carbon content	260	Dilling and Kaiser (2002)
	270	Akkanen et al. (2001)
	280	Kalbitz et al. (2003)
Concentration in fulvic, tannic and lignosulfic acids	260, 280, 300, 320, 340, 350	Lawrence (1980)
Molecular weight (weight average and number average) and polydispersity	280	Chin et al. (1994) Zhou et al. (2001)
	250, 365	Peuravuori and Pihlaja (1997)
Apparent molecular size	280, 350	Korshin et al. (1999b)
Aromaticity	272	Traina et al. (1990) Chin et al. (1994)
	280	
	250, 365	Peuravuori and Pihlaja (1997)
	254	Croué et al. (2000) Weishaar et al. (2003)
Humification index §	280	Kalbitz et al. (2003)
Humification index ¶	285	Kalbitz (2001)
Color	270	Akkanen et al. (2001)
Biodegradability	280	Kalbitz et al. (2003)
	280 ‡	Schwesig et al. (2003)
Fulvic acid/humic acid index	300, 400	Artinger et al. (2000)

† Concentration in Fe ($mg.L^{-1}$) involved in the predictive function

‡ Concentration in Al ($mol.L^{-1}$) involved in the predictive function

§ By emission fluorescence spectra

¶ By synchronous fluorescence spectra

Additional key wavelengths were considered and corresponding predicted properties such as fulvic acid/humic acid, humification indexes, and the color, were used to check the consistency of the results with regard to the literature. It should be observed that the color

may be indicative of the relative abundance of fulvic acid *vs*. humic acid in natural waters (see Hautala et al., 2000), hence, its consideration in this study. Furthermore, we also considered key wavelengths recognized for their ability to predict the concentration in DOC since predictions can be evaluated by comparison with measured DOC concentrations, unlike the above DOM properties for which no measurement was performed in this study.

Dissolved organic carbon concentration

One of the first attempts to apply UV spectrophotometry to surface environments was made for the purpose of predicting the total organic carbon in lake waters (De Haan et al., 1982). Moore (1985) proposed the absorbance at 330 nm to estimate the DOC content in peat water, and obtained a good fit (r = 0.98 with inclusion of the Fe content in the regression). Following these innovative works, Edwards and Cresser (1987) established linear relationships between UV absorbance at 250 nm and 350 nm and the DOC in order to study the contribution of each stream to the river DOC. The absorbance at 254 nm was considered by Brandstetter et al. (1996) on natural waters, including soil solution, stem flow and throughfall, with great success (r = 0.96, N = 80). The same wavelength was considered by Deflandre and Gagné (2001) to estimate DOC content of sediment porewater. Here again a good correlation was found (r = 0.95, N = 75). Worral et al. (2002) observed a relationship involving absorbance at 400 nm in waters from an upland peat catchment (r = 0.91, N = 38). Clark et al. (2002) successfully used the absorbance at 300 nm (r = 0.97, N = 11) in a riverine to marine transition zone. In a Brazilian lake in which DOC is mainly composed of fulvic acids, Barreto et al. (2003) established a good correlation between absorbance at 285 nm and DOC (r = 0.99, N = 13). Much more recently, O'Loughlin and Chin (2004) found a good relationship at 280 nm in sedimentary porewater (r = 0.96, N = 16). The same wavelength was considered in Matsunaga et al. (2004) to predict samples of DOC in lakes, rivers and reservoir waters. Alternatively, instead of using a single wavelength, the integration of the spectrum in the 250-400 nm range can be considered for DOC predictions (Wang and Hsieh, 2001). The interest of this method resides in the possibility of reducing the random error involved by considering a single wavelength.

Hydrophobic and hydrophilic ratio

The reference method for the fractionation of the DOC according to its hydrophobicity is based on ion-exchange resins such as XAD-8. The resin preferentially adsorbs the hydrophobic fraction, which consists mainly of the UV-chromophore aromatic compounds. The hydrophobic compounds amount to HS (Frimmel, 1990). The fraction passing through the column is usually referred to as the hydrophilic fraction. The hydrophilic fraction poorly adsorbs UV (Dilling and Kaiser, 2002). Based on this property, these authors successfully used the 260 nm wavelength to predict the concentration in hydrophobic DOC (HoDOC) under different species and field sites (r = 0.99 with N = 18, r = 0.98 with N = 92, and r = 0.99 with N = 92 for spruce, pine and beech, respectively). We also established a significant relationship at 270 nm (r = 0.90, N = 14) from the data available in Akkanen et al. (2001). Using data reported in Kalbitz et al. (2003), a similar result was obtained (r = 0.90, N = 13) but the absorbance at 280 nm was involved (see both regressions in Figure 4).

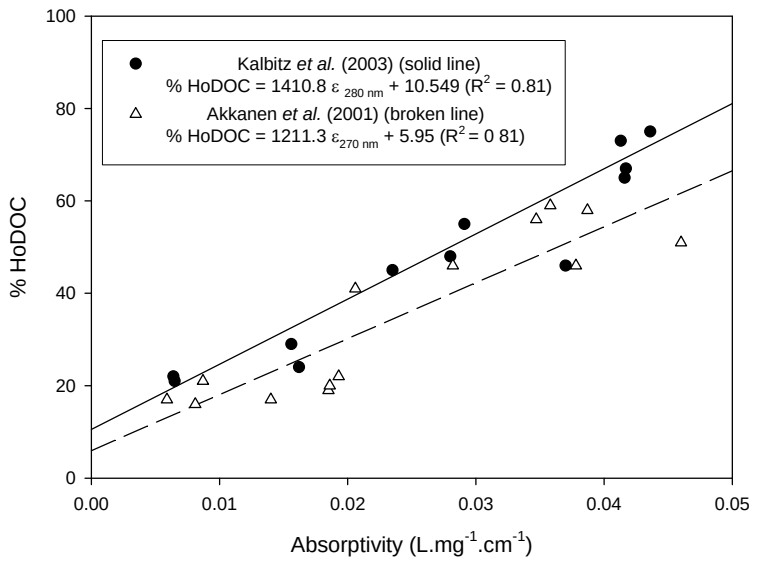


Figure 4. Relationships between the percentage of hydrophobic carbon and the absorptivity (absorbance/DOC) derived from data published in the literature and using two different wavelengths (ε_{280} nm represents the specific absorbance at 280 nm; ε_{270} nm is the specific absorbance at 270 nm).

We have tested the available regression with the one calculated before to assess the variation in hydrophobic content estimation according to the regression used (Figure 5)

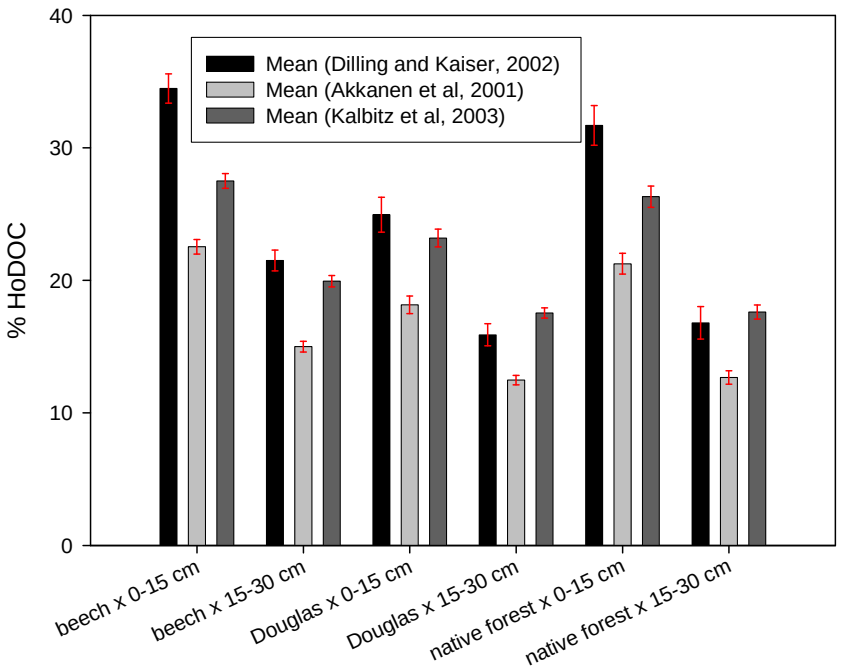


Figure 5: Comparison of the results for the percentage of hydrophobic carbon in solution with the different regressions

It is interesting to note that Lawrence (1980) designed a numerical method to estimate the concentration of three organic fractions of the DOC, identified as fulvic acid, tannic acid and lignosulfic acid. Knowledge of the specific absorbance of these compounds at three wavelengths leads to a system of three equations and three unknowns (the concentration of these compounds), which can be solved with a spreadsheet programme. In the present work, the combinations between six wavelengths (260, 280, 300, 320, 340 and 350 nm) were tested.

Molecular weight and polydispersity

Several authors proposed an estimation of the apparent molecular weight of humic compounds and UV absorbance. Chin et al. (1994) found a very good correlation between the molar absorptivity at 280 nm and the weight average molecular weight (wMw) measured by high pressure size exclusion chromatography (HPSEC) (r = 0.98, N = 12). As shown in Figure 3, additional good correlations with the number average molecular weight (nMw) and the polydispersity were obtained from their data (r = 0.91 and r = 0.73, respectively, with N = 12).

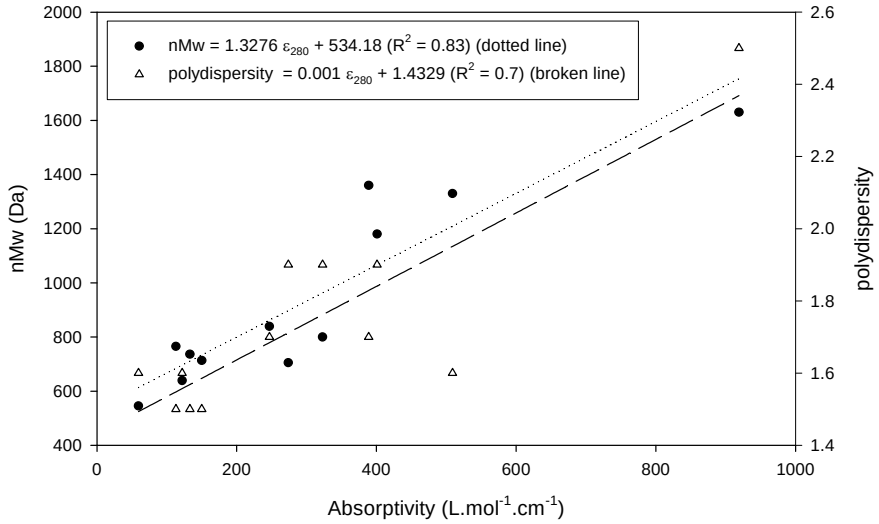


Figure 6. Relationships between the number-average molecular weight and the absorptivity at 280 nm (black circle and dotted line) derived from the data published in Chin et al. (1994). The same approach was carried out with the polydispersity (white triangle and broken line) from the data available in the same publication. In the equations, ε280 nm stands for the specific absorbance at 280 nm.

Peuravuori and Pihlaja (1997) also reconsidered data in Chin et al. (1994) in addition to new ones in order to estimate the number average molecular weight (nMw) of HS. By taking 40 samples into account, they obtained r = 0.88 with the absorptivity at 280 nm and r = 0.84 with the ratio absorbance at 250 nm over absorbance at 365 nm, commonly referred to as the E2/E3 ratio. An even better correlation between the molar absorptivity at 280 nm and the molecular weight was proposed by Zhou et al. (2001) (r = 0.96 with either wMw or nMw). It should be noted that statistical techniques such as partial least square regression can be applied for the purpose of determining the molecular weight (Dahlen et al., 1999).

Special attention should be given to the predictive relationships derived from works combining UV spectrophotometry and HPSEC measurements since a debate exists as to the nature of the humic acid analog that should be used to calibrate this technique and that could affect prediction accuracy. Peuravuori and Pihlaja (1997) did not recommend proteins to calibrate HPSEC and supported the use of polystyrene sulfonates. On the contrary, Perminova et al. (1998) and Piccolo et al. (1999) recommended polysaccharides and argued that polystyrene sulfonates tend to overestimate the apparent molecular weight. O'Loughlin and Chin (2001) pointed out an increase of the apparent molecular weight as a function of the wavelength in their technical notes. However, given the wavelength commonly used in HPSEC, *i.e.*, 220 nm to 280 nm, they concluded that such an increase should remain

insignificant. We have tested the available regressions to assess the variation in the estimation of weight average molecular weight (Figure 7), number average molecular weight (Figure 8) and the polydispersity (Figure 9) with our UV data.

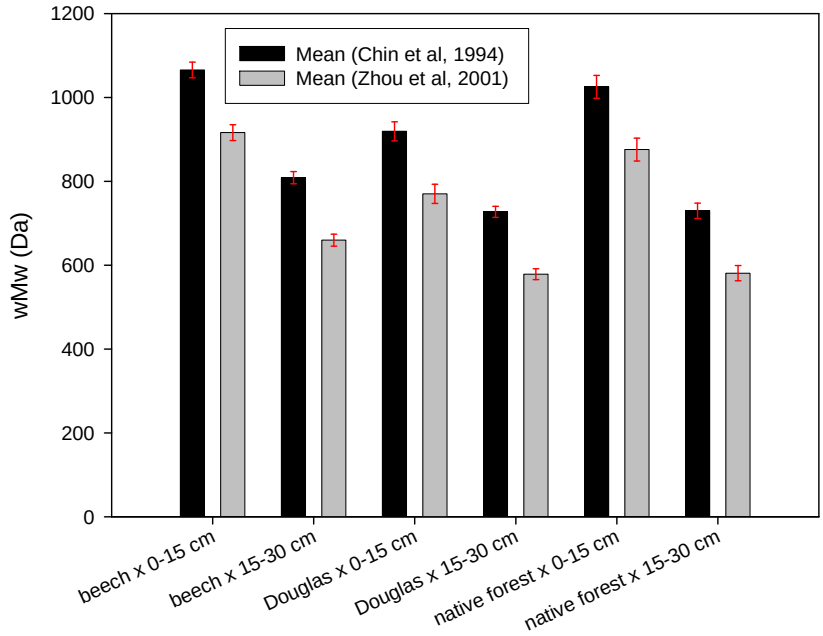


Figure 7: Comparison of the results for weight average molecular weight with the different regressions

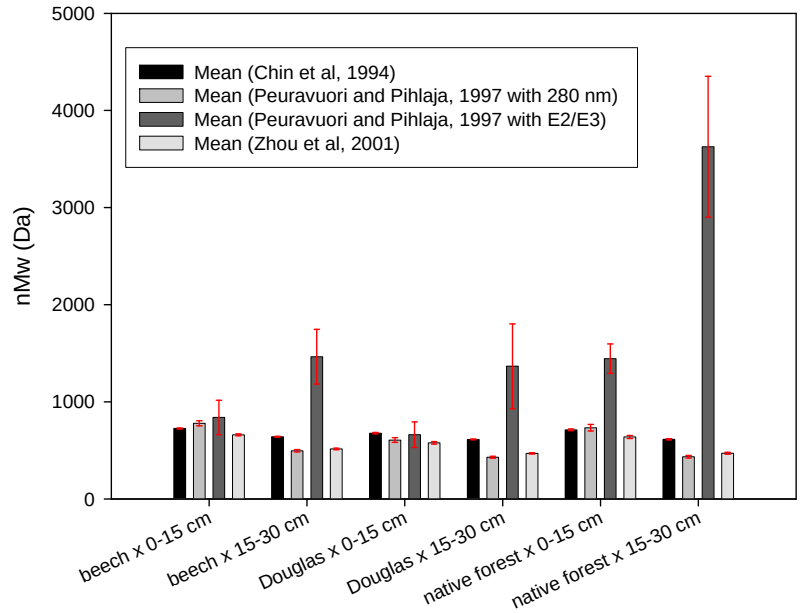


Figure 8: Comparison of the results for number average molecular weight with the different regressions

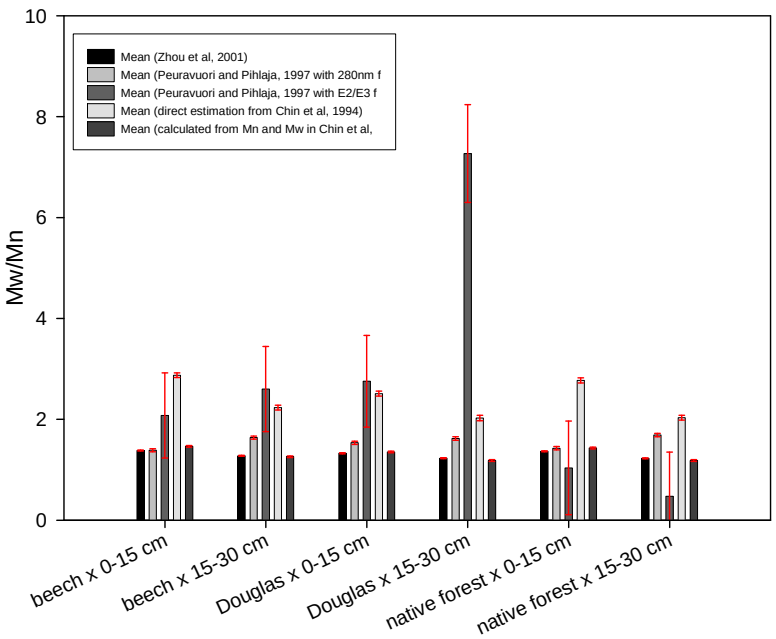


Figure 9: Comparison of the results for polydispersity with the different regressions

Apparent molecular size

The width of the ET band may be indicative of the apparent molecular size of HS (Korshin et al., 1999ab), since chromophores are more likely to interact each other in larger molecules because of the larger conformational degree of freedom. Therefore, the larger the band width is, the larger the gyration radii of the molecules should be. To calculate this property of the DOC, the two wavelengths delimiting the half width of the ET band were used in the following equation (Korshin et al., 1999ba) (Eq. 1):

$$\Delta ET = 2.18.\left(Ln\left(\frac{A_{280}}{A_{350}} \right) \right)^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{[Eq. 1]}$$

where ΔET is the half-width of the ET band (in electron-volt; e.V.), and A_{280} and A_{350} are the absorbance measured at 280 and 350 nm, respectively. The former wavelength corresponds to the maximum intensity of the ET band whereas the latter corresponds to the end of the band.

Based on the good relationship obtained between data measured by small-angle X-ray diffraction and ΔET (r = 0.81, N = 10; and r = 0.88 after discarding an outlier), the apparent molecular size of HS can be predicted (Korshin et al., 1999aa).

Aromaticity

Many relationships can be found in the literature between the absorbance and the aromaticity of the DOC, which can be measured by ^{13}C-NMR. Aromaticity is defined by the ratio of aromatic carbon divided by the sum of aromatic and aliphatic carbon (Hatcher et al., 1983). Traina et al. (1990) first proposed the use of the specific absorbance at 272 nm as a substitute for the percentage of aromatic carbon. Alternatively, Chin et al. (1994) and Peuravuori and Pihlaja (1997) successfully used the 280 nm wavelength for the same purpose (r = 0.95, N = 12 and r = 0.92, N = 12, respectively). A good correlation with the E2/E3 ratio (r = 0.88, N = 12) was also found in Peuravuori and Pihlaja (1997). Alternatively, Korshin et al. (1999ba) observed a good correlation between the specific absorbance at 254 nm, ΔET and the percentage of aromatic carbon. Similarly, Croué et al. (2000) obtained a good fit (r = 0.94, N = 18) between absorptivity at 254 nm and aromaticity. The same correlation was established in Weishaar et al. (2003) but the fit is better (r = 0.98, N = 13).

To sum up the outcomes of these works, it appears that the estimation of aromatic carbon content of the DOM should be done in the 254 nm to 285 nm range, with good results around 280 nm (McKnight et al., 1997; Kalbitz et al., 1999). To support this hypothesis, McKnight et al. (1997) observed a decrease of the correlation coefficient as the wavelength increased (r = 0.87 at 300 nm and r = 0.65 at 400 nm). We used the available regressions to assess the variation in aromaticity estimation according to literature (Figure 10)

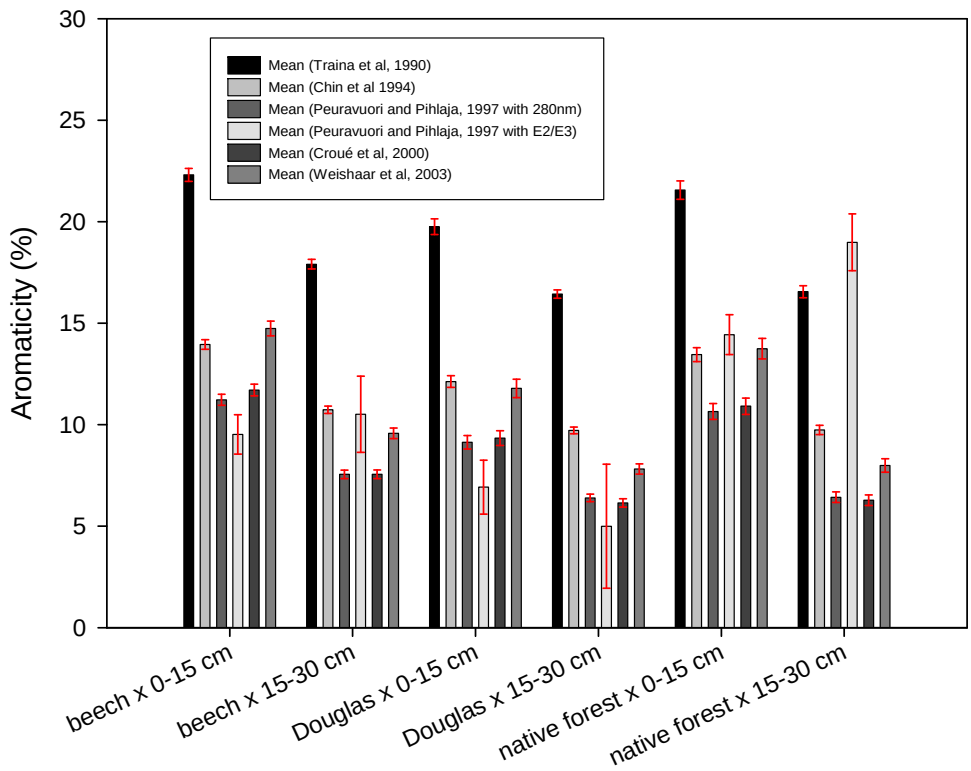


Figure 10: Comparison of the results for the aromaticity of DOC with the different regressions

Biodegradability index

According to Marschner and Kalbitz (2003), DOM biodegradability is controlled by three main factors, which can be classified according to a gradient going from intrinsic properties (*e.g.*, carbohydrate content, lignin-derived polyphenols, proteins) to distant controlling factors (site-specific parameters) and including surrounding conditions (soil and solution parameters). The influence of the first factor was tested in Kalbitz et al. (2003). One of the outcomes of this work is the relationship between the DOM mineralization after 90 days and the specific UV absorbance at 280 nm (r = -0.89, N = 13) obtained by curve fitting on the published data (Eq. 2).

$$\% \, DOC_{labile} = 145.86 e^{(-82\,413\, \varepsilon 280)} \qquad \text{[Eq. 2]}$$

where %DOC labile stands for the percentage of the initial DOC that is potentially mineralizable and ε_{280} stands for the specific absorbance at 280 nm (in $L.mg^{-1}.cm^{-1}$).

The second factor, *i.e.*, surrounding conditions, was tested in Schwesig et al. (2003) and a good correlation coefficient was established between mineralization of DOC after 130 days of incubation and the specific absorbance at 280 nm (r = -0.90, N = 21). They also observed a slight increase of the correlation coefficient (up to r = -0.92) by adjunction of solution parameters such as total aluminum content and the total carbon content among the explanatory variables of the regression.

It is well recognized that the biodegradation of the DOC is an important process for ecosystem functioning since it affects other important processes such as nitrification rates. Consistently, Strauss and Lamberti (2002) observed that the nitrification rate was significantly correlated with the SUVA (r = -0.47, N = 18). Therefore, this result suggests that the higher the quality of carbon (*i.e.*, the less aromatic), the lower the nitrification rate.

Another measure of the biodegradability of DOC in relation to UV absorbance was based on the chemical oxygen demand caused by the biodegradation process. These methods were essentially applied in lake waters (e.g. De Haan et al., 1982; Aoki et al., 2004) and were thus not considered below. We applied the available regressions for mineralizable carbon estimation accordint to the different authors in a way to assess the variation according to the regression used (Figure 11)

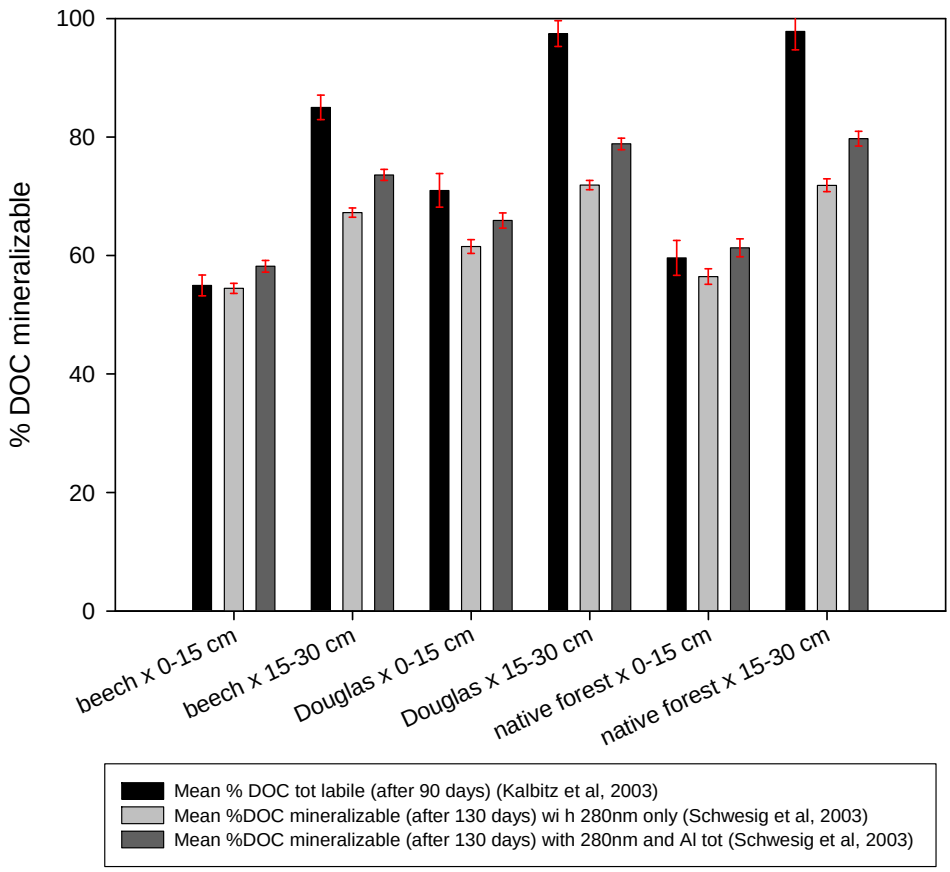


Figure 11: Comparison of the results for the percentage of mineralizable carbon with the different regressions

Humification index

Different relationships are proposed in order to predict the degree of humification of the DOC. A humification index is usually involved and depends on the degree of aromatic structure polycondensation (Senesi et al., 1989). The well-know E4/E6 (absorbance at 465 nm and 665 nm, respectively), first proposed by Chen et al. (1977) and subsequently used in numerous studies (*e.g.* Thomsen et al., 2002; Titeux et al., 2002; Uyguner et al., 2004) requires an adjustment of the pH within the range of 7 to 8. Since it is an invasive approach, this ratio will not be considered afterwards. It should also be noted that another problem with this method stems from the need to use concentrated or purified HS.

Otherwise, the absorbance of a natural solution at 665 nm may fall within the instrumental noise. Much more recently, Olk et al. (2000) found a good correlation (r = 0.95, N = 12) between light absorbance at 465 nm and the free radical concentration of dissolved humic acids. Since the concentration of organic free radicals is related to aromatic polycondensation

and molecular complexity (Senesi, 1990), this concentration could be used to evaluate the degree of humification of DOM. Since the absolute values of absorbance at 465 nm are also close to the background noise in natural soil solutions (see figure 1 in Simonsson et al., 2005), this method will not be considered below either.

Similarly to UV absorbance, fluorescence spectroscopy has been frequently used to assess the characteristics of dissolved organic compounds (Miano et al., 1988). The fluorescence response of aqueous solutions has been used to assess the degree of humification of organic matter (Zsolnay et al., 1999). More recently, Kalbitz (2001) established a significant relationship (r = 0.73, N = 20) between the specific absorbance at 285 nm and the humification index determined by synchronous fluorescence spectra (Kalbitz et al., 1999). By curve fitting on data published in Kalbitz et al. (2003), another good relationship can be established by combining the humification index by synchronous fluorescence spectra and the specific absorbance at 280 nm (r = 0.78, N = 13). By the same token, by curve fitting on the same data, it is possible to estimate the humification index that can be measured by emission (r = 0.94, N = 13) (Zsolnay et al., 1999) with the specific absorbance at 280:

$$HI_{em} = 665.74\ \varepsilon_{280} - 4.66 \qquad \text{[Eq.3]}$$

where HI_{em} stands for the humification index usually calculated by emission fluorescence spectrometry and ε_{280} stands for the specific absorbance at 280 nm (in $L.mg^{-1}.cm^{-1}$).

Fulvic acid/ humic acid index and colour

A classification of HS relying on the absorbance at 300 and 400 nm was proposed in Artinger et al. (2000) and re-applied by Claret et al. (2003). From these works, it is possible to estimate the fraction of HS (fulvic acid or humic acid) responsible for the absorbance spectra by plotting either the specific absorbance at 300 nm or 400 nm versus their ratio (E3/E4). Below E3/E4 = 3.6, the composition is dominated by humic acids whereas larger ratio values would indicate a fulvic acid-like DOM.

The color, usually expressed in Hazen units (mg Pt $.L^{-1}$), could be estimated by UV absorbance. Predictions can be made at several wavelengths ranging from 400 nm to 450 nm. Hongve and Akesson (1996) and, later, Hautala et al. (2000), tested several wavelengths. The use of such a UV-defined color is a good alternative to the human factor in estimation with

reference solutions of hexachloroplatinate, and is widely used in surface waters. For example, the water color of 20 lakes in Michigan was determined with the absorbance at 440 nm (Pace and Cole, 2002). By curve fitting on the data published in Akkanen et al. (2001), it is possible to predict the color of an aqueous solution using the 270 nm wavelength with a correlation coefficient of 0.98 (N = 14) (Eq.4), although this wavelength is well-beyond the range recommended in most studies (400 nm to 465 nm).

$$TCU = 1.9442e^{(102\,4\,\varepsilon_{270})} \qquad \text{[Eq.4]}$$

where TCU represents the true color units expressed in Hazen units ($mg.Pt.L^{-1}$) and ε270 stand for the specific absorbance at 270 nm (in $L.mg^{-1}.cm^{-1}$).

We decided to test this new regression established at 270 nm and to compare the corresponding predictions with standard values measured in natural waters since regressions developed by Hongve and Akesson (1996) were not available in the literature.

Measurement intercorrelations

Provisions should be made when comparing a predicted DOM property to another one because of the likelihood of intercorrelation between the absorbance measured at different wavelengths. As a matter of fact, by plotting the absorbance measured at different wavelengths, the smaller the wavelength difference, the better the relationship is (see figure 3 in Worral et al., 2002).

Using our data and considering the UV absorbance at 260 nm as an example, we found that the correlation with the absorbance at 220 nm was much weaker (r = 0.43) than at 300 nm (r = 0.99), even if the wavelength difference is the same (Δλ= 40 nm). This observation should be explained by the fact that the absorbance values measured at 260 nm and 300 nm belong to the composite ET band, whereas the absorbance at 220 nm belongs to the composite Benzonoid band (Korshin et al., 1999b).

SOME RESULTS AND DISCUSSIONS

Influence of nitrates, iron and pH

We corrected absorbance values for the influence of nitrates by using the additivity properties of the Beer-Lambert's law (Wieteska, 1986; Wang and Hsieh, 2001) and using data in Simeon et al. (2003), who studied the specific absorbance of two conformation states of the nitrate ion ($\alpha(NO_3)$ and $\beta(NO_3)$) within the wavelength range of 250 nm to 350 nm. The distribution of these two conformation states depends on temperature and can be calculated using equations reported in Simeon et al. (2003). Theoretical nitrate absorbance was then calculated in each sample at T = 25°C, using measured concentrations (see Table 2). Nitrate absorbance was always found below 0.002 absorbance units at the selected key wavelengths (see Table 1). Such low values did not significantly alter the absorbance of soil solutions. This result was in accordance with Imai et al. (2001) who stated that the presence of nitrates (and borates) did not affect the measurement of UV absorbance at 260 nm**.** Regarding the effect of dissolved iron, its concentration in soil solutions was always well below the threshold above which Fe may absorb UV in a significant way, *i.e.*, 5 $mg.L^{-1}$ (Dilling and Kaiser, 2002). No influence of the pH on UV absorbance was considered in this study. Soil solutions held at high matric potential showed pH variations ranging from 3.5 to 5.5 (see Table 2). We therefore made the assumption in accordance with recent observations, particularly those made in natural waters (Wang and Hsieh, 2001; Weishaar et al., 2003) and supported by the narrower range of pH measured in our samples.

Predictions of DOC concentrations and properties

Each of the linear relationships established between the different predictions of the DOC concentration and the measurement were found to be statistically significant ($p < 0.001$). However, values taken by the R-squared coefficients showed that only about 50% of the actual DOC variations were correctly predicted. This was not surprising since only HS would absorb UV and NOM cannot be readily made from such compounds. Data scatter also suggested that the ratio of humic over non-humic substances randomly varied in soil solution samples. Although it was based on measurements in soil solutions, the regression proposed by

Brandstetter et al. (1996) failed to give better results. This may be due to preparation artifacts since analyzed samples were frozen at -20°C for storage in Brandstetter et al. (1996) and freezing can promote DOM polymerisation and light scattering.

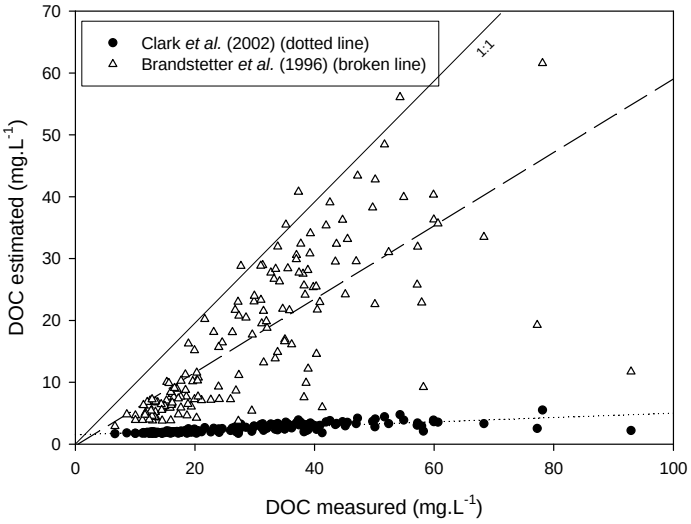


Figure 12. Relationships between DOC measured in acidic soil solutions held at high matric potential and DOC estimated by means of two predictive functions only, for better clarity.

The percentage of hydrophobic carbon in the soil solution samples as calculated by means of three predictive functions (see Table 1) are listed in Table 3. The linear relationship proposed by Dilling and Kaiser (2002) gave the highest estimates of the hydrophobic content, with a mean value ranging from approximately 35% in the top soil solutions, collected at the beech plot, to approximately only 16% further down and under Douglas-fir. The lower predicted values were observed for regression already shown in Figure 2, established from data in Akkanen et al. (2001). The corresponding mean predicted value ranged roughly from 23% to 13% of hydrophobic compounds.

Predictions for concentrations in fulvic, tannic and lignosulfic acids made according to Lawrence (1980) were disappointing since the sum always exceeded the concentration in DOC. Moreover, the concentration in lignosulfic acid often took negative values. Almost each soil solution sample showed a E3/E4 ratio above the 3.6 threshold, which is consistent with the fulvic acid domain (Artinger et al., 2000; Claret et al., 2003). It should be noted that the general trend outlined above for the effects on the specific UV absorbance of tree species and soil depth was not observed for this ratio since we found a more marked effect of tree species

compared to soil depth. The values taken by this fulvic acid over humic acid index under beech and Douglas fir were not statistically different but were significantly larger than in soil solutions collected in the native forest stand. This suggested that DOM was more fulvic-like under planted species. Peuravuori and Pihlaja (2004) argued that the composition of HS (humic or fulvic acid-like) may be linearly related to solution pH. The Spearman rank-order correlation between pH and the E3/E4 ratio was significant ($r = -0.567$, $N = 135$) and thus corroborates this statement. The inverse relationship indicated that the DOM was more humic acid-like in less acidic soil solutions.

The two regressions used to predict the weight average value, wMw, gave slightly different results (Table 4). A mean value ranging from about 1100 Da to 600 Da depending on soil depth and tree species was calculated. Amongst the four different regressions we used for predicting the number average molecular weight, nMw, three of them gave roughly the same results and exhibited a mean value ranging from about 800 Da in the surface soil interval under beech, to ~400 Da in solutions collected under Douglas fir at the 15-30 cm interval (Table 5). Such predicted wMw and nMw values were found to be in accordance with most of the measurements for surface water fulvic acids as reported in Cabaniss et al. (2000) and Perminova et al. (2003). Results were also consistent with DOM collected in lake sediment porewaters (Perminova et al., 2003). The predictive function involving the E2/E3 ratio, proposed by Peuravuori and Pihlaja (1997), gave much larger estimates (mean nMw ~ 700 Da up to about 3600 Da) and inconsistent SD values (exceeding the mean). Moreover, this method also led us to calculate nMw values that increased with soil depth. Such a trend is contrary to results obtained with other regressions, not limited to those predictions of nMw and wMw presented above but extended to other DOM properties (including the concentration in DOC).

The polydispersity of the DOM was calculated by combining the different predictions for nMw and wMw and also by means of the regression established in the present study from published data (see Figure 3). In most cases, predicted polydispersity was found to range between approximately 1.7 and 1.2. This maximum was consistent with reported values for some freshwaters fulvic acids and within the range of several aquatic DOM (Cabaniss et al., 2000; Perminova et al., 2003). Predictions made with the data in Chin et al. (1994) were found to be about twice as large, since the mean values ranged from ~2.9 to 2.0. With respect to measured values for HS and DOM of various origins, predictions approached values

observed for unfractionated peat HS and soil humic acid but were still within the range of aquatic HS reported in the literature (Perminova et al., 2003). As expected, inconsistent results were obtained when using nMw predictions based on the E2/E3 ratio for calculating the polydispersity, regardless of the origin of the wMw values and, in particular, a polydispersity less than the unit value was found.

Regarding the molecular size, mean predicted values ranged from roughly 80 nm to 110 nm. Predictions were found to be similar to values reported by Rice et al. (1999) for a peat humic acid. Moreover, these values agreed well with the results measured by small-angle neutron scattering in Pranzas et al. (2003) for several aquatic HS.

Predictions for the aromaticity, *i.e.*, the percentage of aromatic carbon in the DOC, were highly dependent on the regression used. The method based on the E2/E3 ratio was found to be particularly unsuccessful, since negative values were always obtained. Such a singular result may give rise to the findings of Novack et al. (1992), who concluded that the prediction of aromaticity through UV absorbance spectrophotometry should be applied to base-extracted soil fulvic acids only. Nevertheless, consistent results were obtained by applying the other regressions, which gave aromaticity values ranging from 6% to 23% according to soil depth and tree species and depending on the regression used. Regarding these two latter factors, their effect followed the trends observed for the specific absorbance (see Figure 4). Overall larger aromaticity values were obtained with the regression proposed by Traina et al. (1990) and lower values were calculated using the regression in Croué et al. (2000), both based on the specific absorbance at 254 nm, and in Peuravuori and Pihlaja (1997), who considered the 280 nm wavelength (see Table 1). All these predictions were consistent with the Suwannee River fulvic acid, which has an aromaticity ov 24.8% (Hur and Schlautman, 2003), and were also within the range reported in different lakes for fulvic acids (McKnight et al., 2001).

Predictions for the humification index by synchronous fluorescence spectra according to Kalbitz (2001) were always positive and mean values ranged from 0.75 to 0.62. These predictions were in agreement with measurements made by synchronous fluorescence spectra in mineral soils (Kalbitz et al., 1999). The predicted values of the humification index by emission fluorescence (Kalbitz et al., 2003) were very low compared to measurements reported in Zsolnay et al. (1999) for generic HS. Moreover, negative values were punctually obtained. These observations clearly indicated the poor reliability of this predictive function and UV absorbance can definitely not be a substitute for a measurement of the humification

index by emission, as opposed to predictions of the humification index by synchronous spectra. Therefore, this study suggested that the use of the absorbance at 285 nm, together with the predictive function proposed by Kalbitz (2001), can be used as a reasonably good prediction of the humification index by synchronous spectra of the DOM in the acidic soil solutions studied.

Biodegradability indexes, which indicate the percentage of the bulk DOC potentially mineralizable by micro-organisms, predicted according to Kalbitz et al. (2003) and Schwesig et al. (2003), although referring to different incubation times (90 and 130 days), gave similar results ranging from ~50 to about 100% of the DOC. It therefore appears that the soil solutions contained high contents of easily biodegradable DOM, and that its biodegradability increased with soil depth. It should also be mentioned that values taken by these indexes indicated a lower biodegradability of the DOC in broadleaf plots, which was in accordance with the thicker litter layer in the beech plantation and the natural forest plot, compared to the Douglas-fir. By the same token, beech is known for having a poorly mineralizable litter and, on the contrary, Douglas-fir is known for having one of the easiest biodegradable litters (Gloaguen and Touffet, 1980; Prescott et al., 2004; Hobbie et al., 2006).

Lastly, predicted values for the color were small regarding measurements in natural waters (Akkanen et al., 2001). Results fell within the range usually measured in tap water: from 2 to 6 mg $Pt.L^{-1}$ (Hongve and Akesson, 1996). In contrast, values measured in lake waters typically ranged from about 15 mg $Pt.L^{-1}$ to 100 mg $Pt.L^{-1}$. This underestimation of the color may stem from the use of the 270 nm wavelength in the present study, which is far from the 410 nm wavelength recommended by Hongve and Akesson (1996). Hautala et al. (2000) suggested that the color of the solution is controlled by the presence of dissolved humic acids. We tested this using a Spearman rank-order correlation between the color and the fulvic/humic acid index (*i.e.*, E3/E4 ratio) calculated in the previous section. We found a weakly significant ($p < 0.05$) but positive correlation between these two properties ($r = 0.16$, $N = 155$), thus, in contradiction with the expected larger amount of humic acids with color. This was not surprising given the inconsistency of the predicted values for the color we made with the 270 nm wavelength. Hautala et al. (2000) also suggested that the fluorescence properties of the DOM may be ascribed to fulvic acids. The Spearman correlation coefficient between the color and the humification index by synchronous spectra, used here as a proxy for the fluorescence behavior of the DOM, was greatly improved ($r = 0.997$, $N = 155$).

However, we believe that such an excellent correlation was mainly due to the marked intercorrelation between the absorbance at 270 nm and the absorbance at 280 nm (R^2=0.996) and thus was certainly meaningless.

Input model parameters

As discussed in Dudal and Gérard (2004), models such as the WHAM-VI model (Tipping, 1998) can be considered to deal comprehensively with the influence of NOM on metal binding and speciation in soil solutions and surface waters. Model applications to natural systems, however, are rather scarce so far and may be hampered by a lack of knowledge of HS properties. Regarding this modeling, we showed that some of the database parameters for the generic fulvic acid used in the WHAM-VI model were within the prediction ranges. Indeed, the finding was very satisfactory since our data consistently showed that the HS that occurred in our samples were dominated by fulvic acids.

First, consistent results were obtained for the predicted molecular size, which is established at 80 nm in the WHAM-VI model. By the same token, the generic molecular weight of fulvic acid in the model is established at 1500 Da, which satisfactorily confirmed the good prediction-model correspondence. However, mean predicted values were slightly less (see Tables 4 and 5). Another approach can be used, which consists in combining different predicted properties of the DOM. Before applying it, it should first be kept in mind that predictions made for wMw referred to HPSEC measurements of the DOM and thus should encompass the full range of organic compounds including the hydrophilic fraction. As a consequence, by assuming no interaction between hydrophobic and hydrophilic compounds, it may be possible to express the weight average molecular weight of the DOM as a function of the sum of the number average molecular weight of the hydrophobic and hydrophilic fractions weighted by their relative abundance (Eq. 5).

$$wMw = HoDOC.nMw_{Hydrophobic} + HyDOC.nMw_{Hydrophilic} \qquad \text{[Eq.5]}$$

where HyDOC and HoDOC correspond to the fraction of hydrophilic and hydrophobic DOC, respectively. $nMw_{Hydrophobic}$ and $nMw_{Hydrophilic}$ correspond to the number average molecular weight of each fraction.

Predicted values of the bulk number average molecular weight (see Table 5) were assigned to the hydrophilic fraction, given that hydrophilic compounds were found to be much more abundant than hydrophobic fractions in our solution samples (see Table 3). Using combinations of predicted values of wMw and nMw with HoDOC and HyDOC, we calculated a set of number average molecular weight values for the hydrophobic fraction. Mean values ranged from 1270 to 2030 Da depending on the combination of input parameters used in Eq. 5 and the overall mean was equal to 1530 Da. This value is remarkably close to the generic value set for the fulvic acid in the WHAM-VI model.

The fulvic nature of the DOM contained in the soil solutions studied also confirmed the validity of a common approximation made in applying models such as WHAM-VI to natural waters. Model users hardly ever possess measurements of the fulvic/humic ratio in natural solutions and, by default, HS are considered to be entirely made of (generic) fulvic acid (Dudal and Gérard, 2004). In contrast, the present application of the UV absorbance spectrophotometry invalidated another assumption frequently made by model users when measurements of either the HS concentration or the speciation of at least one target metal (typically used in model calibration by adjusting the concentration in HS) are unavailable; generally, half of the DOM is ascribed to fulvic acids and the rest is inert (or weakly binds to metals). We have previously seen that the mean predicted concentrations in hydrophobic carbon (or HS) were much lower, from about 35% to only 13%, depending on soil depth, tree species and predictive regression. This value was significantly less but it must also be said that most of these model applications were performed in surface waters and not in acidic soil solutions collected in a forest soil and held at high matric potential. It seems conceivable that the abundance of HS increased from soil to surface waters although it is difficult to demonstrate because of scaling issues.

Influence of soil depth: adsorption *vs*. biodegradation processes

The decrease in specific UV absorbance with soil depth may arise from the concomitant effect of the biodegradation and adsorption processes of NOM properties. In our study, the specific absorbance decrease was the result of a decrease in both DOC concentration and specific UV absorbance, which resulted in an overall decrease in hydrophilic and hydrophobic DOC,

although the relative proportions in each fraction evolved toward more hydrophilic DOC as depth increased.

As a consequence, assuming that biodegradation was the main cause of these variations, the relative abundance of the hydrophilic fraction would show a decrease according to soil depth, given the higher biodegradability of low molecular weight compounds. However, the inverse trend was observed (see Figure 3). In contrast, the hydrophobic DOC is known to be less easily biodegradable by microorganisms and, above all, this fraction of the DOM is recognized as being preferentially adsorbed by soil solids, especially iron oxy-hydroxides (*e.g.* Jardine et al., 1989; Kaiser et al., 2002). Therefore, adsorption is very likely to be mainly responsible for the relative decrease in hydrophobic carbon *vs*. hydrophilic carbon. Moreover, this process was surely more efficient than the biodegradation for the decrease of the DOC concentration with soil depth.

CONCLUSIONS

We demonstrated in the present study the ability of the UV absorbance spectrophotometry to provide estimations of some important properties of the DOC in acidic soil solutions held at high matric potential by centrifugation. However, provisions should be taken before applying blindly any regression as great variation in the estimates exists according to the regression used. We compared predicted properties to independent measurements made in a range of surface environments using standard analytical techniques. We believe the method merits further attention as it enabled us to study DOC properties in a very large number of samples in a fast, inexpensive and non-invasive way, as required in a context of generalization of studies related to DOM properties and metal speciation to other field situations (watershed and regional scale, etc.). Additional possibilities surely exist in other types of natural waters, such as in surface waters, given that most of the measured data that served either to derive predictive functions or to evaluate the predictions we made here were derived from a wide range of surface environments, wherein soils represent a little portion. However, we also believe that a generic key wavelength cannot be definitely assigned to a given property since the maximum intensity of the composite ET band depends on the contributions of the different compounds (each with its own maximum intensity wavelength) to the overall (composite) ET band. These variations in the ET-band maximum intensity and corresponding

wavelength stem from biological and chemical factors. Nevertheless, only a small number of inconsistent predictions were found here. Failures concerned predictions for concentrations in DOC, fulvic, tannic and lignosulfic acids, the humification index by emission, and the color. Conversely, we obtained good results in predicting the following properties:

- ⇒ concentration in hydrophobic carbon;
- ⇒ humic/fulvic acid index;
- ⇒ molecular weight (number and weight averages), polydispersity and molecular size;
- ⇒ aromaticity and humification index by synchronous spectra;
- ⇒ biodegradability.

Clearly, such knowledge can be profitably used in subsequent studies devoted to the dynamic of the DOC. In the soil studied, it appeared that the biodegradation and sorption processes both acted significantly on DOC dynamics and that the latter process seemed more efficient. With respect to the modeling of metal aqueous speciation in natural waters, these results certainly look promising since the method makes it possible to predict the amount of HS and to assess whether HS turn out to be fulvic acid-like or humic acid-like. We found a dominance of the fulvic fraction, which was in agreement with the standard hypothesis made when equilibrium speciation models like WHAM-VI are applied to natural waters. These are key parameters for models mechanistically accounting for HS. The results also enabled us to invalidate the choice of the generic values available for fulvic acid in WHAM-VI, at least concerning its molecular weight and size. We are therefore convinced that combining the use of UV absorbance-based predictions and equilibrium speciation models can seriously improve model accuracy, especially when metal speciation measurements are lacking, making model calibration impossible.

Avant propos

Cette partie reprend un article soumis à Soil Science Society of America Journal (SSSAJ) et aussi conservé dans la langue de Shakespeare. Cet article correspond aux **tests de l'influence de l'essence sur la qualité du DOC**, qualité vue simplement au moyen de l'absorbance spécifique à l'UV (sans utilisation des régressions présentées dans l'article précédent). La version présente n'est, bien sûr, pas définitive mais correspond à la dernière version soumise et reprend les corrections souhaitées par l'éditeur lors d'une précédente soumission.

Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry

Jaffrain J.[1], Gérard F.[1*‡], Meyer M.[2], and Ranger J.[1]

[1] Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, UPR1138, INRA, F-54280 Champenoux

[2] LIMSAG, UMR5663 CNRS-Université de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, F-21078 Dijon.

[*] Author to whom correspondence should be addressed: Tel: +33 (0)3 83 39 41 46; Fax: +33 (0)3 83 39 40 69; E-mail: gerard@nancy.inra.fr

[‡] Present address: Rhizosphère et Symbiose, UMR1222, INRA, ENSAM, Place Viala, F-34060 Montpellier.

ABSTRACT

Ultraviolet spectrophotometry was used to investigate the effects 30 years after planting of tree species substitution on the aromatic carbon content and related properties of the DOC. Precautions were taken to correct measurements for the absorbance of nitrates and dissolved iron. In litter leachates, a significant reduction in the aromatic content of DOC was found in the Douglas fir plantation but not in the beech plantation. The disturbance of short-term C-dynamics revealed agrees well with field observations. Significant differences in aromatic content were also found in capillary soil solutions from the two planted stands. Overall, these modifications produced by the substitution of trees, 30 years previously mostly concerned the beech plantation. Soil processes, and probably adsorption, played a central role in controlling the quality of DOC in this soil and appeared to be influenced by the species planted. In solutions flowing through macropores, changes in the aromatic content were only detectable in the surface soil of the beech plantation. We found a more pronounced effect of tree substitution in capillary solutions filling soil micropores, where the aromatic content of DOC might to some extent be controlled by soil organic matter. Our results also suggest that long-

term C-dynamics in the natural forest were more disturbed by the beech plantation than by the Douglas fir plantation.

INTRODUCTION

The concentration and composition (i.e. quality) of natural organic matter are variables which control nutrient cycling. Because trees interact markedly with their environment, the common practice of tree species substitution or shifting usually leads to ecosystem modifications (e.g. Binkley, 1995). It is well-established that the chemistry of soil solutions constitutes a good indicator of current ecosystem functioning (e.g., Zabowski and Ugolini, 1990; Smethurst, 2000; Ranger et al., 2001a). And although the inorganic chemistry of soil solutions has been quite extensively studied, less attention has been paid to the quality of dissolved organic carbon (DOC) (Ströbel et al., 2001).

A broad range of chemical and physical methods are available to assess the different properties of DOC (Leenheer and Croué, 2003). However, most of these techniques are costly, time-consuming and invasive, and require a large sample volume, even for a single analysis such as measuring the concentration in humic substances (Martin-Mousset et al., 1997; Simonsson et al., 2005). These analytical constraints generally constitute a limiting factor when it comes to studying soil solutions (Dilling and Kaiser, 2002). Ultraviolet (UV) absorption spectrophotometry is commonly used to study various properties of the DOC, such as its aromaticity, hydrophobic content and biodegradability (e.g., Hautala et al., 2000; Dilling and Kaiser, 2002; Croué et al., 2003; Uyguner et al., 2004). The method is rapid, requires little sample preparation, is non-invasive, and only small amounts of sample are needed (Chen et al., 2002). UV absorption spectrophotometry has been used extensively in a number of surface environments (e.g. McKnight et al., 1997; Maurice et al., 2002; O'Loughlin and Chin, 2004), including soil solutions sampled in fen areas and temperate forest ecosystems (Kalbitz, 2001; Simonsson et al., 2005). Specific absorption at 254 nm (i.e. measured absorbance divided by the DOC concentration), referred to as the SUVA (Specific UV Absorbance), has been used for many years to assess the aromaticity of DOC. SUVA is used routinely as a criterion for water quality by the drinking water industry (see for example Weishaar et al., 2003). The specific absorbance value, or absorptivity, measured at different key wavelengths

has also been used to assess a variety of properties, such as aromaticity, hydrophobic content, apparent molecular weight and size, and biodegradability (e.g. Chin et al., 1994; Peuravuori and Pihlaja, 1997; Kalbitz et al., 2003; Simonsson et al., 2005). A review of the literature allowed us to select the most commonly used wavelengths (Table 1). Empirical relationships are usually established between absorptivity and various DOC properties established using standard methods. However, applicability to different field sites appeared uncertain and could be misleading, because of the heterogeneous nature of DOC and the expected spatial and temporal variability of its properties (Marschner and Kalbitz, 2003). We have therefore chosen to restrict our study to relative variations in specific absorbance, which are indicative of relative differences in the aromatic carbon content and related properties of the DOC (see Table 1).

Table 1. Key wavelengths selected in this study and corresponding reference works.

Wavelength (nm)	Property	Reference
250	Aromaticity, apparent molecular weight	Peuravuori and Pihlaja (1997)
254	Aromaticity	Abbt-Braun and Frimmel (1999), Croué et al. (2003), Hur and Schlautman (2003)
260	Hydrophobic carbon content	Dilling and Kaiser (2002)
265	Relative abundance of functional groups	Chen et al. (2002)
272	Aromaticity	Traina et al. (1990)
280	Hydrophobic carbon content, humification index, apparent molecular size	Chin et al. (1994), Korshin et al. (1999), Kalbitz et al. (2003)
285	Humification Index	Kalbitz et al. (2000)
300	Characterization of humic substances	Artinger et al. (2000)
340	Color	Scott et al. (2001)
350	Apparent molecular size	Korshin et al. (1999)
365	Aromaticity, apparent molecular weight	Peuravuori and Pihlaja (1997)
400	Humic Substances characterization	Artinger et al. (2000)
436	Quality indicator	Abbt-Braun and Frimmel (1999)
465	Relative abundance of functional groups	Chen et al. (2002)

The present work thus aimed to use UV absorption spectrophotometry to study the influence of the substitution of certain tree species in a native forest (reference plot) on DOC properties in different types of soil solutions. Substitution had occurred about 30 years previously. The influence of both soil depth and water potential were also taken into account in order to broaden our view of the dynamics of organic matter in the soils covered by different tree species. The composition and dynamics of soil solutions may vary as a function of matric potential (ψ) because of differences in residence times, implying different contact times with soil solids and variations in the nature and intensity of physical and biological processes (Zabowski and Ugolini, 1990; Giesler et al., 1996; Ranger et al., 2001a; Gérard et al., 2003). A relatively comprehensive view of the dynamics of organic matter can thus be achieved by studying soil solutions with different matric potentials.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Soil solutions were sampled in the Breuil-Chenue forest (Morvan, France, 47°18’10” latitude and 4°4’44” longitude). This site is located on a south-tilted granite plateau with a mean elevation of approximately 650 m a.s.l.. The mean annual temperature is roughly equal to 9°C and mean annual precipitation and potential evapotranspiration values reach approximately 1280 mm and 640 mm, respectively. The soil has been classified as a Typic Dystrochrept, according to the USDA (1994) and as an Alocrisol, according to the AFES (1992). The soil is well-aerated. The mean pH and organic-C content are pH 4.4 and 60 $g.kg^{-1}$, respectively. The soil cation exchange capacity is about $1.07.10^{-3}$ $molc.kg^{-1}$ with a base saturation of 18%. Vegetation cover corresponds to plantations of different tree species planted in 1976 to replace a clear-cut native forest. The native forest is dominated by beech (*Fagus sylvatica L.*). Oak (*Quercus sessiliflora* Smith) is found less frequently. In addition to the samples collected in a reference plot of native forest, we focused our study on soil solutions collected in two planted stands: beech (*Fagus sylvatica L.*), a deciduous species, and Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco), a coniferous species. The difference in the thickness of the holorganic horizon (hereinafter referred to as the O-horizon) in the three forest stands was marked. We

measured an O-horizon of 6 to 8 cm in the two broadleaves plots (native forest and beech plantation), versus only about 1 cm in the Douglas fir stand.

Methods

On-site soil solutions were sampled using zero-tension plate lysimeters and ceramic suction-cups maintained at a constant suction ($|\psi| \sim 40$ kPa). We also extracted solutions by centrifuging fresh samples in the laboratory. This enabled us to consider three types of soil solutions, hereinafter referred to as leaching, low capillary and high capillary solutions, respectively. Leaching solutions circulate in interconnected macropores driven by the gravitational force while capillary solutions are almost immobile as they are retained by capillary forces in narrower, interconnected pores. High capillary solutions constitute a good proxy for a solution that reacts with soil material (Zabowski and Ugolini, 1990; Giesler et al., 1996; Ranger et al., 2001a; Gérard et al., 2003). The DOC properties in this type of soil solution are related to those of the soil organic matter (Stevenson, 1994; Kaiser and Guggenberger, 2000).

Leaching solutions were collected using the zero tension plate apparatus installed immediately below the O-horizon. Two replicates of the litter leachates were available for each forest stand. Suction cup-lysimeters were located at a depth of 15 and 30 cm (five replicates). These two types of soil solution were collected monthly from June 2003 to late January 2004. Thus a total of 30 samples of litter leachates and 98 samples of low capillary soil solutions were obtained. Fresh soil samples used in the centrifugation method were collected at two soil depth intervals: 0-15 cm and 15-30 cm depth, which broadly correspond to the A and B soil horizons, respectively. A total of 155 high capillary solution samples were collected during seven field campaigns, unevenly distributed over the winter, spring and fall of 2003. During the summer, drought conditions did not supply sufficient solution to perform chemical characterizations.

The centrifuge drainage method enabled the collection of capillary solutions corresponding to a high matric potential (Giesler and Lundström, 1993; Ranger et al., 1993; Giesler et al., 1996; Gérard et al., 2003). A JOUAN KR4 22 centrifuge was used at room temperature (20 °C) for this purpose. This apparatus enables the centrifugation of six soil samples of approximately 1600 cm^3 at a fixed temperature (20 °C), the samples being placed

in a double-bottomed polycarbonate tube consisting of an upper soil holding cup with a perforated base and a lower solution collecting cup. A stepwise procedure was adopted to extract the portion of capillary solutions corresponding to the highest matric potential. A first extraction was performed at 1000 rpm for 20 minutes, yielding capillary solutions corresponding to $|\psi| < 180$ kPa. The second step consisted in centrifuging the same samples for an additional 20-minute period at 3000 rpm. Capillary solutions corresponding to a matric potential range of 180 to 1600 kPa were thereby obtained.

The samples were filtrated at 0.45 µm (Pall Corporation, metricel membrane filter) in the laboratory and stored at T = 4 °C in the dark prior to analysis, usually performed within two days. The iron content was determined by ICP-OES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY180). Nitrate and DOC concentrations were measured by ionic chromatography (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA, model X320) and using a carbon analyzer (Shimadzu Biotech, Manchester, UK, TOC 5050), respectively. A rod-electrode was used to measure the pH (Sentron Europe BV, Roden, Netherlands). UV absorption spectra were measured at a constant temperature (T = 25 °C) with either a Cary 50 or a Cary 500 UV-Visible spectrophotometer (Varian Scientific Instruments, Palo Alto, CA, USA), both instruments producing identical results. As pointed out in the literature (Nowicka-Jankowska, 1986), we complied with the warm-up procedure recommended by the manufacturer. Spectra were acquired between 200 and 500 nm at a scan rate of 150 nm per minute and with a uniform data point interval of 0.5 nm. Samples were placed in a Hellma quartz cell (Suprasil 300) with a 1-cm optical path length. The cell holder was connected to a RE106 (Lauda) water circulator (T = 25 °C), while each sample was equilibrated in a water bath for at least 15 min prior to measurement. Double-deionised high-purity water (18.2 MΩ.cm), obtained using a Maxima (USF Elga) cartridge system designed for trace analysis, was employed to collect baseline data and as a reference. Some measurements were duplicated randomly in order to ensure the validity and repeatability of the scans thus performed. The pH of the samples was neither corrected nor buffered.

Statistical analysis of the results was ensured using the commercial Unistat™ and the Sigmastat™ packages. Analyses of variance (ANOVA) were run under the General Linear Model (Lane, 2002). We tested the effects of tree substitution in litter leachates with a one-way ANOVA, whereas in capillary solutions the influence of plantations and soil depth was tested by means of two-way ANOVA. The normality and homoscedasticity postulates had

been checked prior to variance analysis. Multiple comparisons were performed with the Holm Sidack test (= 0.05), as suggested by Glantz (2002).

RESULTS

Inorganic absorbing solutes

A commonly-acknowledged problem with the spectrophotometry method is that dissolved iron and nitrates also absorb light in the selected UV wavelength range (e.g. Simonsson et al., 2005). With respect to nitrates, this artifact can be corrected using the specific absorbance, or absorptivity, of the individual species and the additivity property of the Beer-Lambert law. It should be noted that nitrate concentrations exhibited variations which depended on both the nature of the planted tree species and soil depth (Tables 2, 3 and 4).

Table 2. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in litter leachates. Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species.

	pH		Fe		NO_3		DOC		$SUVA_{254nm}$	
			mg.L^{-1}						L.g^{-1}.cm^{-1}	
	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE
Beech	4.65^{a}	0.1	0.28^{a}	0.05	2.91^{a}	0.57	25.89^{a}	2.95	33.9^{a}	0.8
Douglas	4.55^{a}	0.15	0.3^{a}	0.05	5.26^{a}	1.77	33.32^{a}	3.93	30.3^{b}	1.0
native forest	4.17^{b}	0.07	0.35^{a}	0.06	0.56^{b}	0.21	41.6^{a}	5.9	36.0^{a}	0.6

$SUVA_{254nm}$: specific UV absorbance at 254 nm

SE: standard error

Table 3. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in low capillary soil solutions (collected by means of tension lysimeters). Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species and soil depth.

		pH		Fe		NO_3		DOC		$SUVA_{254nm}$	
				mg.L^{-1}						L.g^{-1}.cm^{-1}	
Depth	Species	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE
-15 cm	Beech	5.2^{a}	0.06	0.01^{a}	0.002	1.75^{a}	0.66	5.36^{a}	0.8	11.6^{a}	1.1
	Douglas	4.68^{b}	0.04	0.05^{b}	0.007	18.27^{b}	3.07	19.02^{b}	2.93	17.2^{b}	1.6
	native forest	5.14^{a}	0.1	0.02^{c}	0.006	0.05^{a}	0.02	10.95^{c}	1.54	18.6^{b}	1.2
-30cm	Beech	5^{a}	0.12	0.006^{a}	0.001	0.9^{a}	0.33	4.05^{a}	0.5	9.7^{a}	1.0
	Douglas	4.68^{b}	0.03	0.02^{d}	0.004	26.79^{c}	4.09	12.36^{d}	2.94	10.5^{a}	1.4
	native forest	5.32^{a}	0.06	0.006^{a}	0.002	0.03^{a}	0.01	4.65^{a}	0.34	8.9^{a}	1.1

$SUVA_{254nm}$: specific UV absorbance at 254 nm

SE: standard error

Table 4. Mean values for pH, specific absorbance at 254 nm and concentrations of dissolved organic carbon, nitrates and iron in high capillary soil solutions (collected by centrifugation). Concentrations are given in mgL^{-1}. The different letters denote the mean values exhibiting significant differences ($p < 0.05$) with respect to tree species and soil depth.

		pH		Fe		NO_3		DOC		$SUVA_{254nm}$	
		mg.L^{-1}								L.g^{-1}.cm^{-1}	
Depth	Species	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE	Mean	SE
0-15 cm	Beech	3.97^{a}	0.05	0.37^{a}	0.03	34.23^{a}	5.21	39.84^{a}	2.28	16.2^{a}	0.5
	Douglas	4.11^{a,b}	0.06	0.26^{b}	0.03	26.55^{a}	5.52	37.23^{a}	2.3	11.9^{b}	0.5
	native forest	4.31^{b}	0.05	0.44^{c}	0.05	1.69^{b}	0.05	40.57^{a}	2.73	14.5^{c}	0.6
15-30 cm	Beech	4.53^{c}	0.06	0.04^{d}	0.004	19.24^{a,c}	2.89	18.18^{b}	1.33	8.9^{d}	0.5
	Douglas	4.64^{c}	0.07	0.03^{d}	0.003	19.16^{a}	4.33	16.5^{b}	1.13	6.2^{e}	0.6
	native forest	5.07^{d}	0.04	0.03^{d}	0.005	1.59^{b}	0.24	23^{b}	3.5	6.5^{e}	0.5

$SUVA_{254nm}$: specific UV absorbance at 254 nm
SE: standard error

First of all, we corrected the absorbance measurements for the influence of nitrates by making use of the additivity properties of Beer-Lambert's law (Wieteska, 1986; Wang and Hsieh, 2001). The extinction coefficients for nitrates as a function of temperature were taken from the work by Simeon et al. (2003). In any case, the calculated contribution of the nitrate absorption did not exceed 0.015 absorbance units and was therefore negligible. This result is illustrated by Figure (1), which depicts the variations in both nitrate absorbance and measured absorbance as a function of wavelength. Note that the results shown in this Figure corresponded to the litter leachates samples and soil solution samples presenting the highest nitrate contents.

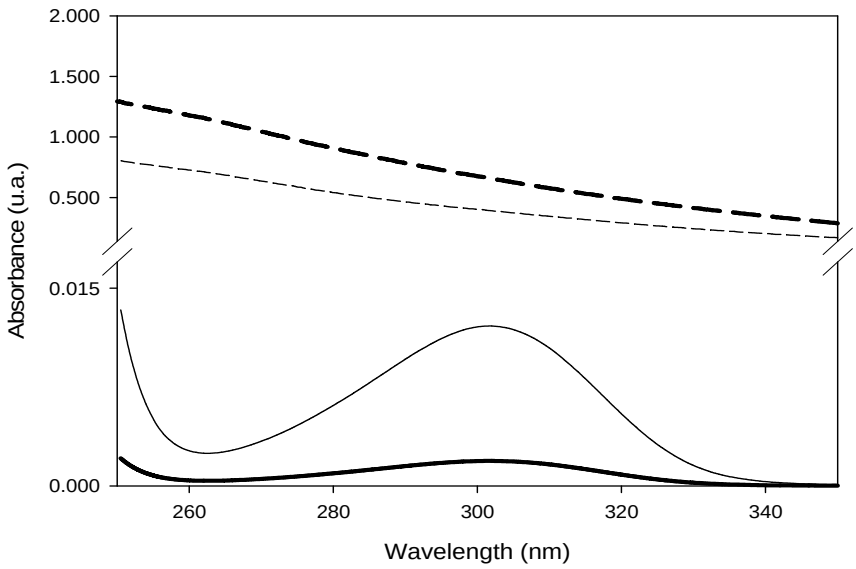


Figure 1. Absorbance measured in soil solution samples with the highest nitrate concentrations (104.5 mg.L^{-1}; thin dashed line) and litter leachate (16.3 mg.L^{-1}; thick dashed line), and calculated contribution due to nitrate absorption (thin continuous line for the soil solution sample, and thick continuous line for the litter leachate).

Measured absorbance can also be corrected for the absorbance of dissolved iron, based on the work by Weishaar et al. (2003) concerning the absorbance of Fe^{3+} in the presence of aromatic DOC. However, knowledge of the absorptivity of Fe^{3+} is limited to the wavelength of 254 nm, which is commonly used in studies addressing the quality of natural organic matter (e.g. Korshin et al., 1996). By using the concentrations in dissolved iron (see Tables 2, 3 and 4), we calculated that Fe^{3+} absorbance was slight, as it ranged from 2% of the measured absorbance in litter leachates to 4% in high capillary solutions. Such a small contribution of Fe^{3+} absorbance to the measured absorbance was expected, given the relatively low iron concentrations encountered in this soil, as is usual in well-aerated soils (Weishaar et al., 2003).

Variations in the pH can also act upon the absorption properties of aromatic carbon (e.g. Lawrence, 1980; De Haan et al., 1982; Baes and Bloom, 1990). Buffering the solution to a specific pH has even been recommended to enable an unbiased comparison between studies (e.g. Chen et al., 1977). Piccolo et al. (1999) suggested that this pH dependency of the UV absorption properties of DOC might be caused by the disruption of weak hydrophobic forces and subsequent conformational changes. However, during the present study we decided to ignore the potential influence of pH on absorptivity. We believe that a clearer and more broad-based understanding is required before accounting for or correcting such pH effects,

since several authors found no influence over broad wavelength and pH ranges, such as Dilling and Kaiser (2002) and Wang and Hsieh (2001) in solutions containing humic substances only (from 200 nm to 600 nm and pH = 2 to pH = 9.5). More recently, Weishaar et al. (2003) investigated natural water samples and also observed a lack of pH effect over similar pH ranges. In our case, the mean pH of different types of soil solutions ranged from pH = 4 to 5.3 (see Tables 2, 3, and 4). This narrow range reinforced the assumption that the influence of pH on the specific absorbance of DOC could be set aside in our case.

Quality of dissolved organic matter

In all samples, we measured a relatively constant reduction in the specific absorbance of DOC as the wavelength increased. This trend was accompanied by a less marked influence of tree substitution. The greatest influence was observed in litter leachates at low wavelengths (around 254 nm). Variance analysis further revealed that the influence of tree substitution varied according to the type of soil solution and soil depth.

In litter leachates, we detected a lack of significant influence of tree substitution on DOC concentrations (Table 2). However, we found that this factor significantly influenced specific absorbance, and thus the aromatic content of the DOC transferred downwards with litter leachates. The lowest values were obtained in solutions collected beneath the O-horizon of the Douglas plantation (Figure 2). The influence of this coniferous plantation on DOC quality in litter leachates was marked, as significant differences were observed throughout the wavelength range (see Table 1). Higher specific absorbance values were exhibited by litter leachates from the natural forest. Intermediate values of between 272 nm and 400 nm were found in the beech plantation. These results thus showed that the O-horizon of the Douglas fir stand released much less aromatic DOC than either planted or "natural" deciduous stands, and this, 30 years after substitution. It follows that the aromaticity and related properties of the DOC, such as hydrophobic carbon content, apparent molecular weight and size, were higher (and biodegradability lower) in litter leachates collected under broadleaves and especially in the context of natural forest.

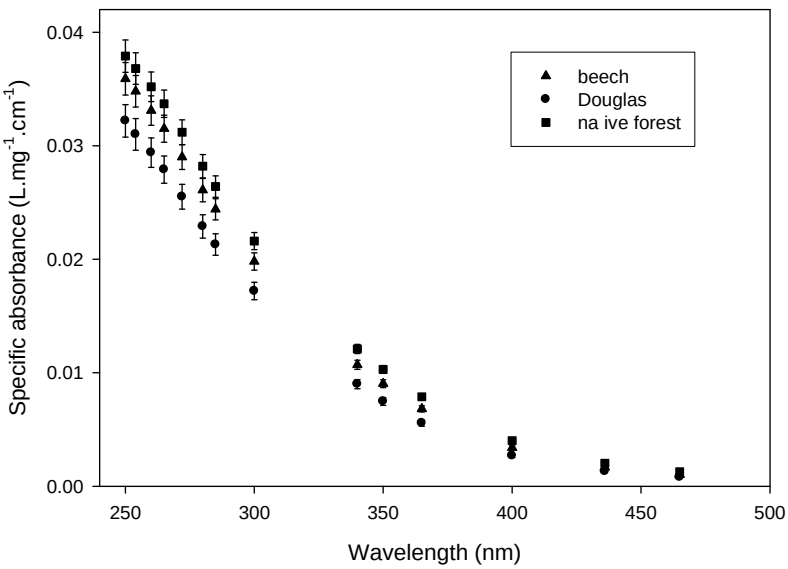


Figure 2. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected beneath the O-horizon in the different forest stands. Error bars correspond to the standard error.

In low capillary solutions collected at a depth of 15 cm beneath the O-horizon, we found that DOC concentrations varied significantly, as follows: Douglas > native forest > beech. The difference between the beech plantation and the native forest plot disappeared at a depth of 30 cm (Table 3). Using UV spectrophotometry, it was possible to see that the effect of soil depth was more pronounced than that of tree substitution (Figure 3), the influence of which was only noticeable from 250 to 350 nm and in samples collected at the surface (i.e. 15 cm depth). The aromatic content and related DOC properties were found to be significantly lower in low capillary solutions collected in the beech plantation. By contrast, we found no significant difference between the Douglas fir plantation and the native forest.

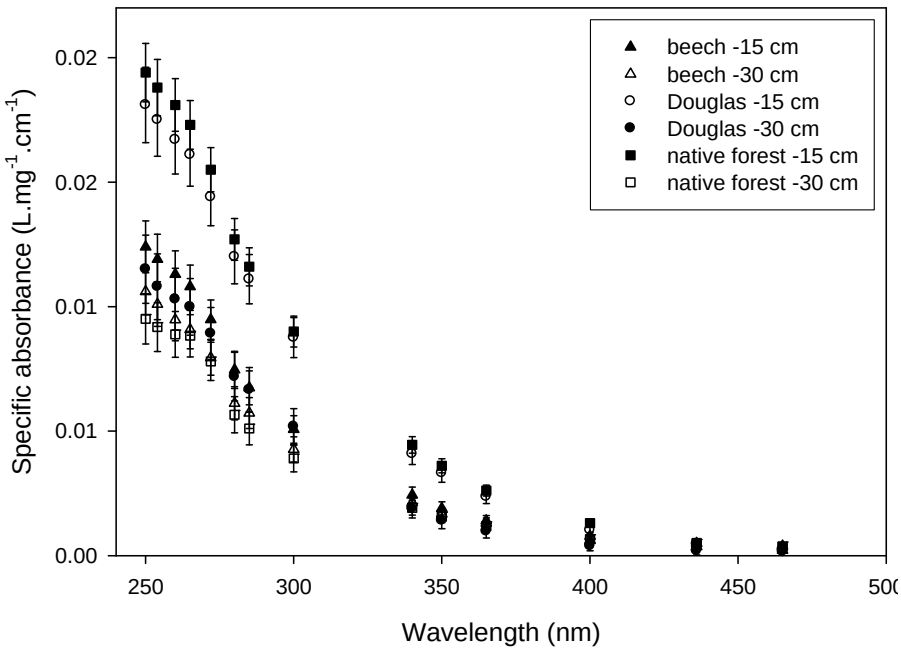


Figure 3. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected by means of tension lysimeters (i.e. low capillary solutions) in the different forest stands. Error bars represent the standard error.

In high capillary solutions (as in litter leachates) DOC concentrations were not significantly influenced by plantations of either Douglas firs or beeches, planted 30 years previously (Table 4). But soil depth had a significant influence, indicating that DOC was more concentrated in solutions from the top soil interval (0-15 cm). However, UV absorption spectrophotometry showed us that the aromatic content of DOC was significantly affected by the plantations, although this effect disappeared above 436 nm. We also found a more marked influence of soil depth on specific absorbance, as this factor became insignificant above 465 nm (Figure 4). In solutions collected from topsoil (0-15 cm), the DOC exhibited lower aromatic contents in the Douglas-fir plantation, as already observed in litter leachates. No difference was found between the two deciduous stands, excepted occasionally at 254 nm, after correction for the extra absorption induced by dissolved iron. As for samples extracted from the deep soil interval (15-30 cm), no significant difference was found in those collected from the Douglas-fir stand. However, a pronounced effect of the beech plantation appeared, indicating higher DOC aromaticity.

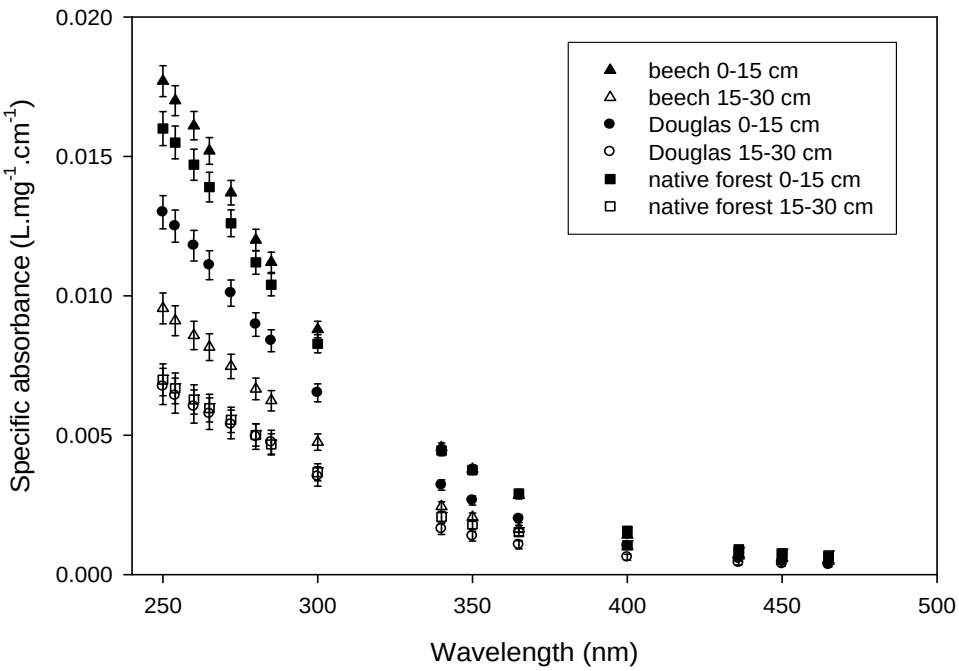


Figure 4. Mean specific absorbance values for dissolved organic carbon in solutions collected by centrifugation (i.e. high capillary solutions) as a function of tree species and soil depth. Error bars correspond to the standard error.

DISCUSSION

We thus addressed the effect of tree substitution and soil depth by focusing on specific absorbance at 254 nm (hereinafter referred to as $SUVA_{254nm}$). As seen previously, the most marked effects were observed at this key wavelength, and $SUVA_{254nm}$ has been used widely in the literature for a variety of purposes relating to DOC quality. Moreover, the correction of measured absorbance due to the bias arising from the occurrence of dissolved iron was limited to this wavelength, as seen before.

Overall, the significant variations observed in $SUVA_{254nm}$ values clearly indicated that the substitution of natural forest by Douglas fir or beech had an effect on organic carbon dynamics 30 years after planting. In addition, the extent to which the aromaticity and related properties of DOC had been modified depended on the nature of the planted tree species, soil depth, and the matric potential of soil solutions.

In Douglas-fir litter leachates (see Table 2 and Figure 2), we obtained the lowest aromatic DOC levels, suggesting that its biodegradability might also be higher. This was consistent with the thinness of the O-horizon in this plantation (about 1 cm as opposed to 6 to 8 cm under broadleaf species). Moreover, higher decomposition rates in the O-horizon have also been observed under Douglas fir when compared with beech (Hobbie et al., 2006). In litter leachates, the quality of DOC should be indicative of its short-term dynamics, as it is mostly derived from the degradation of fresh organic material. Therefore, our results acquired 30 years after the substitution showed that short-term DOC dynamics were unaffected by the beech plantation but continued to be disrupted by the Douglas fir plantation. These findings tended to be in line with the composition of the native forest, which was mostly covered by beeches.

Interesting data on C-dynamics were also obtained by examining the results obtained in low capillary solutions (see Table 3 and Figure 3). A significant difference was found in the topsoil of the beech plot, showing a lower $SUVA_{254nm}$ (i.e. less aromatic DOC), whereas no effect was observed in solutions from the Douglas fir plantation at depths of both 15 cm and 30 cm. This shows that even though these capillary solutions mostly circulate within soil macropores and that intuitively their DOC quality should be influenced by solutions leached out of the O-horizon, the difference observed with respect to Douglas fir forest litter leachates rapidly disappeared when the solutions passed through the soil profile (in this case, limited to a depth of 30 cm). This reveals the considerable influence of soil processes on the aromatic content of DOC, even in solutions with a low contact time with soil material, as they mostly circulate by means of interconnected macropores. We also found a major difference in the beech plantation between the $SUVA_{254nm}$ in litter leachates and in low capillary solutions. Even though no difference in terms of DOC aromaticity was observed in litter leachates, a significant effect ‘suddenly’ appeared in capillary solutions collected from top soil macropores. This observation suggests that the intensity and/or nature of the controlling soil processes, responsible for drastic changes in the quality of DOC from litter leachates to soil solutions, were notably affected by the nature of the planted species. A period of 30 years thus appeared sufficient to generate significant changes in the quantity and/or quality and/or accessibility of controlling soil constituents (in the case of the Douglas fir plantation), or possibly insufficient to fully erase the expected effect of substituting a natural beech-dominated forest by a beech plantation.

As observed in high capillary solutions, increasing the contact time of soil solutions with soil materials did not alter the impact of the beech plantation on aromatic content, as the DOC was less aromatic in both high and low capillary solutions collected from the top soil (see Table 4 and Figure 4). However, reducing the size of the porous network (i.e. increasing the contact time) also led to a more pronounced influence of tree substitution. Indeed, a less aromatic DOC was detected in high capillary solutions collected from the Douglas fir plantation, which was not the case in low capillary solutions. This effect disappeared as soil depth increased. This more marked effect of tree species on increasing the residence time of capillary solutions could also be seen in the deep soil interval of the beech plantation, wherein a significantly different $SUVA_{254nm}$ value was found in high capillary solutions but not in low capillary solutions, where no influence was detected. Furthermore, an increase in the aromatic content of DOC was observed, which was unique to this study. Based on the close relationship between DOC in micropore solutions and soil organic matter (Stevenson, 1994; Kaiser and Guggenberger, 2000), it is very likely that the aforementioned differences concerning high capillary waters better reflected the effects of substitution on the quality of soil organic matter. Thus the quality of soil organic matter was changed by the type planted tree species and soil depth (0-15 cm and 15-30 cm).

Overall, capillary solutions exhibited more marked disturbances resulting from the beech plantation in terms of the aromatic content of DOC and the quality of organic matter. This suggests that the planting of beeches 30 years previously more markedly modified both immediate and long-term C-dynamics. This contrasted considerably with the DOC in litter leachates, indicative of present-day and shorter-term C-dynamics, where $SUVA_{254nm}$ values did not differ significantly between the beech plantation and the natural forest. This contrast may have stemmed from the source of aromatic DOC, which should differ as a function of solution type; i.e. decomposition of fresh organic residues in litter leachates, and close control by reactions with soil organic matter in high capillary solutions. Accordingly, the aromaticity of DOC in solutions filling the soil macropores arose from a degree of mixing of these two processes, as was possibly revealed by an attenuation in the effect of the beech plantation on $SUVA_{254nm}$ values in low capillary solutions when compared to high capillary solutions. To sum up, Figure 5 illustrates the relationships between $SUVA_{254nm}$ and DOC, and highlights the genetic link between DOC in litter leachates and in low capillary solutions, and the particular quality of DOC contained in high capillary solutions.

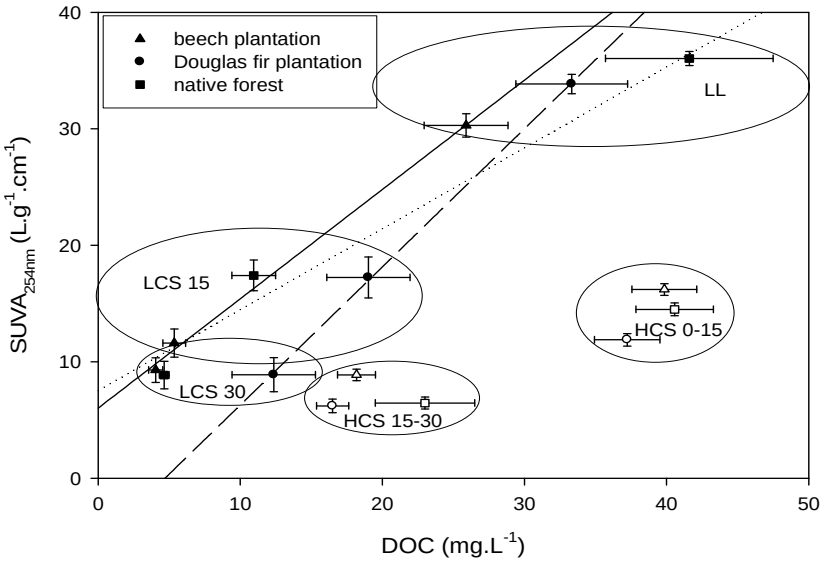


Figure 5. Mean DOC and $SUVA_{254nm}$ values in the different types of solutions and as a function of tree species and soil depth. Errors bars correspond to the standard error. The lines represent the trends (linear regressions) obtained for the different tree species and the native forest (solid line: beech plantation, dashed line: Douglas fir plantation, dotted line: native forest) in the light of measurements performed in litter leachates (noted LL) and low capillary solutions (LCS). LCS 15 and LCS 30 correspond to low capillary solutions sampled at 15 and 30 cm depth, respectively. HCS 0-15 and HCS 15-30 correspond to high capillary solutions sampled at 0-15 and 15-30 cm depth.

Irrespective of the nature of the planted tree species, the high $SUVA_{254nm}$ values found in litter leachates and the decrease with soil depth in capillary waters were also of interest in terms of attempting to clarify the nature of the soil process influencing DOC quality. The higher degree of aromaticity in DOC collected beneath an O-horizon was in line with its unfractionated status (Ströbel et al., 2001). The lower $SUVA_{254nm}$ values in capillary solutions in line with soil depth (see Figures 3. and 4. and Tables 3 and 4), indicating that DOC became less aromatic and thus more biodegradable as soil depth increased, may have been caused by a cumulative effect of the biodegradation and adsorption processes. The aromatic portion of DOC is less bioavailable to microorganisms (Qualls, 2005) and is preferentially adsorbed by soil solids, particularly iron oxy-hydroxides (e.g. Jardine et al., 1989; Kaiser et al., 2002). It is therefore very likely that adsorption was the major process involved in the decrease in

aromatic carbon with soil depth. It should be noted that the noticeable rise in pH *vs.* soil depth (see Tables 3 and 4) may have increased the number of intermolecular bonds and the apparent molecular weight of DOC, as well as its hydrophobicity (Piccolo et al., 1999), thereby promoting the adsorption process. In addition, the pH-driven deprotonation of binding sites can also alter the affinity of hydrophobic carbon for sorption onto oxy-hydroxides (Gu et al., 1995; Gu et al., 1996; Kaiser et al., 1996; Guo and Chorover, 2003). However, no clear correlation was observed between pH and $SUVA_{254nm}$ values (see Tables 2, 3, and 4). These observations thus provide further evidence of an effect of planted species on the quantity, and/or quality, and/or accessibility of the surfaces adsorbing the aromatic portion of DOC.

CONCLUSIONS

Use of the UV absorption spectrophotometry method made it possible to monitor, 30 years after planting, the influence of two tree species (Douglas fir and beech) on the aromatic carbon content and related properties of DOC, and by extension, on C-dynamics in these ecosystems by comparison with a reference native forest plot. Our major findings can be summed up as follows:

i. At present, short-term C-dynamics are only influenced by the planting of coniferous species. The same aromatic-C content of DOC ($SUVA_{254nm}$) was observed in litter leachates from the two deciduous stands; the beech plantation and natural forest, dominated by this tree species.

ii. Long-term C-dynamics were more clearly disturbed by the planting of beech, as revealed by more marked differences in the aromatic-C content of DOC in the various types of capillary soil solutions collected from this stand. The effect was more pronounced in solutions filling the soil micropores. These findings could, to some degree, be extended to soil organic matter.

iii. Adsorption processes appeared to play a central role in controlling the aromatic-C content of DOC *vs.* soil depth.

iv. The extent of adsorption processes depended on the nature of planted tree species and could be ascribed to variations in solid phases (quantity, nature, and accessibility of adsorbing surfaces, including soil organic matter).

Conclusions de l'approche par spectrométrie UV sur la qualité du DOC

Les objectifs de l'étude étaient :

- ***Faire la synthèse des utilisations de la spectrométrie UV dans les systèmes naturels.***
- ***Appliquer un certain nombre de relations empiriques (dérivées de la littérature) entre absorbance et propriétés du DOC sur des solutions de sol (obtenues par centrifugation et par lysimétrie).***
- ***Tester l'effet de l'essence sur les propriétés du DOC ainsi calculées.***
- ***Vérifier les paramètres génériques du modèle utilisé ici (WHAM VI) avec les propriétés dérivées de la spectrométrie UV***

De nombreuses applications de la spectrophotométrie ont été recensées et fournissent tout un panel d'estimateurs de la qualité du DOC. Cependant, des précautions sont à prendre dans l'utilisation des valeurs des estimations car une grande variabilité existe, liée à des caractéristiques dépendantes du site d'étude (physiques, chimiques).

L'emploi des informations fournies par les différentes régressions ont permit de montrer que les substances humiques présentes en solution sont majoritairement composées d'acides fulviques (signature E3/E4) dont les caractéristiques sont proches des valeurs génériques du modèle WHAM (rayon, poids moléculaire). Cette correspondance entre les valeurs génériques du modèle et les valeurs estimées par spectrométrie UV permet d'utiliser les données issues de l'UV dans la phase de calibration du modèle de spéciation géochimique utilisé.

Un effet de l'essence existe avec une biodégradabilité apparente du DOC plus forte sous le peuplement de Douglas comparé aux deux feuillus. Cette biodégradabilité est cohérente avec d'autres études (Hobbie et al., 2006; Moukoumi, 2006) ainsi que les observations sur le site (épaisseur de la litière). On aurait pu s'attendre à une forte similarité entre les propriétés du DOC pour la forêt native (TSF) et le hêtre du fait de la présence majoritaire du hêtre dans la forêt native. Or, des différences notables ont été enregistrées, celles-ci sont probablement liées au stade de développement du peuplement.

Un effet du niveau où sont collectées les solutions du sol est notable et permet de supposer les phénomènes d'adsorption/biodégradation ayant lieu dans le sol. Ces observations

seront à corréler avec les informations concernant les phases minérales susceptibles d'être le siège de l'adsorption de cette matière organique. De plus, l'utilisation de l'absorbance spécifique a permis de tracer l'origine du DOC dans les solutions capillaires faiblement liées (solutions de bougies). Le DOC de ces solutions proviendrait essentiellement du transfert des produits de minéralisation des litières. En effet, ces solutions contiennent pour partie les solutions « libres » percolant, dans le sol, et dont l'acquisition de la composition chimique se fait aux dépens du déplacement de produits existant, solubles ou facilement déplaçables. Par contre les solutions capillaires fortement liées montrent un comportement somme toute très différent (figure 5 du dernier article). Du fait de la proximité vis-à-vis du solide et du temps de résidence de ces solutions, on peut supposer que le DOC correspond plus à la résultante de phénomènes de biodégradation des molécules humiques du sol (SOM stabilisée d'origine) ou provenant de la litière locale (origine racinaire). Le recours à la modélisation ainsi qu'aux informations concernant la phase solide permettront de vérifier cette hypothèse de lien génétique avec la matière organique du sol.

Chapitre V. Effets des essences sur la composition chimique des solutions de sol

I. Evaluation de l'effet essence

On va s'appliquer dans cette partie à mettre en évidence les différences significatives entre les 3 essences considérées parmi les variables mesurées sur les solutions du site expérimental de Breuil. Ensuite, on va essayer de préciser la nature des processus et des mécanismes mis en jeu.

Statistiques élémentaires

Les échantillons collectés au cours des 7 campagnes de prélèvement de solutions capillaires fortement liées, extraites par centrifugation, sont considérés ici. Les compositions chimiques des solutions de litière et des solutions faiblement liées ont été prises en compte de novembre 2001 à juin 2005 pour tous les solutés à l'exception du carbone organique dissous des lysimètres sous tension, dont les valeurs ne sont prises en compte qu'à partir d'août 2002, date de la résolution d'un problème de contamination des tuyaux en polyamide remplacés par du polyéthylène.

Statistiques descriptives

Les paramètres descriptifs évoqués dans le chapitre « Matériel et méthodes » ont été calculés pour chaque essence, niveau (i.e. profondeur de sol) et type de solution. Les tableaux contenant l'ensemble des résultats sont fournis en annexe (annexe D). Les principaux résultats sont :

- Dans les solutions de litières, le zéro analytique n'est atteint que pour certains éléments comme le phosphate, le nitrate, le fluor et l'ammonium pour toutes les essences à l'exception de l'ammonium pour le Douglas qui est toujours supérieur à la limite de détection. Pour ce qui est de la forme des distributions on peut noter que les valeurs du Kurtosis (aplatissement) des distributions sont variables avec des valeurs comprises entre -1.17 pour le fer sous Douglas (distribution très « pointue ») à environ 42 pour le phosphate collecté sous hêtre (distribution très « plate »). Pour ce qui est de la symétrie de la distribution, on peut noter que les distributions les plus asymétriques (c'est-à-dire celles dont les valeurs du Kurtosis sont les plus éloignées de zéro) sont observées pour le phosphate sous toutes les essences. Les distances K-S, indiquant la distance calculée entre la distribution observée et une distribution normale « type » (on parle aussi « d'écart à la normalité ») sont plutôt élevées et ce pour un grand nombre d'éléments sous les différentes essences.

- Dans les solutions capillaires faiblement liées (lysimètres sous tension ou bougies poreuses), on remarque que le nombre de variables ayant un zéro analytique augmente par rapport aux solutions de litières, cette augmentation se propageant d'ailleurs avec la profondeur. Les variables ayant le plus fréquemment des valeurs en deçà du seuil de détection sont souvent les mêmes que pour les solutions de litières, avec en plus des cations comme le fer, le potassium puis en fonction de l'essence le calcium, l'aluminium ou le manganèse. Les valeurs les plus fortes du Kurtosis s'observent pour les mêmes variables que pour les litières (principalement le phosphate, puis l'ammonium), dans une moindre mesure et en fonction de l'essence, le potassium, le fer, le fluor, le nitrate présentent des valeurs intermédiaires. La dissymétrie dans les distributions des variables, ainsi que la distance K-S dépendent des essences et des niveaux considérés.

- Dans les solutions capillaires fortement liées (centrifugation), on remarque que peu de variables à l'exception du phosphate, ont des valeurs au niveau du zéro analytique si ce n'est le Douglas à 0-15 avec les anions inorganiques. Le Kurtosis présente des valeurs du même ordre de grandeur que dans les solutions capillaires faiblement liées. L'indicateur de dissymétrie de la distribution de variables (« skewness » présente des

valeurs fortes que pour un certain nombre de variables (dont le phosphate) et dépend de l'essence considérée, comme dans les solutions faiblement liées.

> *Plus la valeur du Kurtosis est élevée, plus l'étendue des valeurs (maximum – minimum) (« range ») est fort et réciproquement. De la même façon, une distribution très asymétrique (skewness élevé) aura une distance K-S élevée (fort éloignement de la distribution Normale).*

Effets moyens sur les concentrations

La méthode employée ici est l'ANOVA sous GLM, le test de comparaison multiple des moyennes de Student-Newman-Keuls est utilisé (*cf.* partie « statistiques » dans le chapitre II « Matériel et méthodes »). Les résultats obtenus sont détaillés en annexe (annexe D), dans des tableaux. Ils sont également présentés dans ce qui suit de manière sans doute plus synthétique.

.

1.) Effets de l'essence sur la concentration en nitrates

Dans les solutions collectées à la base des litières, les concentrations sont plus élevées sous les essences plantées que sous la forêt native. Sous Douglas, les solutions contiennent les concentrations les plus élevées. Le hêtre se positionne en tant qu'espèce intermédiaire.

Dans les solutions capillaires faiblement liées à 15 et 30 cm de profondeur seul le Douglas se distingue avec des concentrations plus élevées qui augmentent avec la profondeur, les feuillus n'étant pas distinguables entre eux.

Dans les solutions extraites par centrifugation, la différence de concentration entre le peuplement natif et les plantations est également significative. Par contre, l'effet de l'essence est différent. On remarque que, dans le premier horizon, les plus fortes concentrations en nitrate se situent sous la plantation de hêtre, et non du Douglas comme dans les autres types de solution, la forêt native présentant les valeurs les plus faibles. De plus, un effet apparent de la profondeur avec réduction des concentrations existe pour le hêtre alors qu'il ne s'observe ni sous la plantation de Douglas, ni sous la forêt native.

> *En bilan, les effets de l'essence sur la concentration en nitrate dépendent fortement du type de solution de sol considéré, selon quelles soient faiblement ou fortement liées*

2.) Effet de l'essence sur les concentrations en sulfates.

Dans les solutions de litière, le hêtre se distingue des deux autres essences par des concentrations significativement plus faibles.

Dans les horizons sous-jacents et pour les bougies poreuses, les tendances évoluent ; à -15 cm le Douglas devient l'essence exhibant les concentrations les plus élevées à -15cm, tandis que les deux feuillus montrent des concentrations en sulfates qui sont similaires. A -30cm, les tendances changent de nouveau, car les plus fortes concentrations sont observées sous le hêtre devant le Douglas puis la forêt native.

Dans les solutions extraites par centrifugation, les valeurs les plus élevées sont observées sous la forêt native devant les plantations non différentes entre elles et ceci pour le premier horizon. Un effet de la profondeur n'existe que pour la forêt native, ce qui tend à ne plus pouvoir dissocier le Douglas de la forêt native dans la tranche 15-30cm, le hêtre conservant son statut d'essence la moins concentrée en sulfates.

3.) Effet de l'essence sur le carbone organique dissous (DOC).

Dans les solutions de litière l'effet de l'essence sur le DOC est assez marqué avec des concentrations plus élevées sous les feuillus que sous le résineux, la forêt native se distinguant de la plantation de hêtre par des concentrations significativement supérieures.

Dans les solutions capillaires faiblement liées, l'effet de l'essence s'inverse avec des concentrations plus élevées sous le Douglas que sous les feuillus.

Dans les solutions extraites par centrifugation, aucun effet de l'essence sur la concentration en DOC n'est visible dans l'horizon de surface. Cependant, un effet profondeur différent selon l'essence intervient. On observe des solutions significativement plus concentrées en DOC sous la forêt native par rapport aux plantations.

4.) Effet de l'essence sur l'acidité

L'effet de l'essence sur la concentration en proton se fait nettement ressentir dans les solutions issues de la litière. On observe les solutions les plus acides sous la forêt native (pH ≈ 4.1) et les moins acides sous le Douglas (pH ≈ 4.7).

Les solutions capillaires faiblement liées collectées à - 15cm montrent une inversion de la tendance ; les solutions sont nettement plus acides sous Douglas (pH ≈ 4.6) que sous les deux peuplements de feuillus, ne montrant pas de différence à cette profondeur (pH ≈ 5.1). La même tendance s'observe à 30cm de profondeur, et le hêtre montre une acidité légèrement plus importante que le peuplement natif. On peut remarquer l'absence d'effet de la profondeur sur la concentration en proton pour le Douglas, qui demeure donc le peuplement dont les solutions capillaires faiblement liées étudiées ici sont les plus acides.

Les solutions obtenues par centrifugation montrent un effet de l'essence qui est pratiquement inverse de celui observé dans les solutions de litière et dans les solutions capillaires faiblement liées. En effet, les solutions capillaires fortement liées sont nettement plus acides quelle que soit la profondeur considérée sous le hêtre (pH ≈ 4.1 à 0-15 cm et pH ≈ 4.7 à 15-30 cm) que sous la forêt native (pH ≈ 4.5 à 0-15 cm et pH ≈ 5.3 à 15-30 cm). La plantation de Douglas se plaçant en situation intermédiaire (pH ≈ 4.3 à 0-15 cm et pH ≈ 4.8 à 15-30 cm).

Les connaissances générales dans le domaine des processus contrôlant l'acidité des solutions dans un sol acide conduit à introduire les concentrations en carbone organique dissous (DOC) et en nitrates en tant que covariables potentiellement explicatives des variations observées de l'acidité en fonction de l'essence. Le but est de tenter d'expliquer, au moins partiellement, les variations de pH par celles d'une ou de plusieurs covariables. La persistance d'un effet significatif de l'essence après correction de l'effet des covariables correspondrait donc à un **effet résiduel**, dont l'origine serait ailleurs. La disparition d'un effet significatif de l'essence signifierait la présence d'un effet apparent de ce facteur sur la variable étudiée.

Sous la litière, le DOC montre un effet très significatif (F = 97), mais cependant insuffisant pour expliquer à lui seul les variations d'acidité, car il demeure un effet résiduel de l'essence sur l'acidité (F = 22). À 15 cm, dans les solutions faiblement liées, les nitrates permettent d'expliquer une grande partie des variations de l'acidité, tandis que les effets du

DOC sont toujours significatifs, mais limités (F = 107 pour NO_3, F = 12 pour le DOC). Néanmoins, un effet résiduel de l'essence forestière sur l'acidité des solutions persiste. Des résultats similaires sont calculés à 30 cm et à 60 cm de profondeur

Dans un troisième temps, nous avons voulu tenter d'approfondir l'étude des relations DOC-pH par la prise en compte d'une spéciation simplifiée du DOC, au travers des concentrations des substances humiques (HoDOC) et du complément par rapport au DOC : la fraction hydrophile (HyDOC). Ces variables sont obtenues à partir de mesures d'absorbance UV (Dilling and Kaiser, 2002) (cf. chapitre IV). Concrètement, cela revient à remplacer le DOC par HoDOC et HyDOC dans les tests statistiques précédents. Cependant, ces nouvelles mesures ne sont disponibles qu'en nombre limité pour les solutions de litières et les solutions capillaires faiblement liées. Par conséquent, pour ces deux types de solutions de sol la représentativité des résultats peut être considérée comme étant limitée. Ils sont présentés séparément de ceux, plus complets, obtenus à partir des solutions capillaires fortement liées, qui seront présentés plus loin.

La prise en compte de ces deux covariables issues de la spéciation du carbone provoque la disparition d'un effet significatif de l'essence sur l'acidité des solutions collectées à la base de la litière. Seule HoDOC a un effet significatif sur le pH des solutions de litière. Dans les solutions capillaires faiblement liées, la situation change radicalement à - 15 cm car le HoDOC n'a plus d'effet significatif. L'effet des nitrates demeure très important et HyDOC montre un effet significatif plus modéré que celui des nitrates (F = 6 pour HyDOC, F = 12 pour les nitrates). L'effet résiduel de l'essence demeure significatif mais devient plus modéré (F = 8). De tels résultats sont également obtenus à 30 cm de profondeur.

La même étude statistique a été réalisée à partir des solutions extraites par centrifugation. D'abord, une analyse de variance sous GLM avec comme covariables le nitrate et le DOC, puis une analyse avec le nitrate et les concentrations en fractions de carbone hydrophobe et hydrophile.

Pour le premier horizon (0-15 cm), on remarque que les deux covariables expliquent en grande partie l'acidité observée (F = 43.7 pour les nitrates et F = 6.7 pour le DOC), l'effet essence « résiduel » devenant non significatif (Fstat = 1.4). En remplaçant le DOC par ses deux composantes on observe un contrôle de l'acidité par les nitrates (F = 35.7) et par le

carbone hydrophobe (F = 11.5), la fraction hydrophile du DOC n'intervenant pas (F = 0.001). L'effet résiduel de l'essence étant encore moins significatif que précédemment (F = 0.6).

Pour le deuxième horizon (15-30 cm), le DOC n'intervient pas, seuls les nitrates contrôlent l'acidité (F = 69 pour les nitrates et F = 0.68), on observe néanmoins une persistance d'un effet « essence » non expliqué par les covariables employées (F = 5.5). En utilisant les composantes du DOC, on remarque une persistance de l'effet des nitrates (F = 58), par contre ni les fractions du carbone ni l'effet résiduel de l'essence n'interviennent.

> *L'effet acidifiant d'une essence est à prendre avec précaution, car cet effet dépend fortement du type de solution capillaire. De plus, il faut noter une bonne corrélation entre les concentrations en nitrate et le pH (cf. corrélations dans ce document) témoignant de l'importance du phénomène de nitrification pour le contrôle de l'acidité des solutions, mais également du fait que le proton n'est pas neutralisé, soit à cause d'un découplage temporel, soit à cause d'un pouvoir tampon actif limité.*
>
> *Les résultats obtenus en prenant en compte des covariables explicatives afin d'étudier les effets de l'essence sur l'acidité des solutions de sol collectées par les dispositifs de terrain montrent que l'influence du DOC sur l'acidité diminue avec la profondeur au profit de celle des nitrates. Un effet résiduel de l'essence demeure, montrant ainsi que l'acidité ne dépend pas que de la nitrification et de l'acidité organique totale. La prise en compte de la spéciation chimique des matières organiques en solution semble prometteuse, car elle a permis d'expliquer les effets de l'essence sur l'acidité des solutions collectées sur la litière. Cette voie analytique mérite d'être poursuivie, et sans doute étendue à tous les échantillons.*

5.) Effet de l'essence sur le potassium en solution

Les concentrations en potassium sous les litières des trois peuplements ne sont pas significativement différentes entre elles. A noter que la prise en compte des concentrations en proton en tant que covariable explicative ne produit pas d'effet significatif.

On observe une diminution très nette des concentrations lors du passage dans le sol minéral, cette diminution n'a pas la même ampleur pour toutes les essences. Ainsi le Douglas montre des concentrations significativement plus élevées que les feuillus à -15 et -30cm. Un effet significatif de la covariable acidité est obtenu à toutes les profondeurs du sol, il n'est cependant pas plus élevé que celui du peuplement, qui correspond à un effet résiduel de ce

facteur sur les variations de K. La diminution des concentrations en potassium avec la profondeur pourrait être liée à l'existence de sites spécifiques d'adsorption (sites vermiculitiques) provoquant une spéciation des cations alcalins et alcalino-terreux en solution.

Dans les solutions capillaires fortement liées, il ressort que dans le premier horizon l'acidité contrôle également une partie de la concentration en potassium. Les concentrations les plus élevées en potassium se situent sous la plantation de hêtre ; la forêt native et la plantation de Douglas n'étant pas significativement différents. Dans l'horizon le plus profond, seule l'acidité semble contrôler la concentration en potassium ; il n'existe donc plus d'effet de l'essence. Les différences entre essences observées précédemment évoluent avec la profondeur avec des concentrations significativement plus élevées sous les plantations (hêtre et Douglas) par rapport à la forêt native.

> *Les solutions capillaires fortement liées sont plus concentrées en potassium que les solutions plus faiblement liées. Cette différence de concentration serait représentative de deux dynamiques : l'altération dans les solutions capillaires fortement liées, le « recyclage » dans les solutions moins liées (combinaison des effets du transport, du recyclage et du prélèvement). De plus, l'effet essence observé dépend une nouvelle fois du type de solution considérée, le potassium semble être plus présent dans les solutions gravitaires et faiblement liées sous Douglas et dans les solutions capillaires plus fortement liées sous le hêtre. Dans les deux types de solutions, l'acidité semble contrôler les concentrations observées.*

6.) Effet de l'essence sur le calcium en solution

L'effet de l'essence est très significatif dans les solutions de litière, les plus fortes concentrations étant observées sous le peuplement de Douglas et les plus faibles sous la forêt native. La même tendance s'observe dans le sol minéral avec une diminution générale des concentrations observées avec la profondeur. L'acidité est une covariable explicative ayant un effet significatif, mais pas le DOC. En effet, l'utilisation du DOC en tant que seconde covariable, en supposant une affinité de Ca pour la matière organique, s'est révélée infructueuse. Un effet significatif de la covariable acidité est observé à toutes les profondeurs. L'influence du proton sur les concentrations en calcium domine celui de l'essence dans le sol organo-minéral uniquement.

Concernant les solutions extraites par centrifugation, une influence de la profondeur sur les effets de l'essence semble se dessiner, mais il n'est significatif que dans le cas de la plantation de Douglas. Sur le premier horizon, 0-15 cm, on peut constater un effet de l'essence avec par ordre décroissant de concentration hêtre > Douglas > forêt native. La prise en compte de l'acidité comme covariable explique en partie les concentrations observées : un effet résiduel persiste. On remarque que ni le DOC, ni sa spéciation simplifiée (hydrophobe et hydrophile) ne permettent d'expliquer les différences entre les concentrations. Dans l'horizon le plus profond, les solutions capillaires fortement liées collectées sous le hêtre et le Douglas ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre, mais restent plus concentrées en Ca que celles obtenues sous la forêt native. Par contre, à la différence des solutions collectées à 0-15 cm, aucune des covariables testées n'est significative.

> *L'effet essence observé varie avec le type de solution sur un type de solution est différent sur l'autre type de solution. Le calcium semble réparti de façon homogène en valeur absolue dans les deux types de solution sous le Douglas. Par contre pour les feuillus et principalement le hêtre, le calcium est plus concentré dans les solutions fortement liées. De manière similaire au potassium, les concentrations observées dans les solutions capillaires fortement liées sont plus élevées que dans les autres solutions et pourraient être un autre signe de l'altération. En solution peu liée c'est vraisemblablement un indice de recyclage qui est du simple au double entre Douglas et hêtre*

7.) Effet de l'essence sur le magnésium en solution.

Un effet du peuplement assez net s'observe pour Mg dans les solutions de litière. Comme pour le calcium, c'est sous le peuplement de Douglas, suivi de la forêt native, que s'observent les plus fortes concentrations en magnésium. L'effet de la profondeur dans le sol minéral tend à amenuiser la différence observée entre les feuillus. L'acidité est utilisée comme covariable explicative des variations des concentrations en magnésium selon le peuplement et la profondeur du sol. Comme pour le Ca, un effet significatif de l'acidité est observé à toutes les profondeurs. L'influence du proton sur les concentrations en Mg est par contre dominant par rapport à l'effet de l'essence, ceci à toutes les profondeurs y compris sous la litière.

L’effet de la profondeur présent pour les jeunes plantations n’est pas significatif pour la forêt native. Pour le premier horizon (0-15cm), on remarque un effet de l’essence avec par ordre décroissant de concentration Douglas > hêtre > forêt native. La prise en compte de l’acidité comme covariable explique en partie les concentrations observées. La prise en compte du DOC n’améliore pas l’analyse, par compte la prise en compte des fractions du carbone (hydrophobe et hydrophile) permet d’expliquer l’effet essence. Pour l’horizon suivant (15-30cm), un effet essence est observé avec les jeunes plantations significativement plus concentrées que la forêt native. Par contre, seule l’acidité intervient de manière significative sur les concentrations observées.

8.) Effet de l’essence sur la concentration en fer

Un effet du peuplement sur les concentrations de Fe est observable dans les solutions de litière. Les concentrations les plus élevées sont observées sous la forêt native et les moins élevées sous le Douglas. L’effet de la profondeur tend à réduire ces concentrations et ainsi niveler les écarts allant même jusqu’à une inversion de l’effet observé sous la litière à -30cm avec le Douglas légèrement plus concentré que les feuillus. L’utilisation de covariables nous permet de constater une très légère contribution de l’acidité aux concentrations observées. Cette contribution est négligeable devant l’effet du DOC et plus particulièrement de la fraction hydrophobe. Cette contribution de l’hydrophobe étant pratiquement la seule responsable des variations de concentration observées.

La même tendance s’observe sur les solutions obtenues par centrifugation à 0-15cm. Les concentrations en Fe dans les sols sous feuillus sont plus élevées que sous le Douglas. L’effet de la profondeur provoque la disparition de cet effet. L’utilisation de covariables nous renseigne sur l’origine de cela : l’acidité n’intervient pas, la contribution de l’organique et particulièrement de la fraction hydrophobe est prédominante. Ce contrôle apparent par le carbone hydrophobe laisse supposer la présence de phénomènes de complexation organométallique en solution.

9.) Effet de l'essence sur l'aluminium en solution

Aucun effet de l'essence sur les concentrations en Al n'est observé dans les solutions de litière. Dans les solutions capillaires faiblement liées collectées à -15 et à -30cm, le Douglas se distingue nettement des feuillus par une augmentation plus forte des concentrations en Al avec la profondeur.

Dans les solutions de la litière, l'influence de la covariable DOC est importante comparé à l'acidité et à l'effet résiduel de l'essence. Dans les horizons sous-jacents (-15, -30 cm et -60 cm), les effets du DOC ne sont plus significatifs et seul l'effet de l'acidité demeure avec une influence très forte vis-à-vis de l'effet résiduel de l'essence

Sur les solutions obtenues par centrifugation, on peut observer la présence d'un effet essence avec des concentrations plus élevées sous les plantations (Douglas et hêtre) que sous la forêt native. L'effet de la profondeur sur Al consiste en une diminution des concentrations avec la profondeur sans modification de l'effet essence noté précédemment. De l'utilisation de covariables il ressort que quel que soit l'horizon considéré (0-15cm et 15-30cm), seule l'acidité semble contrôler les concentrations observées, ni le DOC, ni ses composantes (hydrophobe et hydrophile) n'interviennent de manière significative.

> *En bilan, la nitrification excédentaire par rapport à la consommation de nitrates par son effet sur le pH est manifestement à l'origine de l'effet essence observé sur les concentrations en Al mais n'explique pas toutefois l'ensemble des observations.*

10.) Effet de l'essence sur la silice

Dans les solutions de litière, un effet essence est observé avec des concentrations évoluant dans l'ordre forêt native> Douglas> hêtre. L'effet de la profondeur va accentuer les différences et modifier l'ordre avec Douglas> forêt native>hêtre, et ceci, aux trois profondeurs considérées. L'analyse en covariance montre que l'acidité explique une partie des effets de l'essence qui viennent d'être révélés mais faible devant le DOC qui semble avoir une influence très significative.

Dans les solutions obtenues par centrifugation, il n'est pas possible de distinguer un effet de l'essence sur la concentration en silice, seul un effet de la profondeur est visible avec une diminution de la concentration avec la profondeur. L'ajout de covariables permet de constater que ni l'acidité, ni la fraction hydrophobe du DOC ne semblent contrôler la

concentration en silice et ce quelle que soit la profondeur considérée. On observe par contre un contrôle par la concentration en carbone hydrophile dans le premier horizon seulement (0-15 cm) (pas d'effet essence résiduel). Dans le deuxième horizon (15-30 cm) un effet résiduel de l'essence est présent avec toujours le contrôle apparent de la fraction hydrophile.

Matrice de corrélation et graphiques associés

Les coefficients de corrélation de Spearman entre les variables ont été calculés pour les différents types de solutions sans distinction de l'essence et de la profondeur (tableaux V-1, V-2 et V-3). La vérification graphique de la validité des coefficients de corrélations est reportée sur les figures V-1, V-2 et V-3.

> **Dans l'ensemble on observe beaucoup de corrélations significatives entre les variables, ce qui risque d'induire des problèmes de multicollinéarité. Cela justifie l'utilisation dans la suite des analyses en composantes principales. On note que pour les corrélations pour le phosphate dans les solutions de sol (capillaires faiblement et fortement liées) et le fer dans les solutions faiblement liées les coefficients ne sont pas valides (relation linéaire faussée).**

Tableau V-1 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions de litière

Corrélations dans les solutions de litières

			H+	F-	Cl-	NO3-	PO4---	SO4--	Fe	Si	Mn	Mg	Al	Ca	Na	K	NH4	DOC
Rho de Spearman	H+	Coefficient de corrélation	1.000	.250**	.248**	-.276**	-.221**	.155*	.591**	.566**	-.014	.303**	.515**	-.035	.200**	.070	-.335**	.486**
		Sig. (bilatérale)	.	.000	.000	.000	.001	.016	.000	.000	.831	.000	.000	.592	.002	.274	.000	.000
		N	245	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	F-	Coefficient de corrélation	.250**	1.000	.332**	-.039	.068	.307**	.358**	.445**	.109	.401**	.437**	.090	.305**	.069	-.087	.456**
		Sig. (bilatérale)	.000	.	.000	.544	.293	.000	.000	.000	.091	.000	.000	.162	.000	.285	.180	.000
		N	242	242	242	241	241	242	242	242	242	242	242	242	242	242	241	188
	Cl-	Coefficient de corrélation	.248**	.332**	1.000	.002	.129*	.593**	.180**	.495**	.262**	.715**	.333**	.404**	.781**	.206**	.036	.397**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.	.974	.045	.000	.005	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.572	.000
		N	243	242	243	242	242	243	243	243	243	243	243	243	243	243	242	189
	NO3-	Coefficient de corrélation	-.276**	-.039	.002	1.000	.171**	.440**	-.409**	-.208**	.500**	.246**	-.144*	.504**	.137*	.311**	.679**	-.278**
		Sig. (bilatérale)	.000	.544	.974	.	.008	.000	.000	.001	.000	.000	.025	.000	.033	.000	.000	.000
		N	242	241	242	242	241	242	242	242	242	242	242	242	242	242	241	188
	PO4---	Coefficient de corrélation	-.221**	.068	.129*	.171**	1.000	.249**	-.076	.025	.220**	.167**	-.029	.242**	.101	.037	.247**	.036
		Sig. (bilatérale)	.001	.293	.045	.008	.	.000	.240	.696	.001	.009	.656	.000	.116	.571	.000	.625
		N	242	241	242	241	242	242	242	242	242	242	242	242	242	242	241	189
	SO4--	Coefficient de corrélation	.155*	.307**	.593**	.440**	.249**	1.000	.056	.426**	.386**	.695**	.207**	.512**	.728**	.482**	.436**	.376**
		Sig. (bilatérale)	.016	.000	.000	.000	.000	.	.384	.000	.000	.000	.001	.000	.000	.000	.000	.000
		N	243	242	243	242	242	243	243	243	243	243	243	243	243	243	242	189
	Fe	Coefficient de corrélation	.591**	.358**	.180**	-.409**	-.076	.056	1.000	.641**	.138*	.327**	.796**	.073	.127*	-.032	-.432**	.578**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.005	.000	.240	.384	.	.000	.031	.000	.000	.259	.047	.619	.000	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	Si	Coefficient de corrélation	.566**	.445**	.495**	-.208**	.025	.426**	.641**	1.000	.340**	.699**	.721**	.352**	.482**	.181**	-.148*	.755**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.001	.696	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000	.000	.005	.022	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	Mn	Coefficient de corrélation	-.014	.109	.262**	.500**	.220**	.386**	.138*	.340**	1.000	.668**	.416**	.874**	.216**	.118	.258**	.132
		Sig. (bilatérale)	.831	.091	.000	.000	.001	.000	.031	.000	.	.000	.000	.000	.001	.067	.000	.071
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	Mg	Coefficient de corrélation	.303**	.401**	.715**	.246**	.167**	.695**	.327**	.699**	.668**	1.000	.587**	.774**	.703**	.263**	.149*	.484**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.009	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000	.020	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	Al	Coefficient de corrélation	.515**	.437**	.333**	-.144*	-.029	.207**	.796**	.721**	.416**	.587**	1.000	.393**	.259**	-.023	-.260**	.543**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.025	.656	.001	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.725	.000	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	Ca	Coefficient de corrélation	-.035	.090	.404**	.504**	.242**	.512**	.073	.352**	.874**	.774**	.393**	1.000	.367**	.165**	.268**	.174*
		Sig. (bilatérale)	.592	.162	.000	.000	.000	.000	.259	.000	.000	.000	.000	.	.000	.010	.000	.017
		N	243	242	243	242	242	243	243	243	243	243	243	243	243	243	242	189
	Na	Coefficient de corrélation	.200**	.305**	.781**	.137*	.101	.728**	.127*	.482**	.216**	.703**	.259**	.367**	1.000	.391**	.192**	.356**
		Sig. (bilatérale)	.002	.000	.000	.033	.116	.000	.047	.000	.001	.000	.000	.000	.	.000	.003	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	K	Coefficient de corrélation	.070	.069	.206**	.311**	.037	.482**	-.032	.181**	.118	.263**	-.023	.165**	.391**	1.000	.356**	.372**
		Sig. (bilatérale)	.274	.285	.001	.000	.571	.000	.619	.005	.067	.000	.725	.010	.000	.	.000	.000
		N	244	242	243	242	242	243	244	244	244	244	244	243	244	244	242	189
	NH4	Coefficient de corrélation	-.335**	-.087	.036	.679**	.247**	.436**	-.432**	-.148*	.258**	.149*	-.260**	.268**	.192**	.356**	1.000	-.074
		Sig. (bilatérale)	.000	.180	.572	.000	.000	.000	.000	.022	.000	.020	.000	.000	.003	.000	.	.311
		N	242	241	242	241	241	242	242	242	242	242	242	242	242	242	242	189
	DOC	Coefficient de corrélation	.486**	.456**	.397**	-.278**	.036	.376**	.578**	.755**	.132	.484**	.543**	.174*	.356**	.372**	-.074	1.000
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.625	.000	.000	.000	.071	.000	.000	.017	.000	.000	.311	.
		N	189	188	189	188	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189

**. La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*. La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

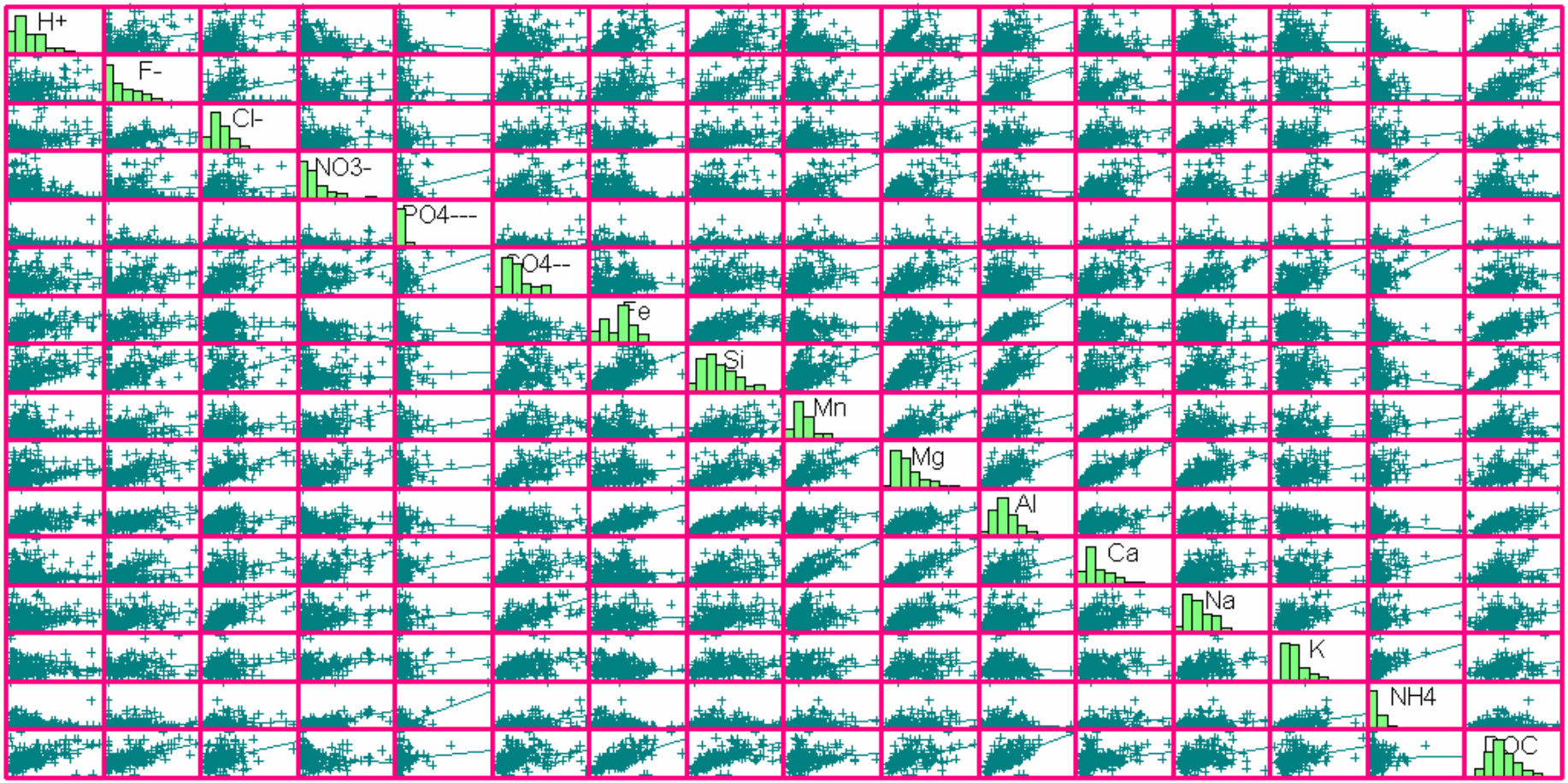


Figure V-1: Relations linéaires entre les variables des solutions de litière

Tableau V-2 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions capillaires faiblement liées

Corrélations dans les solutions de bougies

			H+	F-	Cl-	NO3-	PO4---	SO4--	Fe	Si	Mn	Mg	Al	Ca	Na	K	NH4+	DOC
Rho de Spearman	H+	Coefficient de corrélation	1.000	.210**	.284**	.507**	-.001	.039	.326**	.137**	.582**	.487**	.795**	.324**	.148**	.317**	-.227**	.042
		Sig. (bilatérale)	.	.000	.000	.000	.963	.148	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.192
		N	1417	1399	1398	1389	1386	1398	1402	1414	1415	1415	1415	1415	1414	1414	1405	977
	F-	Coefficient de corrélation	.210**	1.000	.180**	.296**	.012	.143**	.175**	.099**	.300**	.197**	.235**	.251**	.225**	.241**	.151**	-.056
		Sig. (bilatérale)	.000	.	.000	.000	.644	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.079
		N	1399	1399	1398	1389	1386	1398	1386	1398	1399	1399	1399	1399	1398	1398	1391	974
	Cl-	Coefficient de corrélation	.284**	.180**	1.000	.031	.022	-.179**	.085**	.284**	.292**	.585**	.267**	.066*	.766**	.161**	.095**	.202**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.	.248	.418	.000	.002	.000	.000	.000	.000	.013	.000	.000	.000	.000
		N	1398	1398	1398	1388	1385	1397	1385	1397	1398	1398	1398	1398	1397	1397	1390	973
	NO3-	Coefficient de corrélation	.507**	.296**	.031	1.000	.026	-.074**	.232**	.204**	.603**	.328**	.548**	.584**	-.015	.611**	.180**	.275**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.248	.	.336	.006	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.564	.000	.000	.000
		N	1389	1389	1388	1389	1379	1388	1376	1388	1389	1389	1389	1389	1388	1388	1381	970
	PO4---	Coefficient de corrélation	-.001	.012	.022	.026	1.000	-.016	.018	.050	.081**	.057*	.001	.033	.022	.012	.025	.062
		Sig. (bilatérale)	.963	.644	.418	.336	.	.544	.505	.062	.003	.033	.966	.226	.422	.642	.355	.055
		N	1386	1386	1385	1379	1386	1385	1373	1385	1386	1386	1386	1386	1385	1385	1378	971
	SO4--	Coefficient de corrélation	.039	.143**	-.179**	-.074**	-.016	1.000	-.104**	-.080**	.136**	-.206**	-.120**	-.063*	-.064*	.045	.002	-.299**
		Sig. (bilatérale)	.148	.000	.000	.006	.544	.	.000	.003	.000	.000	.000	.018	.017	.096	.930	.000
		N	1398	1398	1397	1388	1385	1398	1385	1397	1398	1398	1398	1398	1397	1397	1390	973
	Fe	Coefficient de corrélation	.326**	.175**	.085**	.232**	.018	-.104**	1.000	.382**	.198**	.324**	.524**	.391**	.145**	.167**	.060*	.364**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.002	.000	.505	.000	.	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.025	.000
		N	1402	1386	1385	1376	1373	1385	1402	1401	1402	1402	1402	1402	1401	1401	1392	977
	Si	Coefficient de corrélation	.137**	.099**	.284**	.204**	.050	-.080**	.382**	1.000	.226**	.336**	.309**	.368**	.300**	.167**	.355**	.635**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.062	.003	.000	.	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
		N	1414	1398	1397	1388	1385	1397	1401	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1405	977
	Mn	Coefficient de corrélation	.582**	.300**	.292**	.603**	.081**	.136**	.198**	.226**	1.000	.580**	.537**	.571**	.215**	.509**	.016	.064*
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.003	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000	.000	.539	.044
		N	1415	1399	1398	1389	1386	1398	1402	1414	1415	1415	1415	1415	1414	1414	1405	977
	Mg	Coefficient de corrélation	.487**	.197**	.585**	.328**	.057*	-.206**	.324**	.336**	.580**	1.000	.543**	.454**	.579**	.247**	-.014	.245**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.033	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000	.602	.000
		N	1415	1399	1398	1389	1386	1398	1402	1414	1415	1415	1415	1415	1414	1414	1405	977
	Al	Coefficient de corrélation	.795**	.235**	.267**	.548**	.001	-.120**	.524**	.309**	.537**	.543**	1.000	.472**	.171**	.328**	-.103**	.297**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.966	.000	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000	.000
		N	1415	1399	1398	1389	1386	1398	1402	1414	1415	1415	1415	1415	1414	1414	1405	977
	Ca	Coefficient de corrélation	.324**	.251**	.066*	.584**	.033	-.063*	.391**	.368**	.571**	.454**	.472**	1.000	.118**	.557**	.171**	.375**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.013	.000	.226	.018	.000	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000	.000
		N	1415	1399	1398	1389	1386	1398	1402	1414	1415	1415	1415	1415	1414	1414	1405	977
	Na	Coefficient de corrélation	.148**	.225**	.766**	-.015	.022	-.064*	.145**	.300**	.215**	.579**	.171**	.118**	1.000	.170**	.132**	.184**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.564	.422	.017	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000	.000
		N	1414	1398	1397	1388	1385	1397	1401	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1405	977
	K	Coefficient de corrélation	.317**	.241**	.161**	.611**	.012	.045	.167**	.167**	.509**	.247**	.328**	.557**	.170**	1.000	.238**	.153**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.642	.096	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.	.000	.000
		N	1414	1398	1397	1388	1385	1397	1401	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1414	1405	977
	NH4+	Coefficient de corrélation	-.227**	.151**	.095**	.180**	.025	.002	.060*	.355**	.016	-.014	-.103**	.171**	.132**	.238**	1.000	.487**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.355	.930	.025	.000	.539	.602	.000	.000	.000	.000	.	.000
		N	1405	1391	1390	1381	1378	1390	1392	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	976
	DOC	Coefficient de corrélation	.042	-.056	.202**	.275**	.062	-.299**	.364**	.635**	.064*	.245**	.297**	.375**	.184**	.153**	.487**	1.000
		Sig. (bilatérale)	.192	.079	.000	.000	.055	.000	.000	.000	.044	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.
		N	977	974	973	970	971	973	977	977	977	977	977	977	977	977	976	977

**. La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*. La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

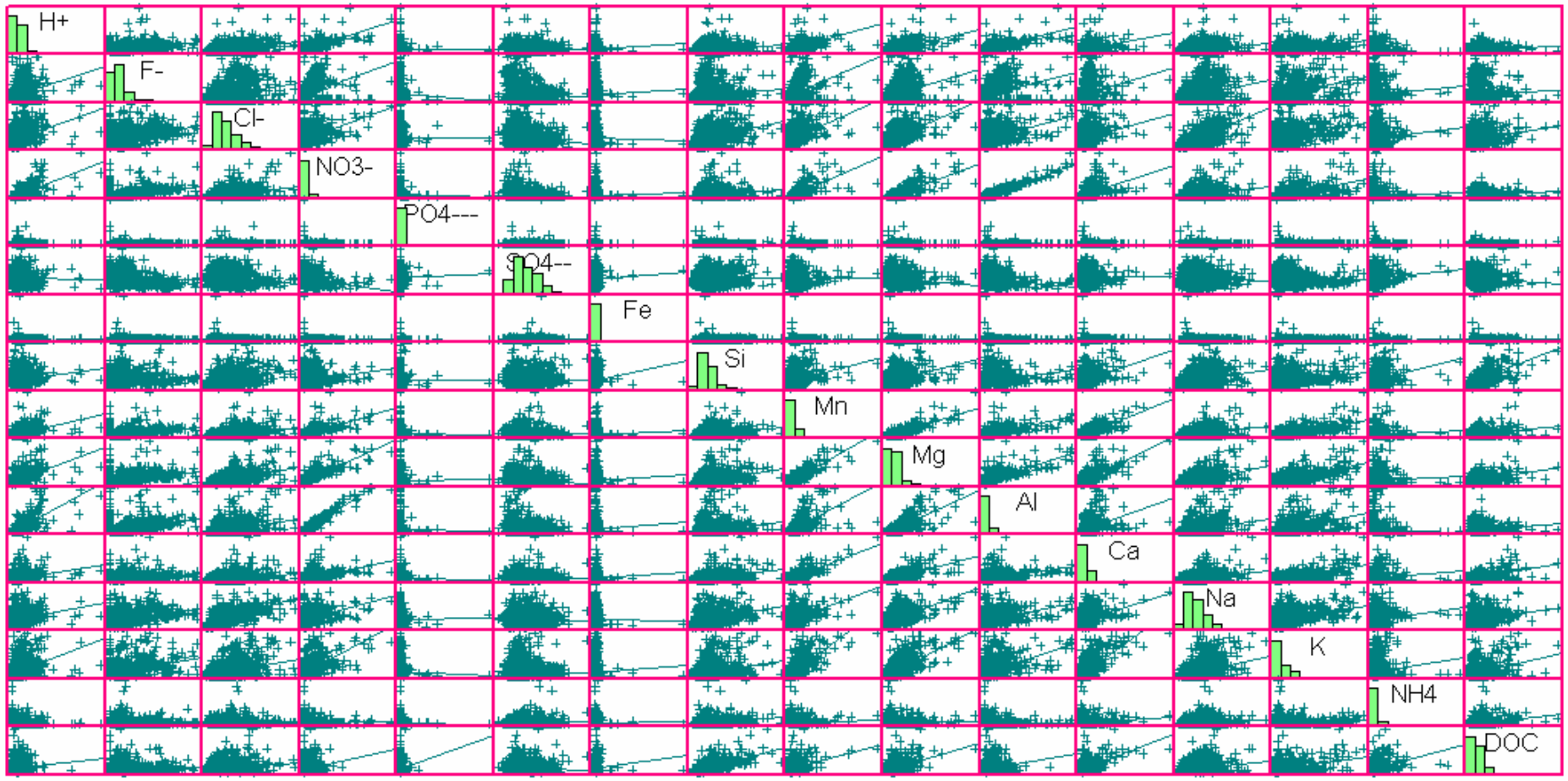


Figure V-2 : Relations linéaires entre les variables des solutions capillaires faiblement liées

Tableau V-3 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les variables des solutions capillaires fortement liées

Corrélations dans les solutions de centrifugation

			H+	F-	Cl-	NO3	PO4	SO4	Fe	Si	Mn	Mg	Al	Ca	Na	K	DOC	HoDOC	HyDOC
Rho de Spearman	H+	Coefficient de corrélation	1.000	.448**	.124	.563**	.072	-.115	.690**	.669**	.479**	.673**	.904**	.466**	-.045	.770**	.515**	.721**	.473**
		Sig. (bilatérale)	.	.000	.108	.000	.349	.134	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.559	.000	.000	.000	.000
		N	172	170	170	170	170	170	172	172	172	172	172	172	172	172	171	135	136
	F-	Coefficient de corrélation	.448**	1.000	.302**	.449**	.113	.025	.147*	.467**	.424**	.580**	.553**	.483**	.270**	.397**	.337**	.258**	.294**
		Sig. (bilatérale)	.000	.	.000	.000	.120	.730	.043	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.000
		N	170	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	154	154
	Cl-	Coefficient de corrélation	.124	.302**	1.000	-.186*	-.013	.340**	.133	.322**	-.161*	.201**	.078	.055	.780**	.200**	.416**	.249**	.454**
		Sig. (bilatérale)	.108	.000	.	.010	.862	.000	.068	.000	.027	.005	.282	.448	.000	.006	.000	.002	.000
		N	170	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	154	154
	NO3	Coefficient de corrélation	.563**	.449**	-.186*	1.000	.024	-.333**	.074	.350**	.833**	.732**	.594**	.747**	-.190**	.503**	-.099	.066	-.096
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.010	.	.741	.000	.313	.000	.000	.000	.000	.000	.009	.000	.175	.417	.235
		N	170	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	154	154
	PO4	Coefficient de corrélation	.072	.113	-.013	.024	1.000	.081	.148*	.027	.037	.056	.107	-.040	-.029	.133	.074	.076	-.027
		Sig. (bilatérale)	.349	.120	.862	.741	.	.264	.042	.711	.617	.444	.140	.585	.696	.067	.310	.348	.742
		N	170	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	154	154
	SO4	Coefficient de corrélation	-.115	.025	.340**	-.333**	.081	1.000	.109	.118	-.286**	-.206**	-.194**	-.199**	.298**	-.082	.257**	.231**	.279**
		Sig. (bilatérale)	.134	.730	.000	.000	.264	.	.135	.103	.000	.004	.007	.006	.000	.261	.000	.004	.000
		N	170	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	154	154
	Fe	Coefficient de corrélation	.690**	.147*	.133	.074	.148*	.109	1.000	.520**	.026	.242**	.645**	.045	-.051	.585**	.649**	.902**	.591**
		Sig. (bilatérale)	.000	.043	.068	.313	.042	.135	.	.000	.724	.001	.000	.537	.481	.000	.000	.000	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Si	Coefficient de corrélation	.669**	.467**	.322**	.350**	.027	.118	.520**	1.000	.332**	.631**	.701**	.539**	.220**	.607**	.580**	.753**	.577**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.000	.711	.103	.000	.	.000	.000	.000	.000	.002	.000	.000	.000	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Mn	Coefficient de corrélation	.479**	.424**	-.161*	.833**	.037	-.286**	.026	.332**	1.000	.690**	.547**	.768**	-.090	.458**	.048	.075	.080
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.027	.000	.617	.000	.724	.000	.	.000	.000	.000	.216	.000	.511	.352	.319
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Mg	Coefficient de corrélation	.673**	.580**	.201**	.732**	.056	-.206**	.242**	.631**	.690**	1.000	.719**	.810**	.228**	.701**	.281**	.347**	.289**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.005	.000	.444	.004	.001	.000	.000	.	.000	.000	.002	.000	.000	.000	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Al	Coefficient de corrélation	.904**	.553**	.078	.594**	.107	-.194**	.645**	.701**	.547**	.719**	1.000	.532**	.012	.762**	.482**	.659**	.421**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.282	.000	.140	.007	.000	.000	.000	.000	.	.000	.867	.000	.000	.000	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Ca	Coefficient de corrélation	.466**	.483**	.055	.747**	-.040	-.199**	.045	.539**	.768**	.810**	.532**	1.000	.093	.583**	.174*	.254**	.217**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.448	.000	.585	.006	.537	.000	.000	.000	.000	.	.200	.000	.016	.001	.007
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	Na	Coefficient de corrélation	-.045	.270**	.780**	-.190**	-.029	.298**	-.051	.220**	-.090	.228**	.012	.093	1.000	.064	.262**	.043	.304**
		Sig. (bilatérale)	.559	.000	.000	.009	.696	.000	.481	.002	.216	.002	.867	.200	.	.375	.000	.596	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	K	Coefficient de corrélation	.770**	.397**	.200**	.503**	.133	-.082	.585**	.607**	.458**	.701**	.762**	.583**	.064	1.000	.482**	.661**	.416**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.006	.000	.067	.261	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.375	.	.000	.000	.000
		N	172	190	190	190	190	190	192	192	192	192	192	192	192	192	191	155	156
	DOC	Coefficient de corrélation	.515**	.337**	.416**	-.099	.074	.257**	.649**	.580**	.048	.281**	.482**	.174*	.262**	.482**	1.000	.840**	.973**
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.175	.310	.000	.000	.000	.511	.000	.000	.016	.000	.000	.	.000	.000
		N	171	190	190	190	190	190	191	191	191	191	191	191	191	191	191	155	155
	HoDOC	Coefficient de corrélation	.721**	.258**	.249**	.066	.076	.231**	.902**	.753**	.075	.347**	.659**	.254**	.043	.661**	.840**	1.000	.716**
		Sig. (bilatérale)	.000	.001	.002	.417	.348	.004	.000	.000	.352	.000	.000	.001	.596	.000	.000	.	.000
		N	135	154	154	154	154	154	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155
	HyDOC	Coefficient de corrélation	.473**	.294**	.454**	-.096	-.027	.279**	.591**	.577**	.080	.289**	.421**	.217**	.304**	.416**	.973**	.716**	1.000
		Sig. (bilatérale)	.000	.000	.000	.235	.742	.000	.000	.000	.319	.000	.000	.007	.000	.000	.000	.000	.
		N	136	154	154	154	154	154	156	156	156	156	156	156	156	156	155	155	156

**. La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*. La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

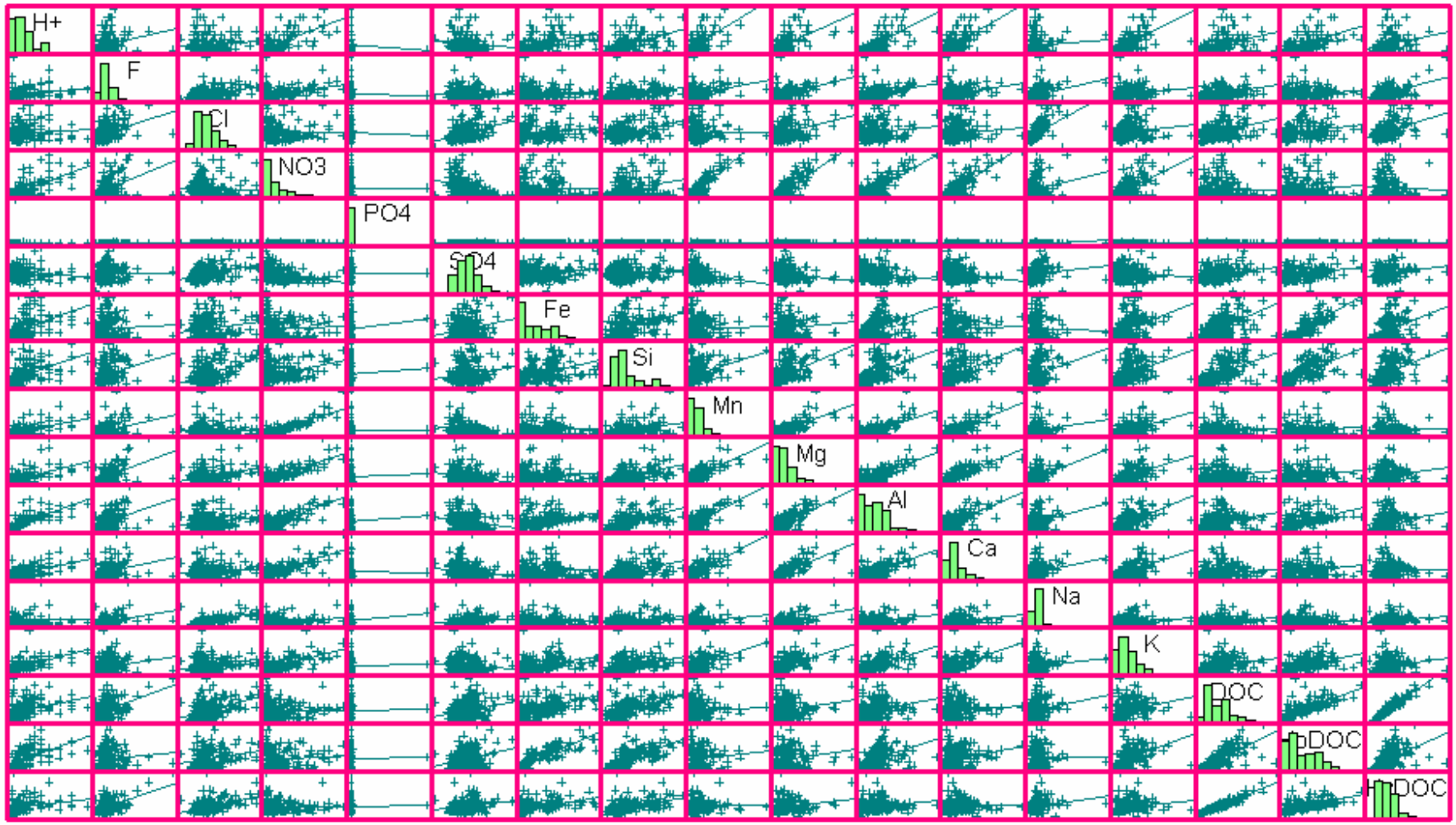


Figure V-3 : Relations linéaires entre les variables des solutions capillaires fortement liées

Statistiques multivariées

Une analyse en composante principale par essence, par type de solution et par profondeur a été effectuée afin de détecter les effets et donc révéler la présence de processus pouvant expliquer les hypothèses issues de l'analyse en covariance. Afin d'affiner la reconnaissance des processus une sélection des variables les plus pertinentes sera effectuée. Dans le cas des solutions issues de centrifugation, deux alternatives vont être prises selon que l'on considère le DOC ou sa spéciation obtenue par UV (HoDOC, HyDOC). Le jeu de données pour les solutions de litières et de bougies est trop faible pour tester cette alternative. A l'inverse, mais pour la même raison, l'influence de l'ammonium ne pourra pas être testé dans les solutions de centrifugation (juste une trentaine de points disponibles).

> *Quelques rappels sur les indices utilisés dans cette méthode :*
>
> ***Indice KMO*** *(indice de Kaiser-Meyer-Olkin) : mesure de la qualité de l'échantillonnage vis-à-vis de l'analyse factorielle (plus il est proche de 1 plus l'analyse factorielle trouve sa justification, si la valeur est inférieure à 0.5 les résultats de l'analyse factorielle ne sont pas utiles).*
>
> ***Test de sphéricité*** *: teste l'hypothèse que la matrice de corrélation est une matrice identité, ce qui indiquerait que les variables ne sont pas reliées et donc inutilisables dans la détection de structure. Des valeurs du niveau de significativité inférieures à 0.05 indiquent que l'analyse factorielle peut être utile avec les données présentes.*
>
> ***Qualité de représentation :***
>
> ***Initial*** *: proportion de variance expliquée dans chaque variable par le reste des variables (quand on demande une méthode d'extraction par corrélation on obtient 1)*
>
> ***Extraction*** *: estimation de la variance dans chaque variable expliquée par les facteurs dans la solution factorielle. Pour les petites valeurs, les variables ne « fittent » pas les facteurs solutions (facteurs fabriquant les composantes) et peuvent être retirées de l'analyse. Il n'existe cependant pas de seuil limite, l'éjection d'une variable source reste à l'appréciation de la personne procédant à l'analyse. Ici on s'est fixé un seuil arbitraire de 0.6*

On constate tout d'abord que le test de sphéricité est significatif quelle que soit l'essence, le type de solution et la profondeur considérée.

Note : PC 1désigne la composante n°1… la valeur entre parenthèse est le pourcentage d'explication de la composante.

Tableau V-4 : Compilation des analyses en composantes principales (par essence, par type de solution et profondeur de prélèvement) avec rotation Varimax sur les variables des solutions de litières et les solutions capillaires faiblement liées

	Douglas	**Hêtre**	**TSF**
	Litières		
KMO	0.67	0.67	0.76
Nombre composantes	4	4	3
Pourcentage d'explication	80%	76%	70%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.7	0.67	0.77
Nombre composantes	4	4	3
Pourcentage d'explication	83%	78%	78%
	PC1 (33%) Ca, Fe, Si, Mn, Mg et DOC	PC1 (30%) H, Fe, Si, Mn, Mg, Al, Ca	PC1 (42%) Fe, Si, Mn, Mg, Ca, Al, DOC
	PC2 (21%) NH4, NO3, K	PC2 (25%) NO3, NH4, SO4, K	PC2 (22%) NO3, NH4, SO4
	PC3 (20%) Na, Cl, SO4	PC3 (13%) F, DOC	PC3 (13%) K, -H
	PC4 (9%) PO4, -H	PC4 (10%) Na, Cl	
	Bougies -15 cm		
KMO	0.67	0.72	0 62
Nombre composantes	5	6	6
Pourcentage d'explication	80%	80%	70%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.67	0.72	0 66
Nombre composantes	5	6	5
Pourcentage d'explication	86%	80%	75%
	PC1 (27%) Mn, Mg, Ca, K, DOC	PC1 (20%) Fe, Si, Mg, Al, DOC, -K	PC1 (22%) Na, Cl, Mn, Si
	PC2 (25%) H, F, NO3, Al	PC2 (18%) H, F, NO3, Mn	PC2 (21%) Fe, Mg, Al, DOC
	PC3 (14%) Na, Cl	PC3 (17%) Na, Cl, Si	PC3 (11%) SO4, NH4
	PC4 (11%) Fe, Si	PC4 (10%) H, -NH4	PC4 (11%) F, NO3
	PC5 (9%) PO4	PC5 (9%) SO4, -Ca	PC5 (10%) H
		PC6 (6%) PO4	
	Bougies -30 cm		
KMO	0.83	0.6	0 68
Nombre composantes	4	5	5
Pourcentage d'explication	80%	65%	71%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.84	0.6	0 67
Nombre composantes	3	5	5
Pourcentage d'explication	85%	76%	77%
	PC1 (38%) Ca, Mn, Mg, K, DOC	PC1 (20%) Ca, Mg, Na, K	PC1 (21%) Mn, Mg, Cl, Na, H
	PC2 (25%) Al, H, F, Cl, NO3	PC2 (17%) Si, DOC	PC2 (19%) F, NH4, NO3
	PC3 (22%) F, Cl, Si, Na, NH4	PC3 (17%) F, SO4	PC3 (14%) Ca, K
		PC4 (14%) Al, Mg, -NH4, -K	PC4 (12%) Al, PO4, H
		PC5 (8%) Fe	PC5 (11%) SO4, -DOC
	Bougies -60 cm		
KMO	0 8	0.61	0 64
Nombre composantes	5	5	5
Pourcentage d'explication	76%	66%	68%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.83	0.63	0 64
Nombre composantes	4	5	5
Pourcentage d'explication	82%	77%	71%
	PC1 (34%) F, NO3, Mn, Mg, Al, Ca, H	PC1 (22%) H, F, Mn, Al, SO4	PC1 (23%) -H, -Al, -Mg, K, NH4, DOC
	PC2 (25%) Na, K, Mg, Cl, Mn	PC2 (20%) -H, -Al, NH4, DOC	PC2 (15%) Si, Mn, Na, K, Cl
	PC3 (12%) Si, Ca, K	PC3 (18%) Mg, Ca, Na	PC3 (13%) Ca, Na, Fe
	PC4 (11%) NH4, DOC	PC4 (9%) -Si, K	PC4 (11%) F, SO4
		PC5 (8%) PO4	PC5 (9%) NO3

Tableau V-5 : Compilation des analyses en composantes principales (par essence, par type de solution et profondeur de prélèvement) avec rotation Varimax sur les variables des solutions capillaires fortement liées

	Douglas	**Hêtre**	**TSF**
	0-15 cm avec DOC		
KMO	0.66	0.57	0 68
Nombre composantes	4	4	4
Pourcentage d'explication	80%	81%	78%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.66	0.62	0.71
Nombre composantes	4	4	4
Pourcentage d'explication	83%	84%	85%
	PC1 (39%) Al, Ca, Mg, Mn, K, NO3, H, Na	PC1 (39%) H, Mn, Mg, Al, Ca, NO3	PC1 (41%) Si, DOC, Mg, Ca, Na, Cl
	PC2 (20%) F, Cl, Mg, DOC	PC2 (23%) Si, Cl, Na, SO4	PC2 (23%) H, Fe, Al
	PC3 (16%) H, DOC, Fe, Si	PC3 (14%) Fe, DOC	PC3 (12%) Mn, K
	PC4 (8%) PO4	PC4 (8%) PO4	PC4 (9%) PO4
	0-15 cm avec HoDOC/HyDOC		
KMO	0.56	0.56	0 55
Nombre composantes	5	5	5
Pourcentage d'explication	86%	87%	84%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.56	0.6	0 62
Nombre composantes	5	5	4
Pourcentage d'explication	86%	90%	85%
	PC1 (32%) Al, Ca, Mn, NO3, K	PC1 (39%) H, Mn, Mg, Al, Ca, NO3	PC1 (39%) Si, Mg, Ca, Na, Cl, HyDOC
	PC2 (20%) F, Cl, HyDOC, Mg	PC2 (19%) Fe, HoDOC	PC2 (26%) Al, H, Fe, HoDOC
	PC3 (18%) Fe, HoDOC	PC3 (13%) Na, Cl	PC3 (11%) K, Mn
	PC4 (8%) SO4	PC4 (11%) Si, SO4	PC4 (9%) PO4
	PC5 (8%) PO4	PC5 (8%) PO4	
	15-30 avec DOC		
KMO	0.66	0.51	0.49
Nombre composantes	4	5	5
Pourcentage d'explication	82%	83%	77%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.68	0.51	0.49
Nombre composantes	4	5	5
Pourcentage d'explication	86%	83%	81%
	PC1 (48%) H, Mg, Mn, Al, Ca, K, F, NO3	PC1 (34%) H, Mn, Mg, Al K, NO3	PC1 (21%) Na, Cl
	PC2 (18%) Na, Cl	PC2 (15%) Si, F	PC2 (17%) Al, F, DOC
	PC3 (11%) PO4	PC3 (14%) Na, Cl	PC3 (16%) H, SO4, -Ca
	PC4 (9%) Fe, DOC	PC4 (11%) Ca, SO4	PC4 (15%) Si, Mg, -Mn
		PC5 (9%) PO4, -Fe	PC5 (12%) PO4
	15-30 cm avec HoDOC/HyDOC		
KMO	0.35	0.46	0.44
Nombre composantes	5	4	5
Pourcentage d'explication	87%	79%	83%
	Après élimination des variables inutiles		
KMO	0.35	0.51	0.44
Nombre composantes	5	4	5
Pourcentage d'explication	87%	82%	83%
	PC1 (44%) H, Mn, Mg, Al, Ca, NO3	PC1 (34%) H, Mn, Mg, Al, K, NO3	PC1 (24%) Al, F, HoDOC, HyDOC
	PC2 (13%) Na, Cl	PC2 (20%) Fe, HoDOC, HyDOC	PC2 (18%) H, SO4, -Ca
	PC3 (11%) HoDOC, HyDOC	PC3 (16%) Si, F	PC3 (17%) Na, Cl, K
	PC4 (11%) PO4, SO4	PC4 (12%) Ca, -PO4	PC4 (14%) Mg, Si, -Mn
	PC5 (7%) Fe, -Si		PC5 (10%) NO3

Bilan de l'approche (tableaux V-4 et V-5)

On constate une importance du type de solution (litières, bougies, centrifugation) dans les associations de variables produisant les composantes principales.

Dans les litières quelle que soit l'essence, la première composante semble surtout liée à la biodégradation et au flux de cations issus de cette biodégradation. On peut noter toutefois que le poids de cette composante semble différent selon l'essence avec 30 à 33% de la variance totale expliquée dans les plantations contre 42% dans la forêt native. De la même manière la deuxième composante semble essentiellement liée au cycle de l'azote et ce quelle que soit l'essence avec par contre un poids similaire de cette composante (21 à 25 %). Il est plus difficile d'interpréter les dernières composantes mais l'association entre Na et Cl suggère une influence des apports atmosphériques sur la chimie des solutions de litières.

Dans les solutions de bougies, on peut remarquer une différence dans les associations entre variables de la première composante avec des éléments suggérant la biodégradation dans les solutions collectées sous plantation (cations alcalino-terreux et DOC) et des éléments évoquant les apports atmosphériques dans la forêt native.

Dans les solutions obtenues par centrifugation, on constate l'association fréquente entre les variables fer et DOC (ou HoDOC selon le cas) ce qui traduirait des phénomènes de complexation.

Le fait de retrouver souvent l'association sodium et chlore laisse penser que ces éléments pour une bonne partie issus des apports atmosphériques sont transférés en profondeur sans réelle interaction avec le système sol.

> *Malgré une procédure d'affinage de l'analyse ainsi qu'une rotation des axes, la manifestation des processus présidant à l'acquisition du chimisme des solutions n'est pas toujours très claire. Avec la profondeur on note que certaines variables ont tendance à contribuer de manière significative sur deux composantes principales*
>
> *On remarque qu'en général le nombre de composantes servant à expliquer la variabilité dans les solutions sous Douglas sont moindre que dans les solutions collectées sous les feuillus.*
>
> *On se heurte à une insuffisance du nombre d'échantillons dans les jeux de données de solutions par centrifugation.*

II. Comparaison des essences par analyse multivariée

Dans cette partie, on va tenter à l'aide des méthodes d'analyse statistique adaptées :

1.) d'identifier des processus réactionnels au moyen de l'ACP avec rotation pour chaque type de solution de sol (collectées sous la litière et les solutions capillaires faiblement et fortement liées) et d'étudier l'impact des essences sur ces processus au moyen de l'analyse de variance sur les nouvelles variables produites (les composantes principales). Les valeurs des composantes principales peuvent alors être interprétées en termes d'intensité du processus identifié. Le test de comparaison des moyennes de Holm-Sidack est utilisé pour un risque $\alpha = 5$ %.
2.) d'identifier par AFD (analyse factorielle discriminante) le niveau de sol où l'essence exprime le mieux ses effets.

1) Identification de processus et effets de l'essence

Solutions collectées sous les litières

La première phase de l'ACP a consisté à éliminer progressivement les variables les moins pertinentes en se fixant les mêmes seuils que pour les ACP précédentes.

L'analyse permet de dégager 3 composantes principales expliquant 70% de la variabilité pour un indice KMO d'environ 0.76. L'examen des variables contributives conduit à éliminer successivement PO_4, H, K et F. L'analyse finale possède un KMO légèrement plus élevé (0.78) et un taux d'explication total de la variance d'un peu plus de 80% (Tableau V-6). La rotation des axes a eu pour effet de diminuer fortement le poids de la première composante et d'augmenter celui de la dernière composante. On remarque aussi que les trois composantes possèdent des taux d'explication de la variance à peu près identiques (entre 24 et 28%).

Tableau V-6 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions de litière

Variance totale expliquée

Composante	Valeurs propres initiales			Extraction Sommes des carrés des facteurs retenus			Somme des carrés des facteurs retenus pour la rotation		
	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés
1	5.281	44.007	44.007	5.281	44.007	44.007	3.399	28.323	28.323
2	2.890	24.085	68.092	2.890	24.085	68.092	3.329	27.739	56.062
3	1.483	12.358	80.450	1.483	12.358	80.450	2.927	24.389	80.450
4	.701	5.843	86.294						
5	.400	3.332	89.626						
6	.339	2.826	92.452						
7	.271	2.256	94.707						
8	.231	1.925	96.633						
9	.175	1.458	98.091						
10	.107	.888	98.978						
11	.091	.758	99.736						
12	.032	.264	100.000						

Mé hode d'extraction : Analyse en composantes principales.

Tableau V-7 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions de litière

	Composante		
	1	2	3
Cl	.065	.262	.834
NO_3	.834	-.340	.263
SO_4	.381	-.005	.797
Fe	-.125	.879	-.059
Si	.280	.773	.296
Mn	.914	.249	.025
Mg	.668	.399	.559
Al	.295	.862	.106
Ca	.909	.211	.217
Na	.139	.143	.885
NH_4	.496	-.445	.421
DOC	-.034	.740	.322

L'association de Mn, Mg, Ca et des nitrates dans la première composante (tableau V-7) suggèrerait un effet des communautés microbiennes nitrifiantes sur la biodégradation de la matière organique fraîche (environ 28% de la variabilité). L'analyse de variance réalisée sur les variables statistiques (les composantes principales) indique qu'il existe un effet significatif de l'essence sur cette première composante ($F = 96.1$, $p < 0.001$). La comparaison multiple des moyennes (Figure V-4) indique une intensité maximale de ce processus dans les solutions de litière collectées dans la parcelle de Douglas, et une intensité minimale dans la forêt native (TSF). Les solutions collectées sous la litière du hêtre exhibent donc une intensité intermédiaire.

La deuxième composante (Figure V-4) semble quant à elle être liée aux processus de complexation organométallique et/ou de transfert de colloïdes organo-minéraux du fait de l'association Al, Fe, Si et DOC (environ 28% de la variabilité). La présence de la silice, qui possède très peu d'affinité pour les matières organiques naturelles, pourrait illustrer l'adsorption de ce soluté par les surfaces des oxy-hydroxydes de Fe et/ou d'Al associés à la fraction colloïdale du DOC. Par GLM, on constate également un effet significatif ($F = 11.5$, $p < 0.001$) de l'essence avec un processus d'intensité décroissante en allant du TSF au hêtre (le Douglas étant intermédiaire).

La troisième composante (Figure V-4) associe le sodium, le chlore et les sulfates. Elle pourrait donc correspondre aux apports atmosphériques (24% de la variabilité). Cette composante également affectée par l'essence ($F = 47$, $p < 0.001$) avec une influence plus forte du processus d'interception sous le Douglas et le TSF que sous le hêtre. Cet effet essence est cohérent vis-à-vis des différences de hauteur de peuplement et par le caractère sempervirent du Douglas.

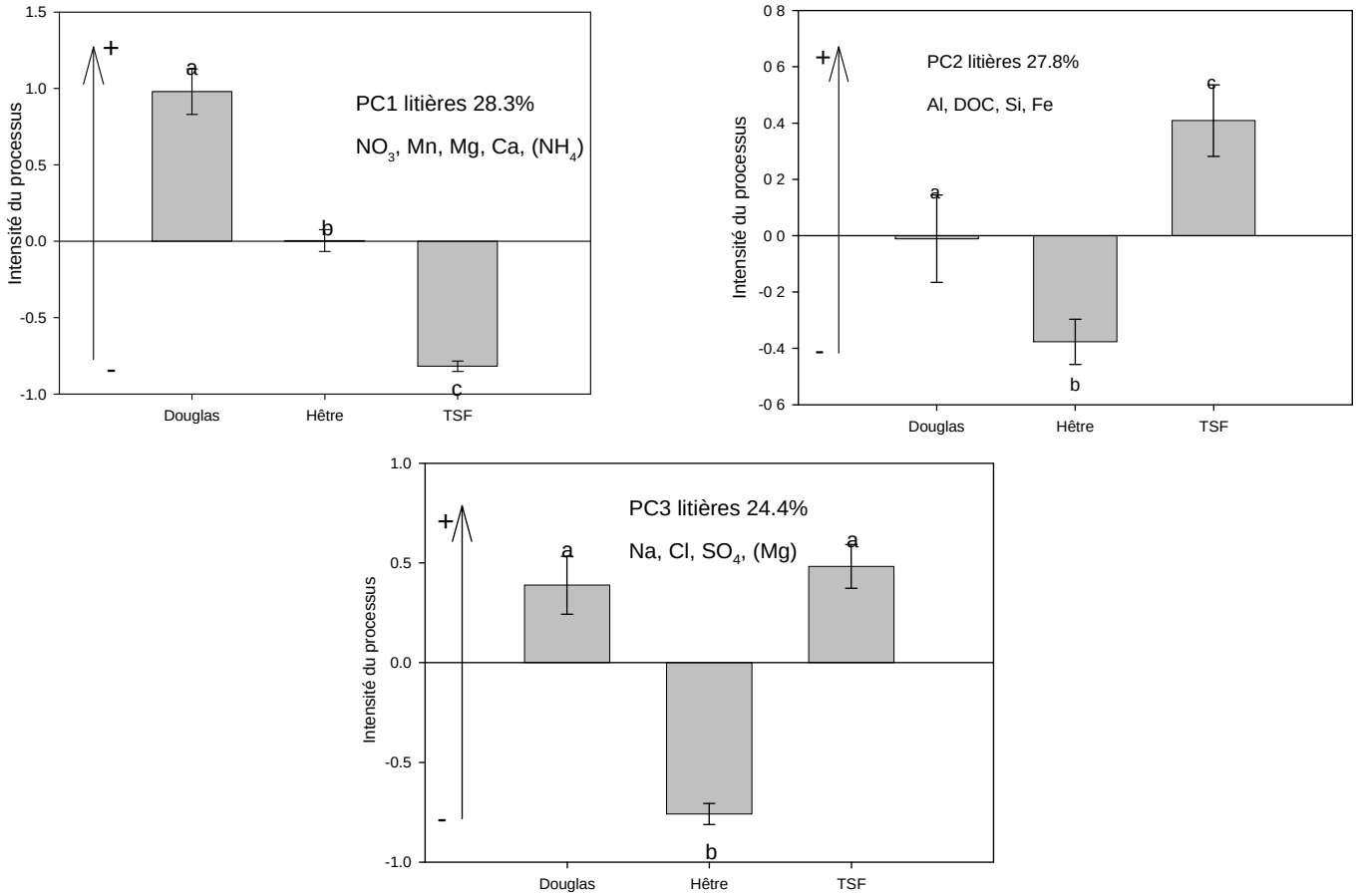


Figure V-4 : Effets des essences sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions collectées sous les litières.

Solutions capillaires faiblement liées

L'indice KMO initial est de l'ordre de 0.8 avec 5 composantes expliquant environ 74% de la variabilité. L'examen des variables conduit à n'éliminer que les phosphates du jeu de données initial. La nouvelle ACP (tableau V-8) contient toujours 5 composantes avec un KMO identique et un taux d'explication de la variabilité sensiblement supérieur, car approchant les 80%. La rotation a eu pour effet de diminuer fortement le poids de la première composante et d'augmenter ainsi le pourcentage de variance expliquée par les quatre autres composantes principales.

Tableau V-8 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires faiblement liées.

Variance totale expliquée

	Valeurs propres initiales			Extraction Sommes des carrés des facteurs retenus			Somme des carrés des facteurs retenus pour la rotation		
Composante	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés
1	6.353	42.350	42.350	6.353	42.350	42.350	3.865	25.764	25.764
2	2.005	13.369	55.719	2.005	13.369	55.719	2.541	16.941	42.705
3	1.374	9.162	64.881	1.374	9.162	64.881	2.219	14.793	57.498
4	1.170	7.800	72.681	1.170	7.800	72.681	2.181	14.538	72.036
5	1.031	6.874	79.555	1.031	6.874	79.555	1.128	7.519	79.555
6	.853	5.684	85.239						
7	.534	3.558	88.797						
8	.412	2.748	91.546						
9	.369	2.457	94.003						
10	.268	1.787	95.789						
11	.224	1.491	97.281						
12	.204	1.361	98.642						
13	.096	.639	99.281						
14	.078	.521	99.802						
15	.030	.198	100.000						

Méthode d'extrac ion : Analyse en composantes principales.

Tableau V-9 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires faiblement liées.

	Composante				
	1	2	3	4	5
H	.228	.798	.117	.159	.154
F	.400	.602	.374	-.136	.029
Cl	.125	.226	.865	.129	-.120
NO_3	.659	.601	.303	.001	-.130
SO_4	-.039	.040	-.144	-.005	.942
Fe	.052	.247	-.070	.810	-.004
Si	.121	.001	.317	.789	.083
Mn	.856	.291	.165	.123	.038
Mg	.744	.346	.367	.252	-.100
Al	.476	.734	.274	.140	-.105
Ca	.882	.012	.011	.302	.004
Na	.213	.115	.831	.136	-.040
K	.802	.171	.147	.075	.054
NH_4	.238	-.499	.365	.120	.382
DOC	.386	-.174	.130	.784	-.070

La première composante (tableau V-9), expliquant plus de 25% de la variabilité, associe les éléments suivants : Mn, Mg, Ca, K et dans une moindre mesure NO_3. Hormis la présence de K, les résultats sont donc identiques à ceux obtenus en étudiant les solutions de litière. En conséquence, cette première composante devrait être aussi la résultante du processus de biodégradation de la matière organique, dont les éléments sont transférés dans les solutions capillaires faiblement liées du sol tout en étant assez peu affectés par les interactions avec la matrice. On observe un effet significatif de l'essence ($F = 161$, $p < 0.001$) et des interactions ($F = 3.4$, $p = 0.009$) mais pas d'effet significatif de la profondeur de collecte des solutions (Figure V-5). La comparaison multiple des moyennes montre que les mêmes différences s'observent sur les trois niveaux (-15, -30 et -60 cm). L'intensité de ces processus est plus importante sous le Douglas, moyenne sous hêtre et faible sous TSF, de nouveau comme dans les solutions collectées sous la litière.

La deuxième composante (17% de la variabilité) contient les protons, le fluor, les nitrates et l'aluminium. Cela suggère que la deuxième composante devrait être indicatrice du processus d'acidification, avec un contrôle des protons par la nitrification résiduelle et la dynamique de Al (échanges MO du sol/protons et hydroxylation de Al). L'analyse de variance permet de constater la présence d'un fort effet du peuplement ($F = 172.5$, $p < 0.001$), bien supérieur à celui de la profondeur (17.9, $p < 0.001$) et à l'interaction de ces deux facteurs

(F = 17.9, p < 0.001). La comparaison multiple des moyennes indique que ce processus est plus intense sous Douglas (beaucoup de nitrates résiduels) et ce quelle que soit la profondeur de collecte des solutions capillaires faiblement liées. Pour les feuillus, l'intensité du processus varie selon la profondeur. Elle est plus faible à -15 cm sous hêtre comparé au TSF mais la tendance s'inverse à -30 et -60 cm. Il est possible qu'une compensation de facteurs existe chez les feuillus avec le remplacement de l'influence du nitrate par l'influence du fluor car le nitrate est faible pour le TSF.

La troisième composante, exprimant 15% de la variance, n'est composée que du chlore et du sodium. Cela pourrait indiquer que ces solutés, apparemment issus des dépôts atmosphériques (cf. résultats des solutions de litière), sont passivement transférés en profondeur dans ce type de solution de sol. Par GLM, on observe un très fort effet de l'essence (F = 181, p < 0.001), bien devant celui de la profondeur (F = 14.2, p < 0.001) et l'interaction des deux facteurs (F = 12.5, p < 0.001). Le test de comparaison multiple des moyennes indique que l'effet essence sur ce processus est identique et maximal à 15 et 60 cm de profondeur pour le Douglas et le TSF, un peu donc comme l'on a obtenu pour les solutions collectées sous la litière. On remarque aussi qu'il y a un effet de la profondeur pour le Douglas, l'absence totale d'effet pour le hêtre et d'un effet entre 15 et 30 cm pour la forêt native. En regardant l'évolution des moyennes des valeurs des composantes principales (marquant l'intensité du processus) avec la profondeur on peut remarquer que l'influence de ce processus (l'occurrence du couple Na, Cl) augmente avec la profondeur.

La quatrième composante regroupe le fer, la silice et le DOC. Elle explique 14% de la variance. Toujours à l'image des résultats obtenus avec les solutions de litière, ce quatrième axe devrait traduire des processus de complexation entre le fer et le DOC et le transfert de colloïdes Fe-Si-DOC. L'effet de l'essence est pour une fois moins intense (F = 92, p < 0.001) que l'effet de la profondeur (F = 374, p < 0.001), mais il demeure toujours très significatif. L'interaction entre les facteurs est également significative (F = 51, p < 0.001). Cet effet essence est très visible à -15 cm et devient moins net à -30 cm pour finir par disparaître totalement à -60 cm. De plus, l'intensité du processus est plus forte sous le Douglas à -15 cm devant la forêt native et le hêtre. A 30 cm, les deux feuillus ne sont plus significativement différents.

La cinquième et dernière composante n'implique que les sulfates, et n'explique qu'environ 7% de la variabilité totale. On note un effet du peuplement supérieur (F = 34.5, p

< 0.001) à celui de la profondeur (F = 16.4, p < 0.001). L'interaction essence x profondeur est comparativement très forte (F = 103, p < 0.001), ce qui indique que les effets du peuplement sont très différents selon la profondeur de collecte des solutions de sol. La comparaison multiple des moyennes indique que le processus décrit par cette composante est plus intense sous Douglas à -15 cm, sous Douglas et hêtre à -30 cm et sous hêtre et TSF à -60 cm. La nature du processus sous jacent à la cinquième composant est moins évidente que pour les quatre autres. Il est cependant intéressant de remarquer le comportement différent des sulfates vis-à-vis de Na et de Cl en passant des solutions collectées sous la litière aux solutions capillaires étudiées ici. Les deux premiers éléments sont connus pour interagir faiblement avec le sol, tandis que les sulfates possèdent une affinité relativement forte pour les hydroxydes de Fe et d'Al. Ce changement de comportement devrait donc être révélateur du processus d'adsorption/désorption des sulfates.

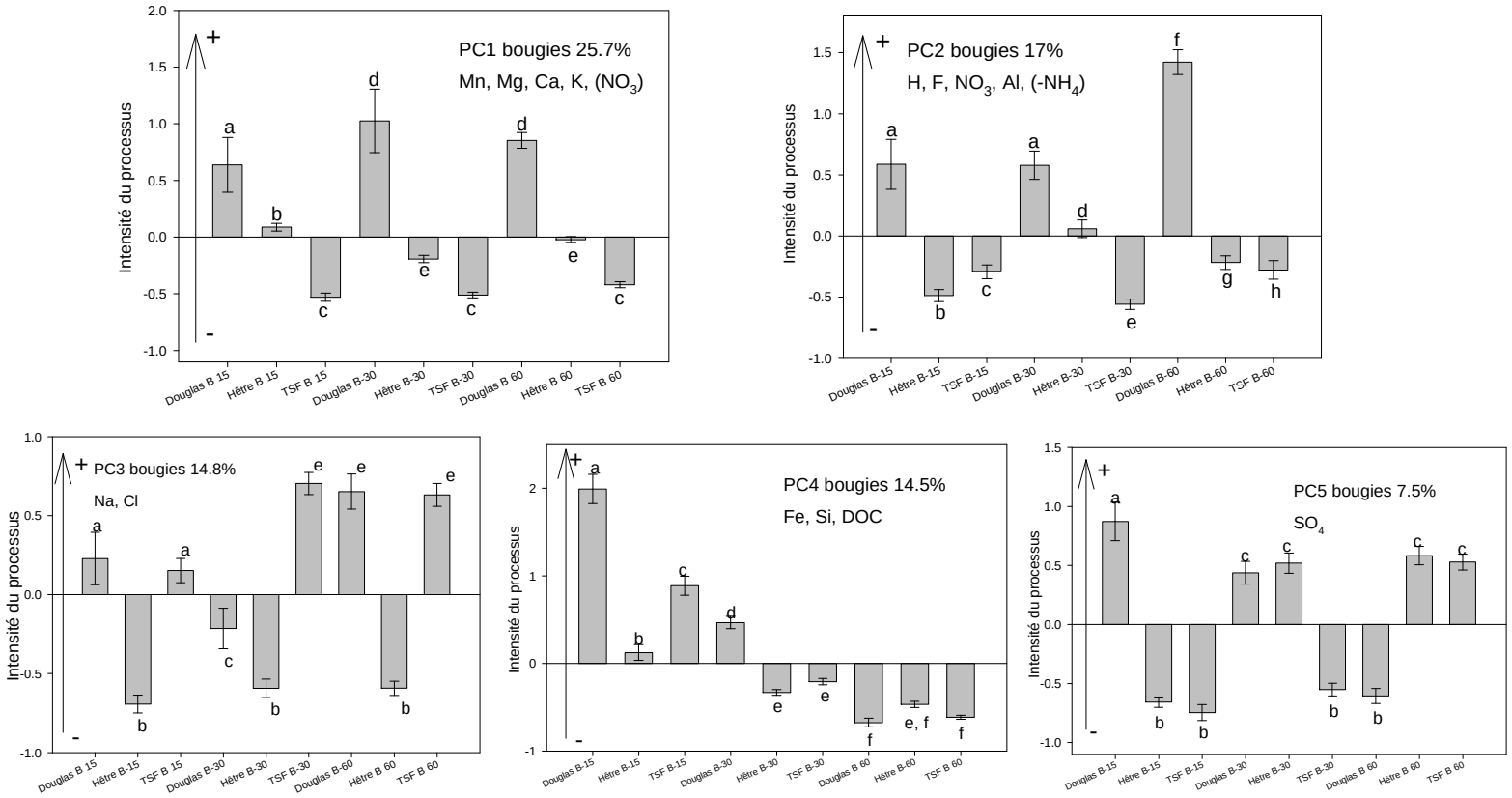


Figure V-5 : Effets des essences et de la profondeur sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions capillaires faiblement liées.

Solutions capillaires fortement liées

Sans prise en compte de la spéciation du DOC

Un indice KMO de 0.78 est d'abord calculé, avec 4 composantes principales expliquant 76% de la variabilité totale. Les tests d'extraction conduisent à supprimer les sulfates puis le fluor du jeu de données. L'analyse finale voit le KMO remonter à près de 0.8 avec un taux d'explication de la variance de presque 82%. Les 4 composantes subsistent. La rotation a pour effet de diminuer le poids de la première composante et de remonter celui des 3 suivantes (tableau V-10).

Tableau V-10 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires fortement liées (sans considération de la spéciation du DOC)

Variance totale expliquée

	Valeurs propres initiales			Extraction Sommes des carrés des facteurs retenus			Somme des carrés des facteurs retenus pour la rotation		
Composante	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés
1	5.880	45.232	45.232	5.880	45.232	45.232	4.991	38.390	38.390
2	2.179	16.764	61.996	2.179	16.764	61.996	2.557	19.667	58.057
3	1.534	11.801	73.798	1.534	11.801	73.798	2.037	15.667	73.724
4	1.037	7.978	81.776	1.037	7.978	81.776	1.047	8.052	81.776
5	.557	4.282	86.058						
6	.431	3.314	89.372						
7	.398	3.059	92.430						
8	.343	2.635	95.065						
9	.218	1.680	96.745						
10	.180	1.388	98.133						
11	.123	.945	99.078						
12	.084	.645	99.723						
13	.036	.277	100.000						

Mé hode d'extraction : Analyse en composantes principales.

Tableau V-11 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires fortement liées (sans considération de la spéciation du DOC)

	Composante			
	1	2	3	4
H	.730	.556	-.058	-.086
DOC	.019	.753	.379	-.059
Fe	.016	.909	-.078	.096
Si	.294	.596	.490	-.012
Mn	.941	-.076	.080	-.002
Mg	.801	.108	.458	.026
Al	.822	.367	.163	.083
Ca	.885	.041	.153	-.037
Na	.249	-.095	.815	.191
K	.618	.510	-.036	.021
Cl	-.020	.269	.842	-.115
NO_3	.970	-.030	.026	.018
PO_4	-.004	.036	.040	.983

La première composante regroupe les cations basiques (Ca, Mg, K et Mn) ainsi que les protons, l'aluminium et les nitrates (tableau V-11). Près de 38% de la variabilité totale et expliquée par cette seule composante. Au regard des éléments concernés, cette composante peut être interprétée comme étant la résultante de la compétition entre les protons et les cations au niveau du complexe d'échange. L'association protons-Al peut aussi être expliquée par la néoformation d'hydroxydes d'Al et/ou les échanges ioniques au niveau de la MO du sol. L'analyse de variance sous GLM indique un effet significatif de l'essence ($F = 34$, $p < 0.001$) et de la profondeur ($F = 13.8$, $p < 0.001$). L'effet de l'interaction entre ces deux facteurs est tout juste significative ($F = 3.1$, $p = 0.046$). La comparaison multiple des moyennes (Figure V-6) montre que le hêtre et le Douglas ont le même comportement vis-à-vis de ces processus, avec une influence plus forte que la forêt native en surface, à 0-15 cm, et quasi-nulle à 15-30 cm. Concernant la référence forêt native, le TSF, aucun effet significatif de la profondeur n'est observé et dans tous les cas le test de comparaison multiple de moyennes indique que les processus associables à cette première composante sont antagonistes de ceux observés sous les plantations.

La deuxième composante, expliquant environ 20% de la variabilité totale, regroupe le DOC, le fer et dans une moindre mesure; la silice, les protons et le potassium. A l'image de ce qui a été dit plus haut pour les solutions collectées sous la litière et les solutions capillaires

faiblement liées, cette composante pourrait être attribuée au processus de complexation organo-métallique et potentiellement aux transferts de colloïdes organo-minéraux. Cependant, à la différence des précédents types de solution, les protons sont associés à Fe-Si-DOC, ainsi que le potassium (Si est également plus faiblement corrélé à la composante). En conséquence, cela pourrait suggérer la présence d'un autre processus agissant en parallèle : l'altération des silicates par acidolyse et en particulier l'altération du feldspath potassique, constituant certainement l'un des silicates majeurs du sol. Par GLM, on observe un effet très marqué de la profondeur du sol ($F = 258$, $p < 0.001$), puis vient celui de l'essence ($F = 11.3$, $p<0.001$) et l'interaction des deux facteurs ($F = 4.8$, $p = 0.009$). La comparaison multiple des moyennes montre que l'effet de l'essence sur cette composante se limite en surface (0-15 cm) avec une intensité plus forte du processus sous les feuillus.

La troisième composante ne concerne que le sodium et le chlore. Elle permet d'expliquer un peu plus de 15% de la variabilité. En conformité avec les résultats obtenus en étudiant les deux premiers types de solution, cette composante devrait correspondre aux apports atmosphériques. D'ailleurs, en cohérence avec cette interprétation, le GLM suivi du test de comparaison multiple des moyennes montre un effet maximum dans les solutions collectées sous le peuplement de Douglas et la forêt native (i.e. hauteur élevée des arbres et Douglas sempervirents). Cet effet se maintient avec la profondeur.

La dernière composante ne concerne que les concentrations en phosphate et explique 8% de la variabilité totale. L'analyse de variance montre qu'aucun facteur n'est significatif ; il n'y aurait donc pas d'effet de l'essence ni d'effet de la profondeur du sol sur les concentrations en phosphate dans les solutions capillaires fortement liées. La nature exacte du processus sous-jacent est peu claire, si ce n'est que cette composante devrait être indicatrice de la biodisponibilité des phosphates. Rappelons que les phosphates ont été exclus des tests conduits sur les deux premiers types de solution, car les résultats étaient peu significatifs.

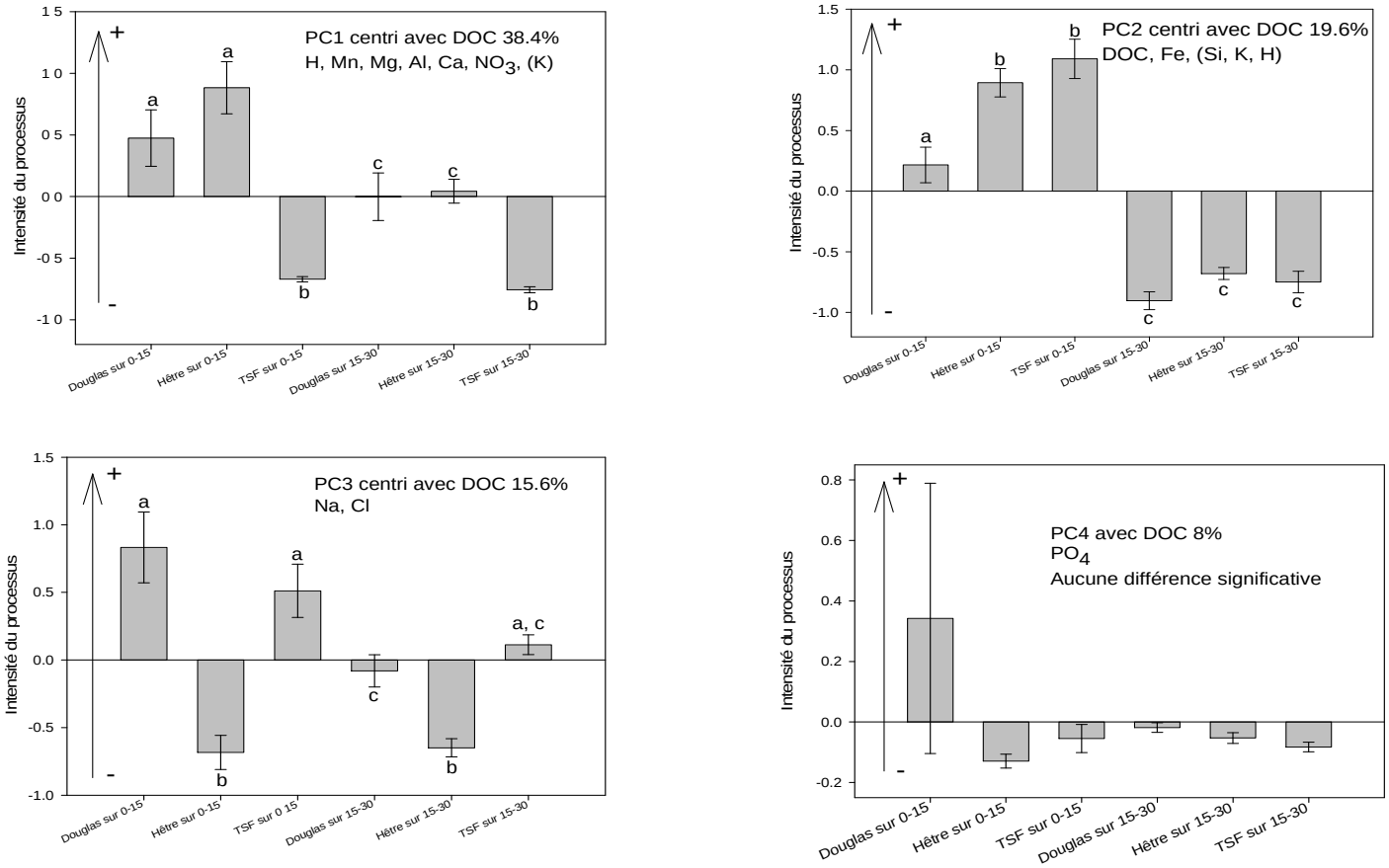


Figure V-6 : Effets des essences et de la profondeur sur l'intensité des processus identifiés par ACP pour les solutions capillaires fortement liées.

Avec prise en compte de la spéciation du DOC

En remplaçant le DOC par sa spéciation déterminée à partir de mesures d'absorbance UV (HoDOC, HyDOC), les résultats obtenus par ACP sont quasiment inchangés. En particulier, 4 composantes expliquent toujours un total de 76% de la variabilité (tableau V-12). Par contre, l'examen des variables contributives n'incite qu'à l'élimination du sulfate du jeu de données. Le fluor est donc conservé.

La prise en compte de la cette spéciation simplifiée du DOC ne modifie pas la composition des composantes principales (tableau V-13). A noter que la fraction la plus aromatique du DOC ; HoDOC intervient dans la deuxième composante (à la même place que le DOC), ainsi que la fraction hydrophile (HyDOC) dans une bien moindre mesure. Cette dernière fraction du DOC est associée au fluor, en plus de Na et de Cl, dans la troisième composante. La dernière composante est inchangée avec 7% de la variabilité. La prise en considération du carbone hydrophobe et hydrophile en remplacement du DOC n'a pas singulièrement modifié les résultats de l'analyse de variance et du test de comparaison multiple des moyennes.

Tableau V-12 : Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des solutions capillaires fortement liées (avec considération de la spéciation du DOC)

Variance totale expliquée

	Valeurs propres initiales			Extraction Sommes des carrés des facteurs retenus			Somme des carrés des facteurs retenus pour la rotation		
Composante	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés	Total	% de la variance	% cumulés
1	6.284	41.893	41.893	6.284	41.893	41.893	5.006	33.373	33.373
2	2.613	17.421	59.314	2.613	17.421	59.314	3.216	21.439	54.812
3	1.851	12.342	71.655	1.851	12.342	71.655	2.512	16.748	71.560
4	1.094	7.296	78.951	1.094	7.296	78.951	1.109	7.391	78.951
5	.860	5.731	84.682						
6	.558	3.721	88.403						
7	.461	3.076	91.479						
8	.397	2.649	94.128						
9	.243	1.621	95.749						
10	.198	1.318	97.067						
11	.176	1.171	98.238						
12	.097	.649	98.887						
13	.080	.534	99.421						
14	.055	.367	99.788						
15	.032	.212	100.000						

Méthode d'extrac ion : Analyse en composantes principales.

Tableau V-13 : Matrice des composantes après rotation dans les solutions capillaires fortement liées (avec considération de la spéciation du DOC)

	Composante			
	1	2	3	4
H	.713	.569	.015	-.127
Fe	.020	.920	.051	.066
Si	.239	.659	.423	.099
Mn	.944	-.061	.082	-.010
Mg	.793	.076	.495	.091
Al	.828	.361	.170	.100
Ca	.880	.105	.087	.005
Na	.275	-.110	.646	.424
K	.597	.507	-.021	.007
Cl	-.037	.192	.798	.063
NO_3	.970	-.035	.078	-.004
PO_4	-.011	.061	-.048	.899
F	.280	-.019	.712	-.210
HoDOC	.096	.960	.100	-.023
HyDOC	-.008	.476	.680	-.153

2) Recherche d'un niveau discriminatoire pour l'effet de l'essence

Dans cette partie, on va essayer de détecter la capacité de discrimination des différents niveaux (litières, solutions de bougies à -15, -30 et -60 cm et solutions de centrifugation sur 0-15 cm et 15-30 cm) et pour ce faire, on va employer une analyse multivariée discriminante : l'AFD. On va observer la qualité de la discrimination en regardant le pourcentage de bon classement puis on va essayer de comprendre les axes discriminants que l'on va ensuite essayer d'affiner dans une procédure par étape. Le seuil retenu pour conserver une variable est le seuil par défaut du logiciel (valeur « F-to-remove » de 3.9)

Comme il n'y a que 3 essences à tester le nombre de fonctions discriminantes à obtenir est de 2 (nombre de groupe – 1).

Litières

Le test d'effet de l'essence sur l'ensemble des variables (Lambda de Wilks) indique une valeur de 0.09 ce qui donne un F approché de 26.2 ($p < 0.0001$). Ces valeurs indiquent qu'il existe bien un effet de l'essence « multivarié » sur les solutions de litières. Les nuages des points sont représentés sur la figure V-7.

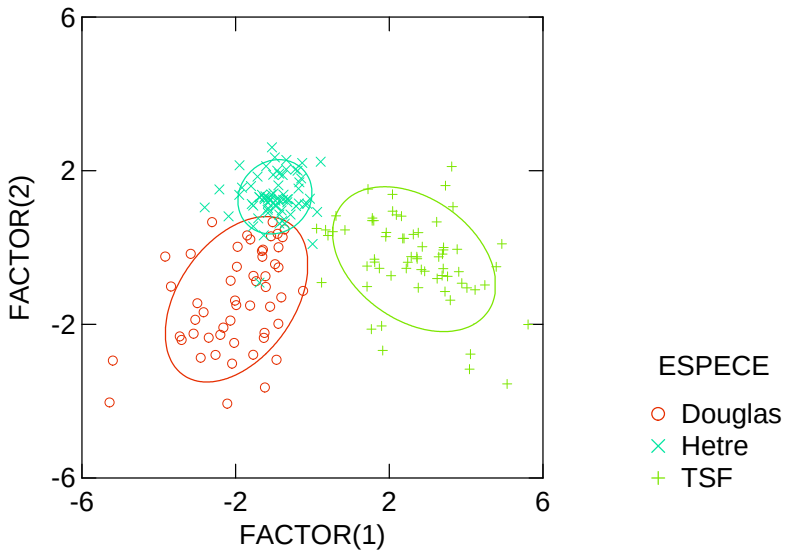


Figure V-7 : Nuages de dispersion des solutions de litières par AFD

Les fonctions discriminantes obtenues ont des valeurs propres assez élevées (3.9 et 1.2). La première fonction (figure V-8) est primordialement due à l'influence de la silice, du magnésium, du proton en positif et du calcium, du manganèse et de l'aluminium en négatif. Cet axe discrimine la forêt native (en positif) des deux plantations (en négatif). La deuxième fonction discriminante est principalement influencée en négatif par la silice et le magnésium et oppose principalement le hêtre du Douglas.

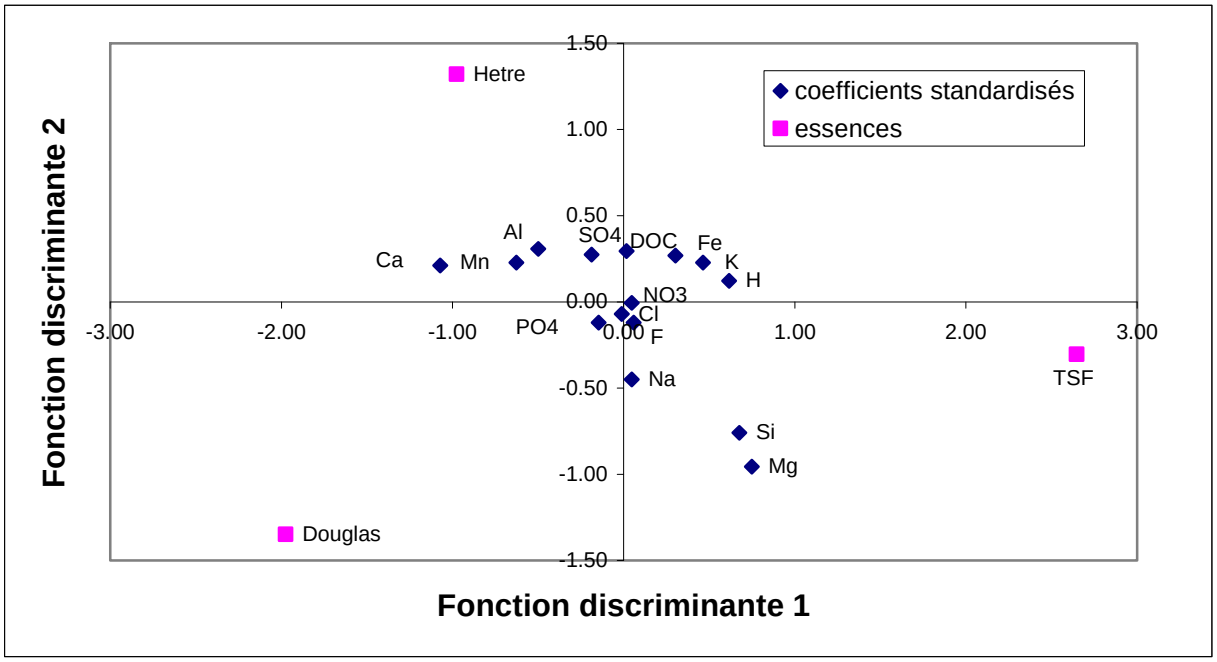


Figure V-8 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de litière.

Les fonctions discriminantes permettent d'estimer la fonction de classification au moyen du calcul du « bon classement » (tableau V-14). On obtient un total de 92% (rappel : cela signifie que si on classe une solution du point de vue de sa composition chimique, on a 92% de chance de l'attribuer à la bonne essence). On constate que les résultats ne sont pas identiques par essence : une solution collectée sous Douglas n'a que 81% de chance d'être attribuée effectivement au Douglas (par exemple dans ce cas 18% des solutions pourrait être attribuées à tort au hêtre), alors que pour les feuillus on a des valeurs allant de 94 à 98%. Dans le tableau, le premier chiffre correspond à l'effectif dans le groupe, le suivant au pourcentage correspondant.

Tableau V-14 : Classement des essences dans les solutions de litière

Classification par Groupe		***Groupe estimé***		
		Douglas	**Hêtre**	**TSF**
Groupe actuel	**Douglas**	43 81.13%	10 18.87%	0 0
	Hêtre	1 1.45%	68 98.55%	0 0
	TSF	2 3.08%	2 3.08%	61 93.84%

La méthode de classification selon la technique du « JackKnife » abouti a un taux de bon classement de 89%. Cette différence avec la méthode de classification précédente signifie que des variables ne contribuent pas à la discrimination de manière très significative ou que des variables sont redondantes.

On a procédé à une AFD par étape en procédure descendante (c'est-à-dire que on entre toutes les variables et qu'à chaque étape on élimine la variable la moins contributive à la discrimination. Cette analyse aboutit à l'élimination successive des variables les moins pertinentes sur l'effet discriminant avec dans l'ordre : NO_3, Cl, F, TC, SO_4, PO_4 et Al. On observe une augmentation de la valeur du F approché (augmentation de l'effet essence multivarié) avec une valeur atteignant 47.4 (le lambda de Wilks vaut 0.101 à ce stade).

La matrice de classification totale ainsi obtenue donne un taux de bon classement de 90%, et avec la procédure de JackKnife on obtient 90%, ce qui indique que le nombre de variables est suffisant. On conserve ainsi les variables qui influent le plus dans chaque axe (tableau V-15).

Tableau V-15 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de litières après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
H	0.632	0.177
Fe	0.067	0.528
Si	0.588	-0.681
Mn	-0.570	0.083
Mg	0.485	-0.850
Ca	-1.103	0.403
Na	0.025	-0.442
K	0.477	0.340

Bougies -15 cm

Le test d'effet multivarié du facteur essence indique 0.14, ce qui donne un F approché de 32.2. Ces valeurs indiquent qu'il existe bien un effet multivarié. La dispersion des nuages de points est représentée sur la figure V-9.

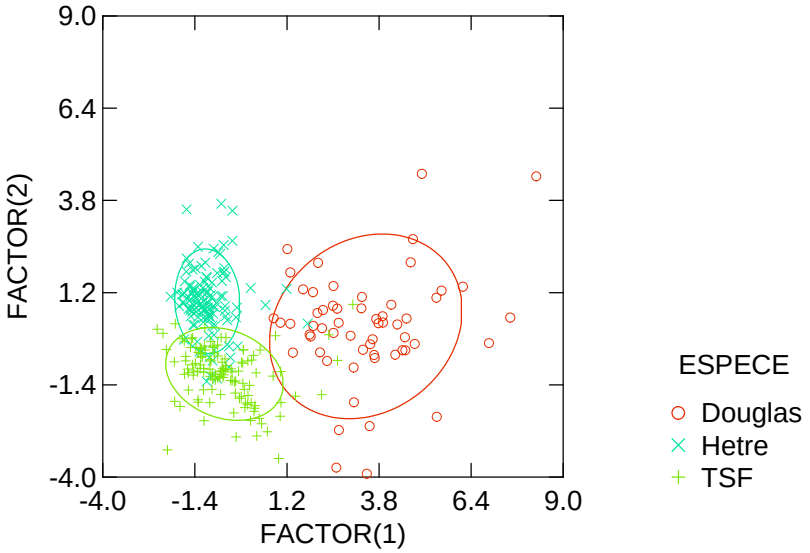


Figure V-9 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -15 cm par AFD

On peut constater sur la figure précédente que les nuages sont assez disproportionnés avec une plus grande dispersion des solutions collectées sous Douglas.

La première fonction a une valeur propre de 2.84 et semble bien séparer les différents nuages de points. Cette fonction est influencée en positif par le calcium, l'aluminium, le sulfate et en négatif par le magnésium (figure V-10). Cette fonction sépare bien les solutions collectées sous Douglas des solutions collectées sous les 2 feuillus. La fonction discriminante 2 a une valeur propre très faible (0.87) et ne semble pas discriminer fortement les nuages de points. Cette fonction tient essentiellement en positif du manganèse et du nitrate et en négatif du sodium.

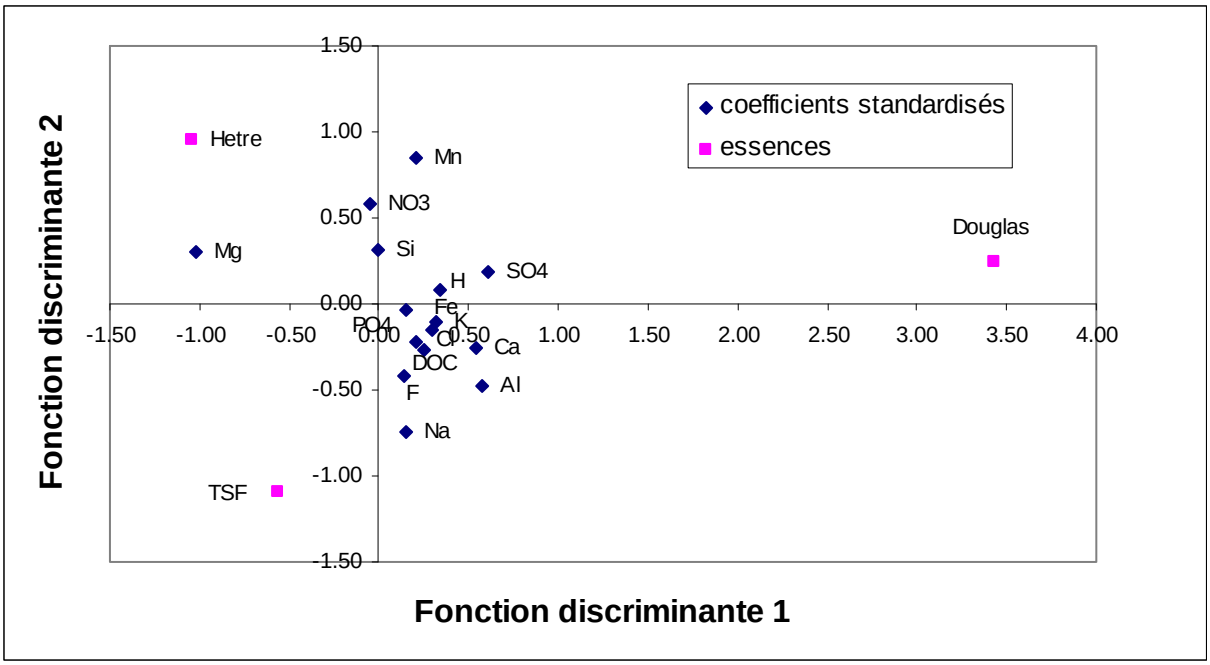


Figure V-10 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -15 cm.

Le taux de bon classement général (tableau V-16) est un peu plus faible que sous les litières avec 90%. On constate que contrairement à ce que laissaient supposer la dispersion des nuages de points le pourcentage de bon classement du Douglas est plutôt fort (96%). L'essence la moins bien classée est le hêtre avec 88% de bon classement, 10% des solutions collectées sous hêtre pouvant être faussement attribuées à la forêt native.

Tableau V-16 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -15 cm.

Classification par Groupe		Groupe estimé		
		Douglas	Hêtre	TSF
Groupe actuel	Douglas	56 96.55%	1 1.72%	1 1.72%
	Hêtre	1 0.81%	110 88.71%	13 10.48%
	TSF	3 2.46%	8 6.56%	111 90.98%

Le taux de classement selon la méthode de « JackKnife » donne un taux de bon classement de 88%. La différence avec le taux initial de bon classement n'est pas excessive mais l'occurrence de variables inutiles est avérée.

La méthode d'analyse par étape utilisée conduit à l'élimination successive du NO_3, Si, PO_4 et Cl. On observe une augmentation du lambda de Wilks (qui doit rester le plus proche possible du zéro) mais en même temps une augmentation de la valeur du F approché associé ce qui indique que l'on met en évidence de manière plus nette un effet de l'essence sur l'ensemble des variables (moins nombreuses qu'auparavant. Au final la valeur du F approché atteint 42.28 (pour un lambda de 0.148). Le taux de bon classement chute à 88% mais se rapproche du taux que l'on obtient, avec les mêmes variables, selon la méthode « JackKnife » (87%). On retrouve ainsi la forte influence en négatif du magnésium sur l'axe 1. La méthode de régression a conduit à une inversion des valeurs des coefficients de l'axe 2 (tableau V-17). Les centroides des essences suivent cette inversion avec le TSF maintenant en positif le long de cet axe et le hêtre en négatif.

Tableau V-17 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -15 cm après procédure par étape

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
H	0.370	0.027
F	0.155	0.293
SO_4	0.598	-0.277
Fe	0.235	0.190
Mn	0.219	-0.992
Mg	-0.917	-0.348
Al	0.512	0.090
Ca	0.454	0.212
Na	0.253	0.820
K	0.324	0.128
TC	0.268	0.229

Bougies -30cm

L'effet essence multivarié est encore fort avec un lambda de Wilks de 0.1207 ce qui donne un F approché de 40.32. La dispersion des nuages de points est représentée sur la figure V-11. On peut remarquer que les nuages ont tendance à se rapprocher mais restent encore bien distincts. La plus grande dispersion des points s'observe encore pour le Douglas et la plus faible sous le hêtre.

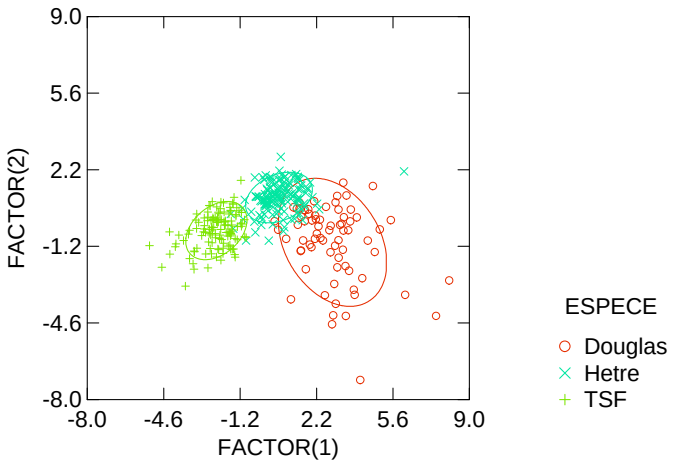


Figure V-11 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -30 cm par AFD.

Comme à -15 cm les fonctions discriminantes ont une influence disproportionnée. La première fonction a une valeur propre de 3.85. Cette composante est essentiellement

influencée par le calcium, le potassium et l'aluminium en positif et par le magnésium en négatif (figure V-12). Le Douglas se place ainsi en positif le long de cet axe, le hêtre a une position centrale et le TSF se place en négatif.

En observant la dispersion des nuages de points on peut constater que la 2ème fonction discriminante ne différencie que très peu les essences, ce qui se retrouve au niveau de sa valeur propre (0.71).Le hêtre semble se distinguer en positif mais le recouvrement des nuages montre que cette distinction n'est pas nette. Cet axe est défini par le manganèse en positif et par le nitrate en négatif.

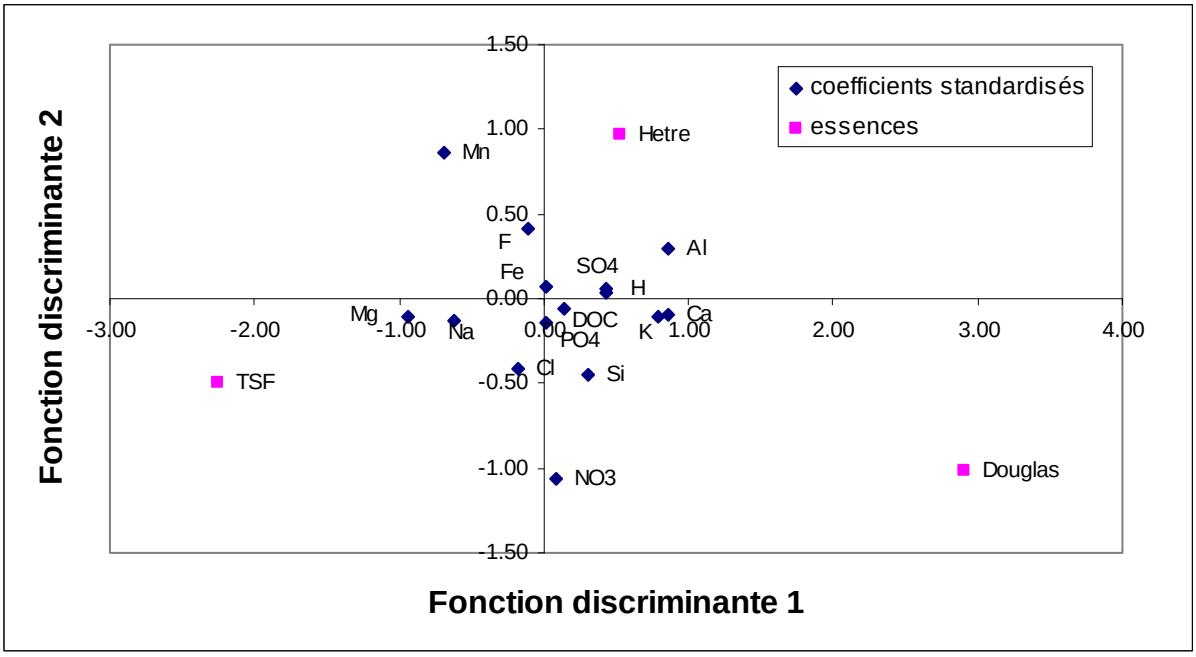


Figure V-12 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -30 cm.

Le taux de bon classement général à ce niveau est un peu plus élevé qu'à -15 cm avec un pourcentage de 94% (tableau V-18). Comme sous les solutions de litières le Douglas est l'essence dont le taux de bon classement individuel est le plus faible avec un taux de 86%, les 14% manquants pouvant être interprétés comme des solutions collectées sous hêtre.

Tableau V-18 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -30 cm

Classification par Groupe		***Groupe estimé***		
		Douglas	**Hêtre**	**TSF**
Groupe actuel	**Douglas**	62 86.11%	10 13.89%	0 0
	Hêtre	2 1.42%	135 95.74%	4 2.84%
	TSF	0 0.00%	3 2.38%	123 97.62%

La classification selon la méthode de « JackKnife » donne un pourcentage de bon classement de 92%, ce qui amène à penser que seul un petit nombre de variables sont inutiles dans cette approche.

L'AFD par étape amène à supprimer successivement le fer, le DOC puis le PO_4 de l'analyse. On note une augmentation successive de la valeur du lambda de Wilks qui atteint 0.123, cette valeur encore très basse démontre qu'un effet multivarié de l'essence est toujours présent avec un F approché de 50.14. Dans ce nouveau jeu de données le taux de classification reste à 94% et le classement avec la méthode « JackKnife » augmente légèrement pour atteindre 93%.

La valeur finale des coefficients reste inchangée et aucune inversion d'axe n'est nécessaire (tableau V-19).

Tableau V-19 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -30 cm après procédure par étape

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
H	0.421	0.030
F	-0.082	0.403
Cl	-0.174	-0.432
NO_3	0.039	-1.004
SO_4	0.393	0.079
Si	0.345	-0.475
Mn	-0.645	0.884
Mg	-0.961	-0.109
Al	0.858	0.269
Ca	0.899	-0.153
Na	-0.621	-0.136
K	0.833	-0.131

Bougies -60 cm

La valeur du lambda de Wilks est très basse (environ 0.06) par rapport aux niveaux précédents (inférieur même aux solutions de litières) avec un F approché atteignant les 70.6. Une très bonne discrimination entre les essences se précise à ce niveau. La dispersion des points est représentée sur la figure V-13.

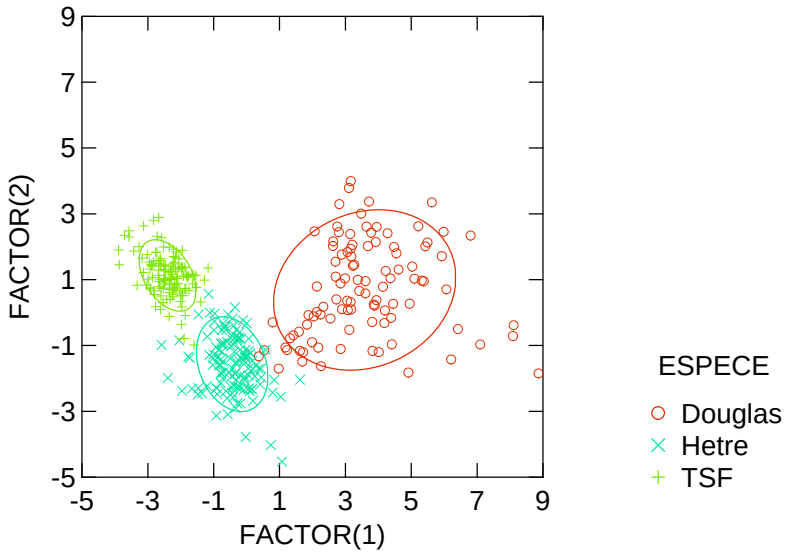


Figure V-13 : Nuages de dispersion des solutions de bougies à -60 cm par AFD

La première fonction discriminante a une valeur propre très élevée (5.7) ce qui dénote un fort pouvoir de discrimination de cette fonction (figure V-14). Cette fonction est principalement influencée en positif par le proton et le nitrate et par le magnésium en négatif. On note que la discrimination des essences est intense avec le Douglas placé loin sur l'axe 1, le hêtre en position centrale et le TSF loin en négatif.

La deuxième fonction a un poids inférieur mais encore non négligeable avec une valeur propre de 1.5, ce qui montre que cette fonction permet de discriminer aussi les essences. Cette fonction est définie par le magnésium et le sodium en positif et par le calcium et l'aluminium en négatif. On peut constater que cette fonction amène une discrimination supplémentaire avec le groupe TSF – Douglas non différencié en positif devant le hêtre placé loin en négatif.

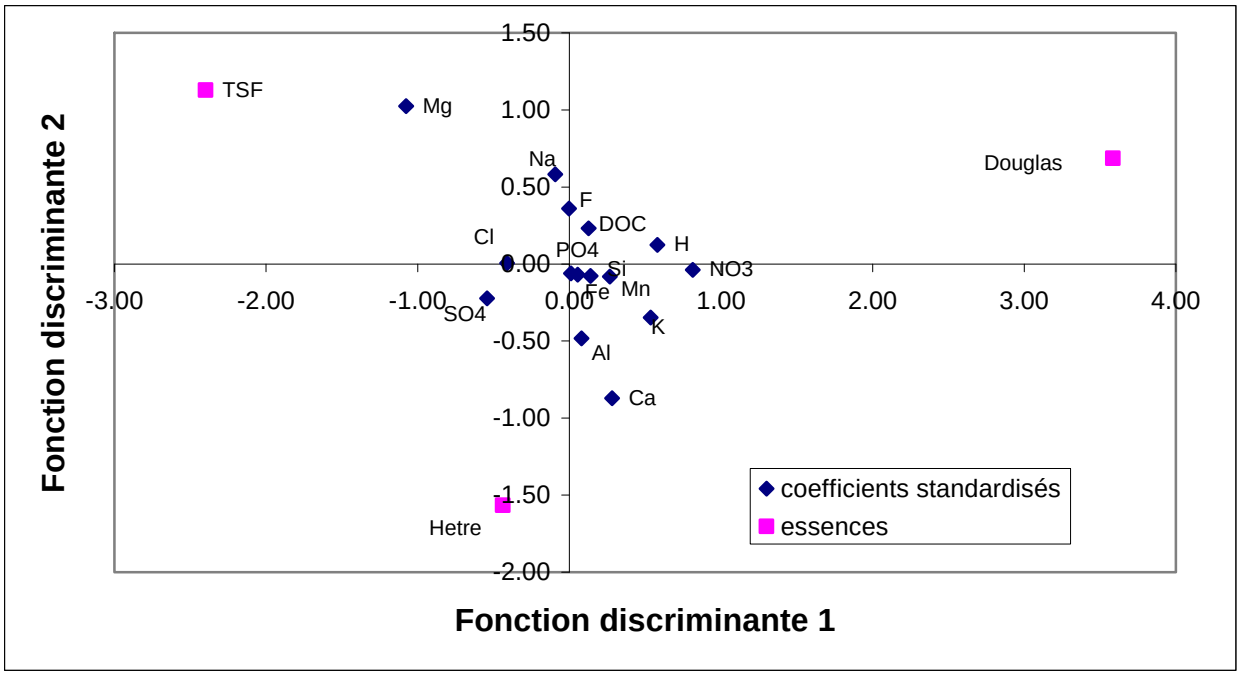


Figure V-14 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de bougies à -60 cm

Comme le laissait deviner l'écartement entre les nuages de points on remarque que le taux de bon classement général atteint 95% (tableau V-20). On remarque que de nouveau ce sont les solutions collectées sous Douglas qui ont le plus de chance d'être mal classées et d'être confondues avec des solutions collectées sous hêtre (12%). Les taux de classement individuels des autres essences sont excellents avec des valeurs autour de 97 – 98%.

Tableau V-20 : Classement des essences dans les solutions de bougies à -60 cm

Classification par Groupe		Groupe estimé		
		Douglas	Hêtre	TSF
Groupe actuel	Douglas	88	12	0
		88.00%	12.00%	0
	Hêtre	0	131	3
		0.00%	97.76%	2.24%
	TSF	0	2	123
		0.00%	1.60%	98.40%

La méthode plus stricte du « JackKnife » produit un taux de bon classement atteignant les 94%. Malgré la forte proximité des deux valeurs et dans un désir d'affiner l'analyse on procède à une AFD par étape. Cette analyse conduit à éliminer successivement PO_4, Fe et Mn. On remarque que le lambda de Wilks reste encore faible (0.061) avec un F approché atteignant 87.8. La nouvelle analyse produit un taux de bon classement identique (95%) mais le taux de classement avec la méthode « JackKnife » remonte à 95% également.

Les coefficients des variables conservées ne semblent pas affectés par la nouvelle analyse (tableau V-21) et les constats précédents sont toujours valables.

Tableau V-21 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de bougies à -60 cm après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
H	0.593	0.120
F	0.051	0.341
Cl	-0.342	-0.015
NO_3	0.813	-0.020
SO_4	-0.523	-0.232
Si	0.169	-0.090
Mg	-0.981	1.010
Al	0.162	-0.543
Ca	0.301	-0.887
Na	-0.129	0.603
K	0.539	-0.353
DOC	0.116	0.233

Solutions de centrifugation (0-15 cm)

Sans considération de la spéciation du DOC

Le lambda de Wilks est plutôt fort (0.2281) comparé aux valeurs obtenues précédemment, la valeur du F approché n'est que de 5.76, ce qui reste malgré tout significatif d'un effet essence multivarié. La dispersion des points est représentée sur la figure V-15.

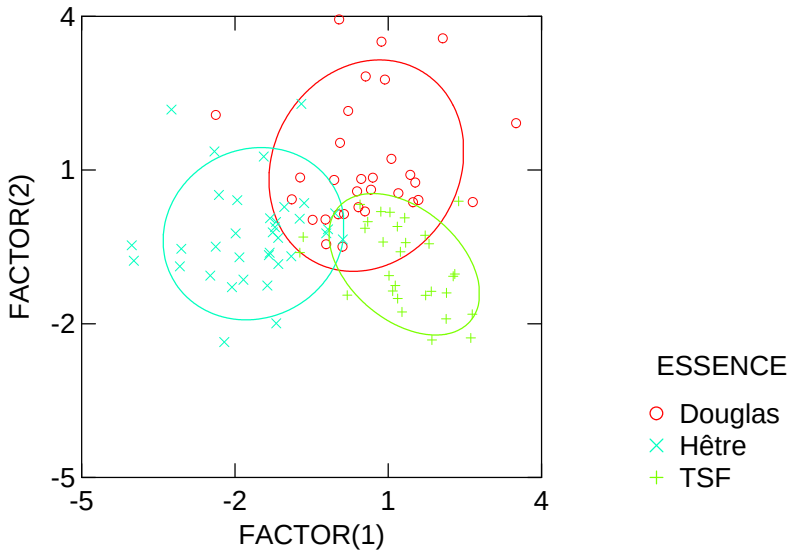


Figure V-15 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 0-15 cm par AFD

La première fonction discriminante (figure V-16) a une valeur propre de 1.67 et tient principalement de l'influence du groupe chlore, manganèse et magnésium en positif et du groupe nitrate, DOC et calcium en négatif. Cette fonction sépare le groupe TSF et Douglas en positif du hêtre placé en négatif le long de cet axe. La deuxième fonction a une valeur propre très faible (0.64) et elle est principalement fortement influencée par le magnésium en positif et plus faiblement en négatif par le groupe Si, NO_3, K, et Fe. Cette fonction sépare le Douglas (positif) des feuillus (négatif).

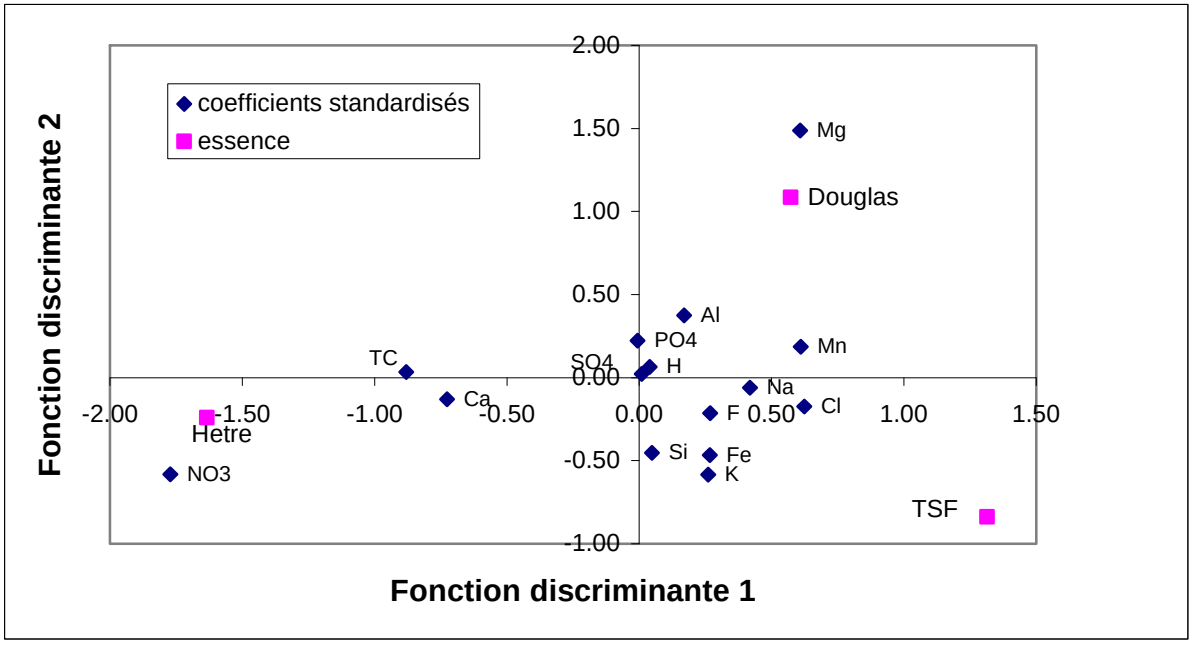


Figure V-16 : Report des variables constituants les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 0-15 cm.

Le taux de classification général atteint 84% (tableau V-22), ce qui semble faible compte tenu des valeurs obtenues sur les autres solutions mais celles-ci bénéficiaient d'un jeu de données plus volumineux. Le Douglas présente le plus faible taux de bon classement individuel avec près de 81%. On peut noter que comme pour les autres solutions une partie des solutions collectées sous Douglas (ici environ 13%) pourraient être mal classées comme collectées sous la plantation de hêtre.

Tableau V-22 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 0-15 cm.

Classification par Groupe		Groupe estimé		
		TSF	Douglas	Hêtre
Groupe actuel	TSF	25 83.33%	3 10.00%	2 6.67%
	Douglas	2 6.45%	25 80.65%	4 12.90%
	Hêtre	1 2.86%	3 8.57%	31 88.57

Le taux de classement général selon la méthode de « JackKnife » n'est que de 73%. Cette forte différence incite faire une procédure par étape afin d'éliminer les variables redondantes.

La procédure devient à ce stade très drastique avec l'élimination successive de SO_4, H, Al, F, PO_4, Mn, Ca, Si, K et Na. Au final, seules 5 variables ont passé le test (TC, Fe, Mg, Cl, NO_3)

On constate une augmentation de la valeur du lambda de Wilks (0.3052) mais aussi du F approché (14.4). L'analyse avec les cinq variables pertinentes conservées a un taux de bon classement général de75%. La valeur du taux obtenu par la méthode « JackKnife » s'est rapprochée avec 74%. La nouvelle analyse a conduit à une inversion des coefficients sur les deux axes. On peut préciser que les centroides des nuages des essences ont aussi suivi cette inversion.

Tableau V-23 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 0-15 cm après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
TC	0.874	0.308
Fe	-0.410	0.498
Mg	-0.912	-1.770
Cl	-0.823	0.433
NO_3	1.469	1.059

Avec considération des fractions HoDOC et HyDOC

Le remplacement du DOC par sa spéciation n'améliore pas le lambda de Wilks (environ 0.18), la valeur du F approché associée est toujours faible (de l'ordre de 5). Un effet multivarié de l'essence est toujours présent mais *a priori* la discrimination ne sera pas très élevée. La dispersion des nuages de point confirme cette assertion (figure V-17).

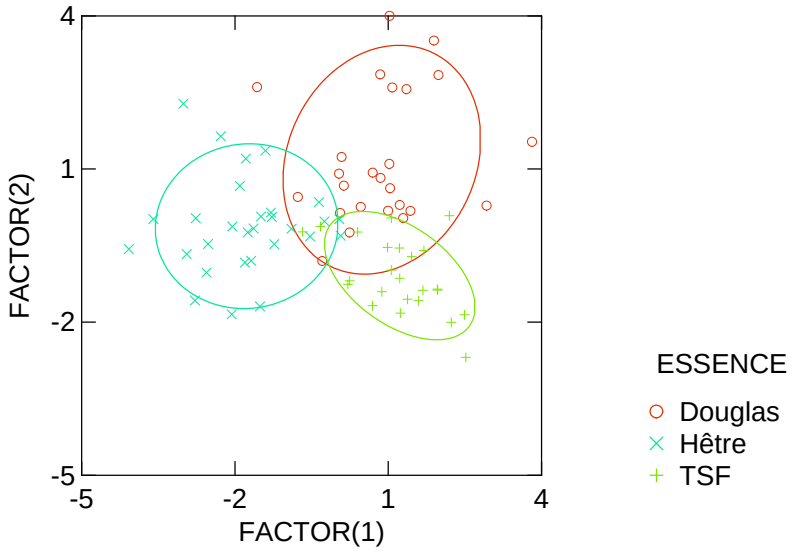


Figure V-17 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 0-15 cm par AFD (avec spéciation du DOC)

La première fonction discriminante a une valeur propre de 1.95 et permet de distinguer le hêtre en négatif sur cet axe du groupe Douglas et TSF en positif (figure V-18). Cette fonction est fortement influencée par le magnésium en positif et par le nitrate en négatif. La deuxième fonction a une valeur propre plus faible (0.85) et est influencée par le magnésium et l'aluminium en positif et par le nitrate et le potassium en négatif. Cette fonction tend à distinguer le Douglas en positif, le hêtre en position centrale et le TSF en négatif. Le positionnement des centroides est net sur la figure V-15 mais la dispersion des nuages de points laisse supposer que cette discrimination n'est pas encore bien nette.

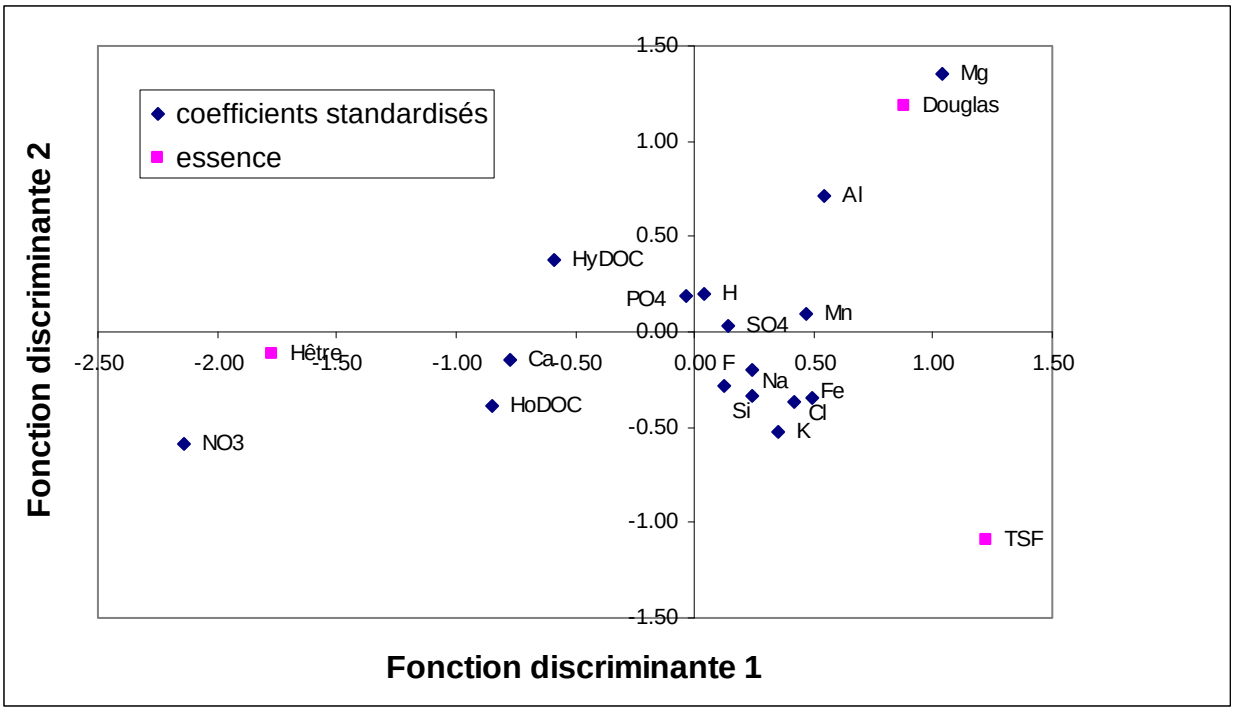


Figure V-18 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec spéciation du DOC)

Le taux global de classification atteint 86% (tableau V-24). Le taux de classement individuel des deux feuillus est plutôt élevé avec des valeurs autour de 90-92%. Comme dans les autres solutions le Douglas présente le taux de classification individuel le plus faible avec 76%. Cependant, à la différence des remarques précédentes, on peut noter que dans cette situation 16% des solutions collectées sous Douglas peuvent être interprétées comme des solutions collectées sous TSF.

Tableau V-24 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec considération de la spéciation du DOC)

Classification par Groupe		***Groupe estimé***		
		TSF	**Douglas**	**Hêtre**
Groupe actuel	**TSF**	22 91.67%	0 0.00%	2 8.33%
	Douglas	4 16.00%	19 76.00%	2 8.00%
	Hêtre	1 3.45%	2 6.90%	26 89.65%

Le taux global de classification selon la méthode « JackKnife » atteint 73%, ce qui incite à procéder par étape à l'élimination des variables redondantes. Comme dans le cas précédent, une sélection drastique a due être opérée avec l'élimination successive de : H, SO_4, F, PO_4, Mn, Na, Si, Ca, K, HyDOC et Al. De la même façon seules 5 variables ont été gardée. Le lambda de Wilks de cette nouvelle AFD atteint 0.2755 pour un F approché de 12.85. Le taux de bon classement reste plus élevé que précédemment (avec considération du DOC au lieu de sa spéciation) avec 81%. Il semble que l'on arrive à la limite de la méthode car le calcul selon la méthode de « JackKnife » donne un taux de bon classement sensiblement différent avec 78%.

On constate que comme précédemment les variables conservées agissent fortement simultanément sur les deux fonctions discriminantes. On remarque aussi que les coefficients des variables sur l'axe 2 se sont inversés (tableau V-25).

Tableau V-25 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 0-15 cm (avec considération de la spéciation du DOC) après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
Fe	0.747	0.389
Mg	0.793	-1.460
Cl	0.499	0.588
NO_3	-1.237	0.657
HoDOC	-1.004	0.283

Solutions de centrifugation (15-30 cm)

Sans considération de la spéciation du DOC

La valeur du lambda de Wilks est assez forte dès le départ (0.2066) et le F approché atteint 6.16 ce qui montre qu'il existe un effet multivarié mais que la discrimination n'est pas parfaite comme le montre aussi la figure V-19.

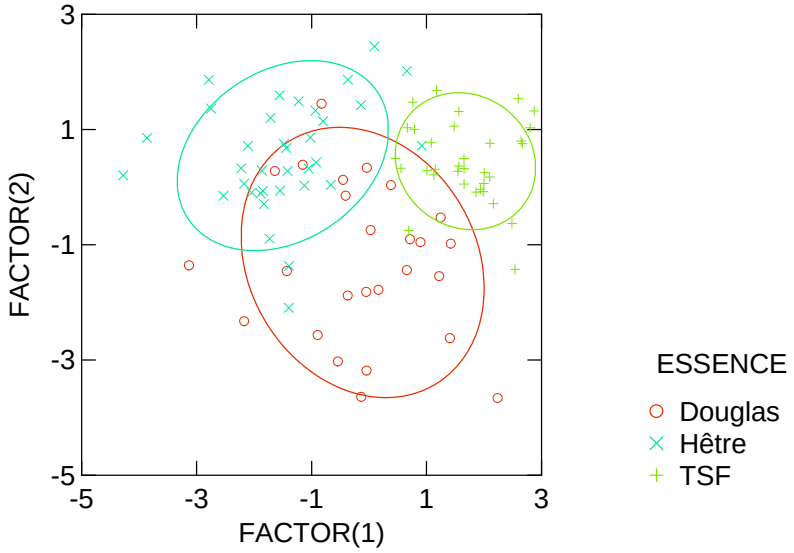


Figure V-19: Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 15-30 cm après AFD

La première fonction discriminante (avec une valeur propre de 1.89) est influencée par le magnésium et, dans une moindre mesure le sodium, en positif et par le nitrate, et plus faiblement la silice, en négatif (figure V-20). Cette fonction permet globalement de distinguer le TSF en positif, du Douglas en position centrale et du hêtre en négatif. La dispersion des nuages de points modère les considérations sur les distances entre les centroïdes car on observe un recouvrement non négligeable des nuages.

La deuxième fonction discriminante a une valeur propre de 0.67 et semble avoir un pouvoir discriminatoire beaucoup plus faible. Cet axe permet de distinguer le Douglas en

négatif des deux feuillus en positif. Les variables participant le plus à cet axe sont le calcium et le sodium en négatif et le groupe NO_3, Al, H, DOC, Cl en positif.

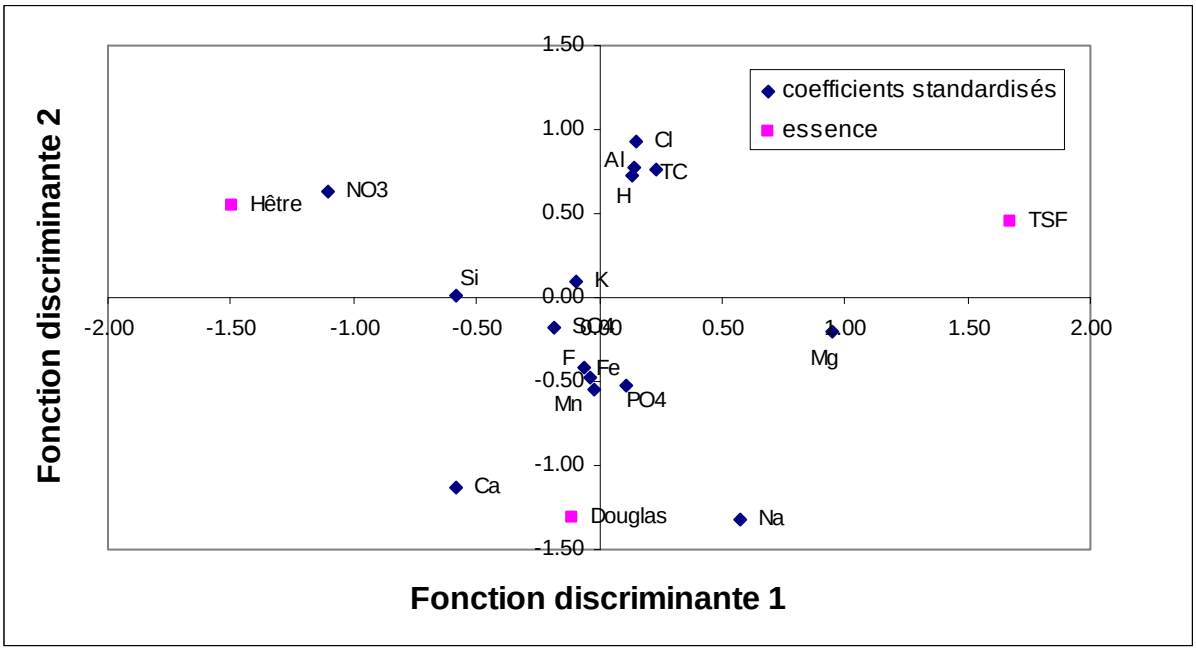


Figure V-20 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 15-30 cm.

Le taux global de classification atteint 85%. Les taux de classification individuels (tableau V-26) sont très disparates avec des pourcentages de bon classement très élevés sous TSF (environ 97%) et très faibles sous Douglas (65%) comme le laissait suggérer la dispersion des points sur la figure V-20. On note que presque un quart des solutions collectées sous Douglas à ce niveau peuvent être interprétées comme prélevées sous hêtre.

Tableau V-26 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 15-30 cm

Classification par Groupe		Groupe estimé		
		TSF	Douglas	Hêtre
Groupe actuel	TSF	32 96.97%	1 3.03%	0 0
	Douglas	3 11.54%	17 65.38%	6 23.07%
	Hêtre	2 5.71%	2 5.71%	31 88.57%

La classification par la méthode « JackKnife » donne une valeur globale de 77%. Cette forte différence permet de supposer l'existence de nombreuses variables redondantes. La procédure par étape abouti à l'élimination successive de K, SO_4, SO_4, Mn, Al, F, Fe, H, DOC, Mg, NO_3, PO_4 et Cl. Seules trois variables ont passé le test Si, Ca et Na. La valeur finale du lambda de Wilks atteint une valeur forte de 0.36 avec un F approché de 19.76. Le taux de classification global est au final de 71% avec un taux par la méthode de « JackKnife » de 70%.

On remarque que les coefficients ne sont plus du même ordre de grandeur que précédemment avec la première fonction définie de manière égale par le calcium et la silice en positif et par le sodium en négatif (tableau V-27). La deuxième fonction est définie par le calcium en négatif est dans une moindre mesure par le sodium.

Tableau V-27 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 15-30 cm après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
Si	0.556	0.119
Ca	0.562	-0.740
Na	-0.843	-0.493

Avec considération des fractions HoDOC et HyDOC

La considération de la spéciation du DOC permet d'améliorer la valeur du lambda de Wilks (0.161) avec un F approché du même ordre de grandeur (5.41). On remarque sur la figure V-21 que le nuage de dispersion des points sous Douglas est très vaste et disparate.

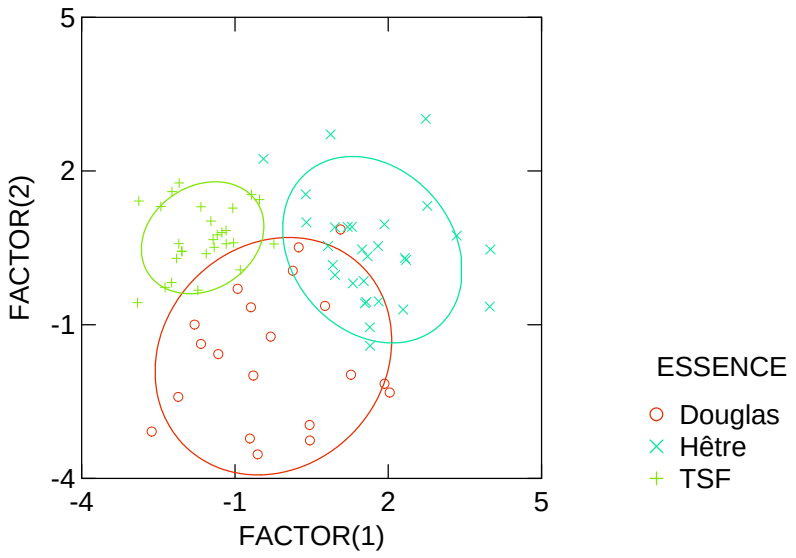


Figure V-21 : Nuages de dispersion des solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC).

La première composante a une valeur propre de 2.14 et est influencée par le nitrate et le carbone hydrophobe en positif et par le magnésium et le sodium en négatif (figure V-22). Cette fonction distingue le hêtre en positif, le Douglas en position centrale et le TSF placé en négatif. La deuxième fonction discriminante a une valeur propre encore assez élevée avec 0.98 et elle est influencée par le chlore le nitrate et le proton en positif et par le sodium et le calcium en négatif. Cette fonction discrimine le groupe des feuillus en positif du Douglas en négatif.

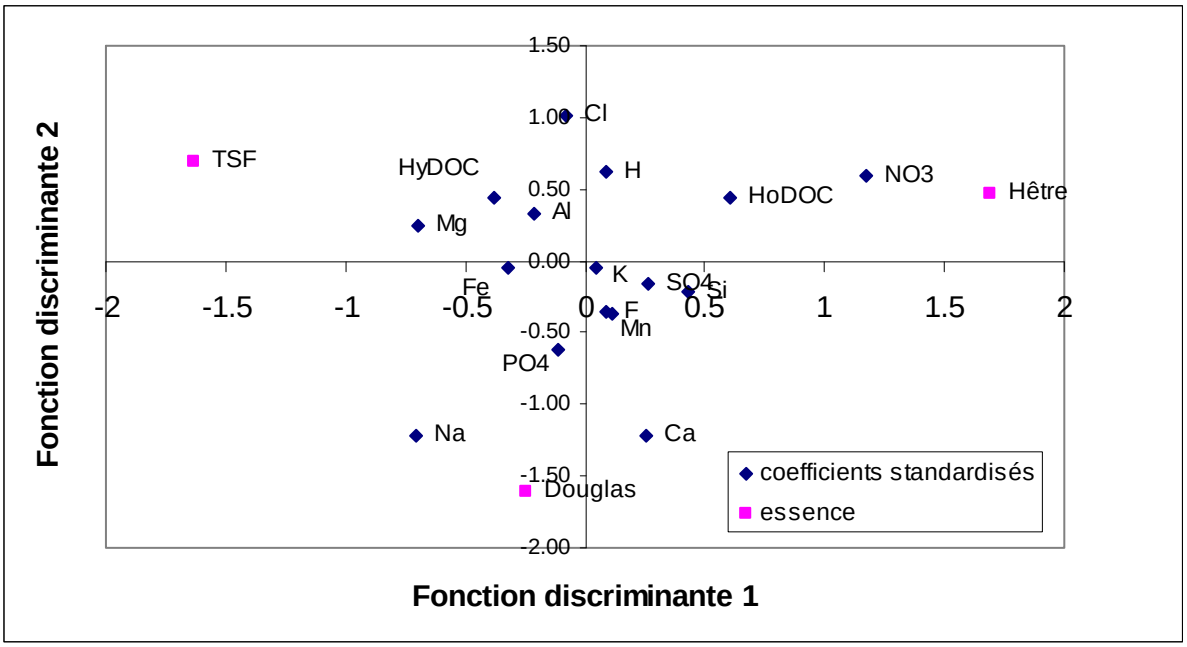


Figure V-22 : Report des variables constituant les fonctions avec les centroides des nuages pour les solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC)

Le taux de classification global est assez élevé avec 93%. On note que pour les taux individuels, seul le classement du Douglas est faible avec 80% contre plus de 96% pour les feuillus (tableau V-28). On retrouve la même « erreur » de classement du Douglas à savoir qu'une partie des solutions collectées sous Douglas peuvent être classées comme des solutions collectées sous hêtre.

Tableau V-28 : Classement des essences dans les solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC)

Classification par Groupe		Groupe estimé		
		TSF	Douglas	Hêtre
Groupe actuel	TSF	27 100.00%	0 0.00%	0 0
	Douglas	1 5.00%	16 80.00%	3 15%
	Hêtre	1 3.45%	0 0.00%	28 96.55%

Le taux de classification selon la méthode de JackKnife est beaucoup plus faible avec une valeur de 75%, ce qui laisse supposer qu'une forte réduction des variables redondantes est nécessaire. La procédure par étape abouti à l'élimination successive de K, Mn, Al, F, Mg, Fe, SO_4, HyDOC, Si et H. Au final la valeur du lambda de Wilks atteint 0.240 pour un F approché de 11.8. Le taux de classification global avec ce jeu réduit de variables atteint 87%. On note qu'il existe encore une très forte différence avec le taux de classification par la méthode de « JackKnife » qui est de 80%. Les variables retenues ayant des contributions non négligeables, il apparait difficile d'améliorer l'analyse par l'élimination d'autres variables.

Tableau V-29 : Composition des fonctions discriminantes des solutions de centrifugation à 15-30 cm (avec considération de la spéciation du DOC) après procédure par étape.

	Fonction discriminante 1	Fonction discriminante 2
Ca	0.214	1.037
Na	-1.037	1.037
Cl	0.132	-1.123
NO_3	0.585	-0.439
PO_4	-0.175	0.753
HoDOC	0.510	-0.389

Bilan de l'approche multivariée

Solutions de litières : leur composition dépend d'un partage quasi égal entre 3 principaux processus : la dégradation de la litière, la complexation organo-métallique et les transferts colloïdaux, et enfin les apports atmosphériques. La discrimination entre essence se fait sur la participation différente de ces 3 processus.

Solutions capillaires faiblement liées : on note une participation inégalement répartie entre 4 principaux processus (par ordre d'importance) :

1) Transfert des produits issus de la dégradation de la litière ;

2) Acidification associée aux nitrates et à l'aluminium ;

3) Apports atmosphériques ;

4) Complexation organo-métallique et les transferts colloïdaux.

On a également une discrimination de l'essence qui se fait sur la participation variable de ces 4 grands processus. Contrairement à ce que l'on aurait pu supposer une discrimination importante liée à l'essence est observable jusqu'à une profondeur de 60 cm.

Solutions capillaires fortement liées : on note que 4 processus devraient contrôler la composition chimique de ce type de solution de sol. Les processus reliés à la dégradation litière ne sont pas mis en évidence dans ce type de solution de sol. Par contre, un processus important semble être les échanges protons-Al-cations (Ca, Mg, K), incluant certainement la néoformation d'hydroxydes d'Al. Un second processus devrait être la complexation organo-métallique, à l'image des autres types de solution, mais il pourrait être associé dans ces solutions capillaires fortement liées au processus d'altération des silicates primaires (en particulier le feldspath potassique) par acidolyse. Le troisième processus important est ubiquiste, car il correspond aux apports atmosphériques, comme dans les autres types de solution de sol. Le denier processus, avec la biodisponibilité apparente des phosphates, est anecdotique et son interprétation en tant que processus peut être discutée.

Ces résultats montrent donc que les différents types de solution de sol apportent des informations complémentaires qui localisent l'intensité des processus de production (minéralisation des litières, nitrification, altération de silicates primaires) et de transfert.

Pour appuyer la conclusion précédente concernant les informations complémentaires apportées par les différentes solutions, on a calculé par AFD (procédure par étape) la discrimination globale apportée par l'interaction « essences * types de solutions » (figure V-23).

Le taux de classification est de 78% au total et de 76% avec le calcul selon la méthode de « JackKnife » (après élimination du fluor et du PO_4). On note que l'axe 1 discrimine significativement le type de solution. L'axe 2, quant à lui, est un axe essence une inversion Douglas / hêtre. On constate que les solutions de bougies sous Douglas et les solutions de centrifugation sous hêtre sont fortement discriminées en négatif. Cet axe serait lié au nitrates (rappel : les valeurs les plus fortes sont observées dans ces deux peuplements pour ces types de solutions).

La considération de la profondeur ajoute de l'information (figure V-24). Le taux de classification de la variable discriminante « essence * type de solution * profondeur » est de 70% et de 72% selon la méthode « JackKnife » (après élimination du fluor). On note que sur l'axe 1 la discrimination la plus forte est observée pour le niveau -15 (c'est-à-dire 0-15 cm) pour les solutions de centrifugation qui se différencient fortement du reste. L'axe 1 est aussi très discriminant sur l'effet des horizons des solutions de centrifugation avec les solutions à -15 cm beaucoup plus discriminées que celles collectées à -30 (15-30 cm). Les solutions de centrifugation à 30 cm se placent ainsi en intermédiaire entre les solutions de centrifugation à -15 cm et les solutions de bougies.

L'axe 2 discrimine les essences mais de manière différente selon le type de solution. On note une opposition Douglas / feuillus pour les solutions de Bougies et une opposition hêtre / Douglas et TSF pour les solutions de centrifugation.

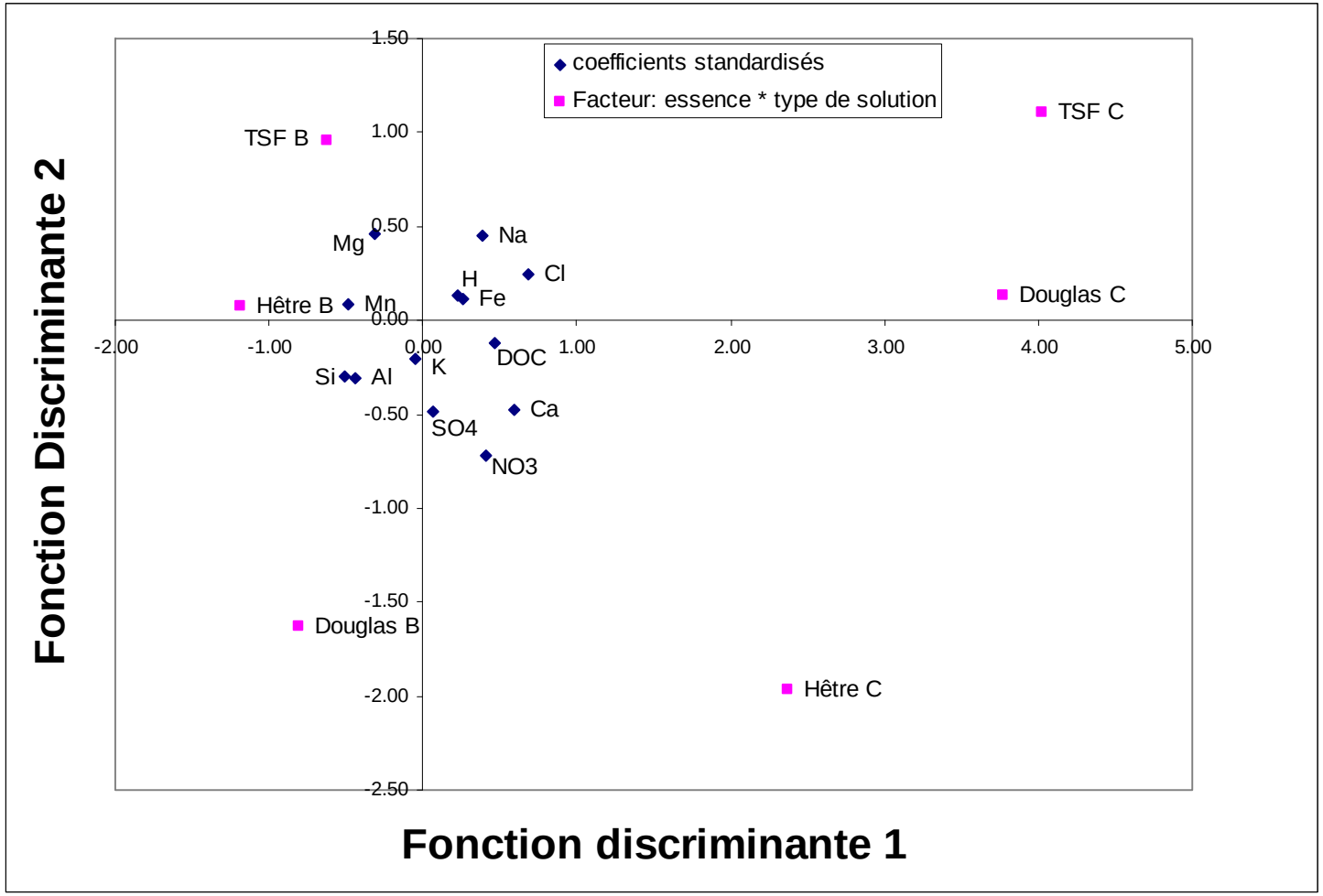


*Figure V-23 : Report des variables constituant les fonctions et les centroides des nuages de dispersion pour l'interaction essence * type de solution.*

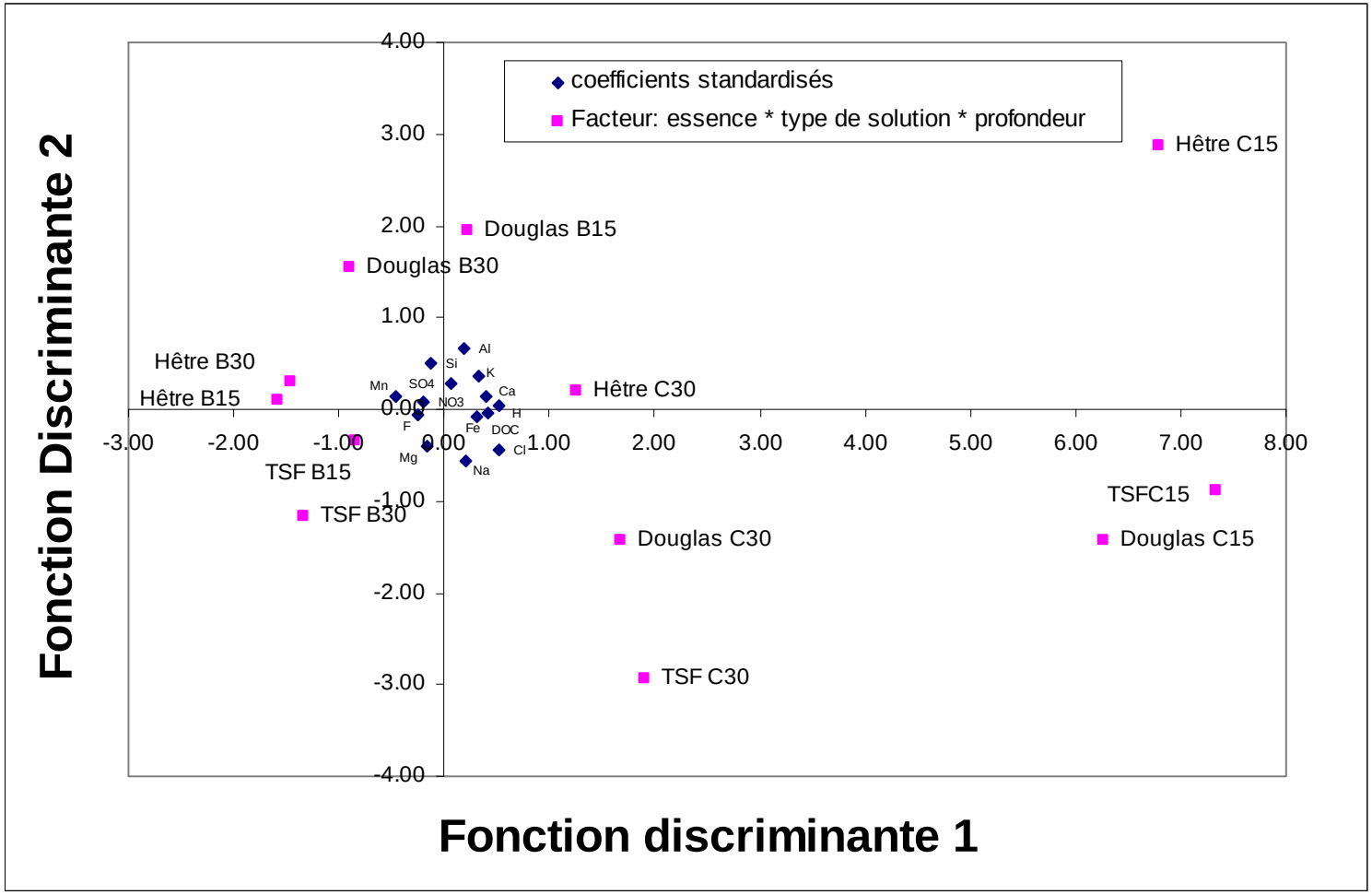


*Figure V-24 : Report des variables constituant les fonctions et les centroides des nuages de dispersion pour l'interaction essence * type de solution * profondeur*

Chapitre VI. Spéciation de l'aluminium

L'aluminium, bien que l'élément métallique le plus abondant de la croute terrestre, n'a qu'une faible utilité biochimique pour les êtres vivants. Il peut au contraire avoir, en particulier sous ses formes monomériques inorganiques (comme Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$), des effets néfastes sur les organismes vivants (Gauthier, 2002). L'aluminium peut être toxique à la fois directement (en inhibant le développement des racines, nuire au fonctionnement des membranes cellulaires) et indirectement car, ayant les mêmes voies d'entrée que le calcium et le magnésium, il va en diminuer l'absorption par la plante, et ainsi provoquer des carences (Gauthier, 2002; Drabek et al., 2003). Cette toxicité est cependant dépendante de la spéciation des formes aluminiques et peut être limitée voir inhibée par la complexation en présence d'acides organiques, en particulier d'acides humiques et fulviques. Plusieurs anions inorganiques (SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, Cl^-, F^-) peuvent aussi diminuer les effets toxiques en complexant l'aluminium (Boudot et al., 1994b). La mesure de la spéciation de l'aluminium en solution apparait ainsi nécessaire et permettra d'essayer d'appréhender comment les essences réagissent vis-à-vis de l'abondance de l'aluminium et tentent d'éviter le stress aluminique.

Une mesure de la spéciation est obtenue à partir des mesures d'aluminium labile (connu aussi sous le terme « quick reacting » Al_{qr}) effectuées par J.P. Boudot (LIMOS/CNRS/UHP Nancy) selon une méthode éprouvée et reconnue (Boudot et al., 1994a; Boudot et al., 1996). L'aluminium labile correspond à la somme des espèces monomériques et inorganiques de cet élément dissous à l'exception des espèces de l'aluminium complexées avec le fluor. Ces mesures servent à calibrer le modèle WHAM dont les sorties nous permettent d'estimer le plus fidèlement possible la spéciation des éléments dans la solution. Les variables d'entrée dans le modèle correspondent aux compositions totales en éléments.

Effets de l'essence sur l'aluminium labile

La première étape a consisté à tester l'influence de l'essence sur la spéciation de l'aluminium exprimée par la mesure de la concentration en aluminium labile des solutions. Cette mesure est exprimée en pourcentage ($\%Al_{qr}$) de l'aluminium total dosé par ICP (Figure VI-1). On constate que dans le groupe des solutions gravitaires et capillaires faiblement liées (c'est-à-dire les solutions de litières et les solutions de bougies), un effet net de la profondeur est visible ($F \approx 330$, $p < 0.001$) devant celui de l'essence ($F \approx 36$, $p < 0.001$) et l'interaction entre ces deux facteurs ($F \approx 13$, $p < 0.001$). La comparaison multiple des moyennes montre que l'effet de l'essence sur $\%Al_{qr}$ est nul au niveau de la litière, pour devenir très marqué à -15 cm. Les pourcentages les plus élevés sont observés respectivement sous Douglas, hêtre et enfin TSF. L'effet essence tend à s'estomper avec la profondeur du sol. A moins 30 cm, on remarque que les plantations ne se différencient plus et présentent des pourcentages supérieurs à la forêt native. L'effet essence finit par disparaitre totalement à 60 cm de profondeur. L'interaction des deux facteurs indique également que les effets de la profondeur du sol dépendent de l'essence considérée. On observe une différence litière / solution de sol dans le Douglas (différence significative entre litières et bougies à -15 cm uniquement). L'effet profondeur s'annule entre -30 et -60 cm pour le hêtre. Il est par contre bien marqué dans le TSF, car des différences significatives sous calculées à tous les niveaux du sol

A titre comparatif, on a reporté sur la même figure (VI-1) le % d'aluminium labile et les concentrations moyennes en aluminium total. On peut rappeler (cf. chapitre V) qu'il n'y avait pas de différence selon l'essence pour Al dans les solutions de litières, et que la même tendance était obtenue dans tous les niveaux dans les solutions capillaires faiblement liées (Douglas significativement plus concentré que les deux feuillus). De plus, seules les solutions collectées sous Douglas exhibaient un effet significatif de la profondeur.

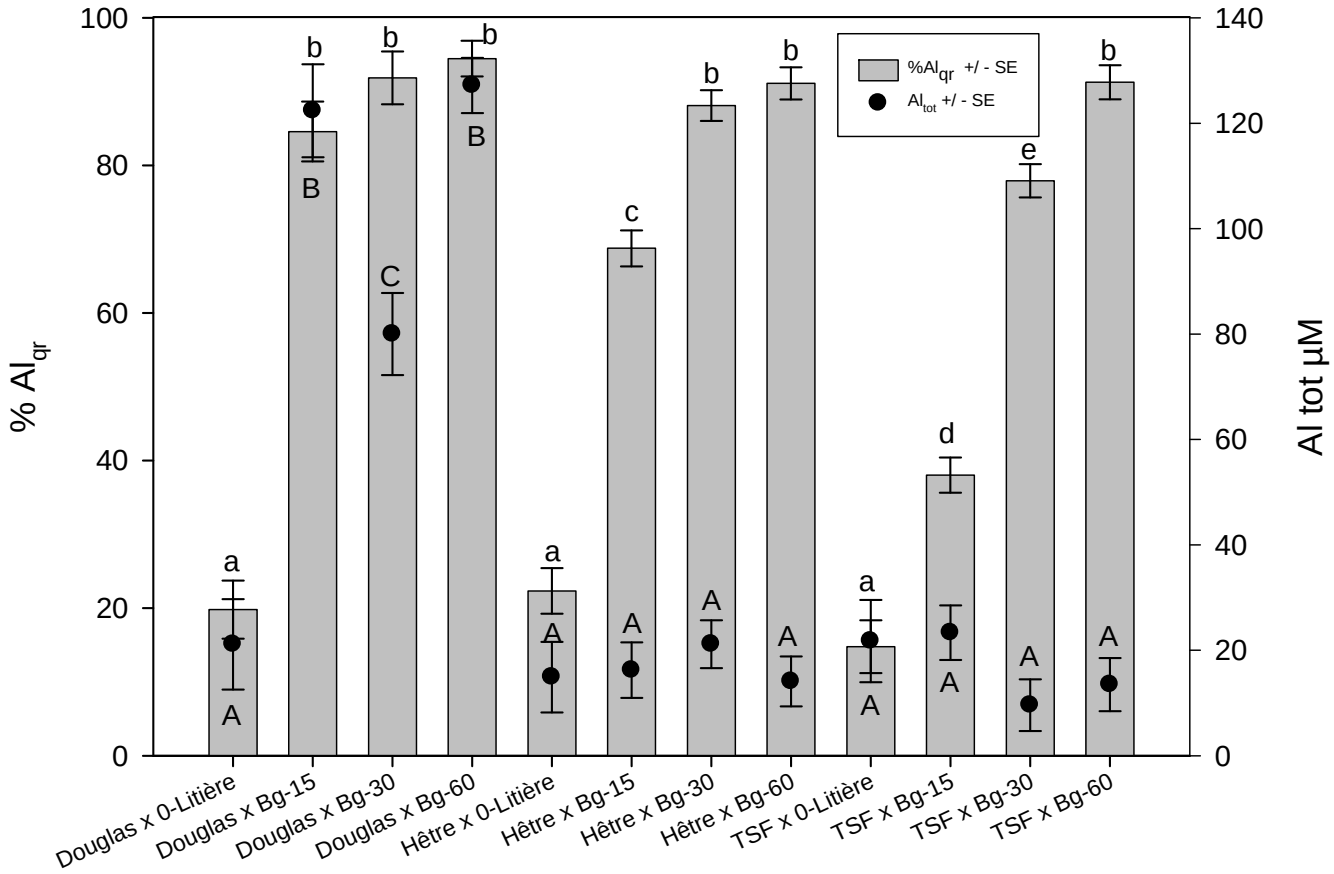


Figure VI-1 : Résultats des mesures de spéciation de l'aluminium dans les solutions de litières et les solutions capillaires faiblement liées. Pour rappel les concentrations totales en aluminium sont indiquées. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard. Les lettres en minuscules distinguent les groupes significativement différents pour le %Alqr et les majuscules les groupes pour l'Altot

Concernant les solutions capillaires fortement liées (figure VI-2), seul le facteur essence est significatif ($F = 36.1$, $p < 0.001$). La comparaison multiple des moyennes montre que cet effet essence réside dans la différentiation plantation / forêt native avec les valeurs de $\%Al_{qr}$. Les concentrations les plus faibles sont observées sous ce dernier peuplement. De la même manière, on a reporté à des fins de rappel (cf. chapitre V) les moyennes des concentrations totales en aluminium (on trouvait F essence = 18.2, $p < 0.001$; F profondeur = 106.1, $p < 0.001$; F interaction = 0.2, $p = 0.819$), on note que comme pour le pourcentage d'aluminium labile on a une différence entre les plantations et la forêt native avec les concentrations les plus faibles sous le TSF.

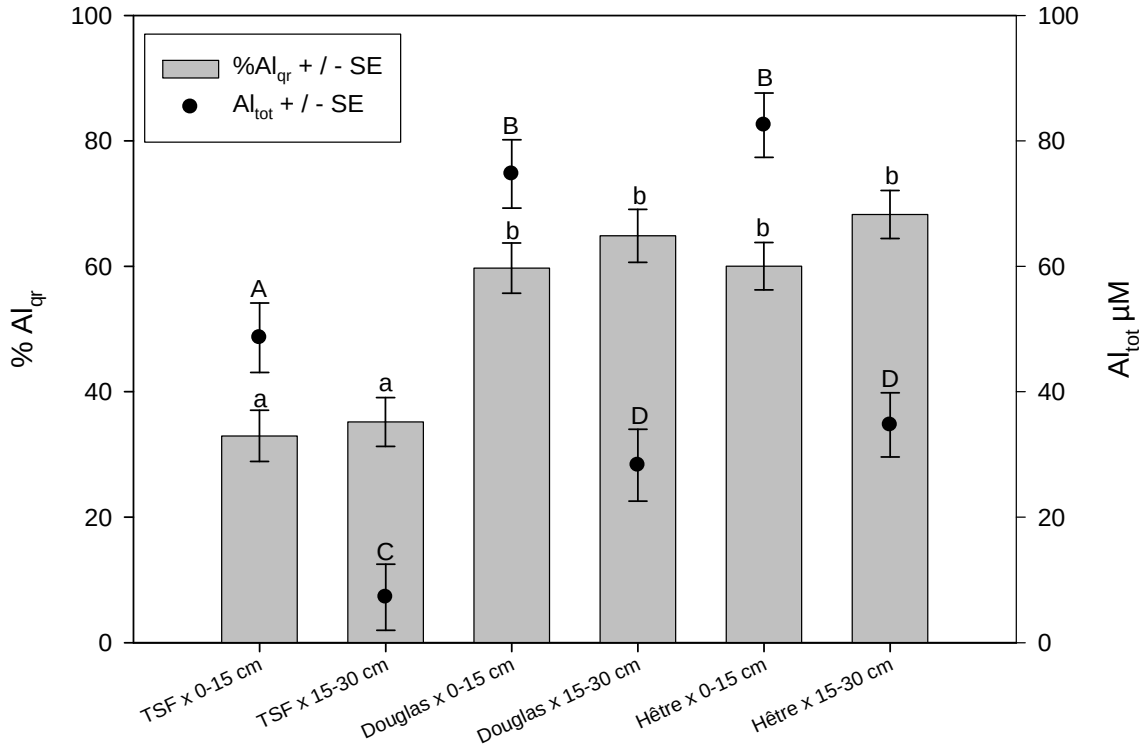


Figure VI-2: Résultats des mesures de spéciation de l'aluminium dans les solutions capillaires fortement liées. Pour rappel les concentrations totales en aluminium dosé par l'ICP sont indiquées. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard. Les lettres en minuscules distinguent les groupes significativement différents pour le %Alqr et les majuscules les groupes pour l'Altot

On peut d'ores et déjà constater visuellement, en comparant les deux figures précédentes (cf. Figures VI-1 et VI-2), que dans l'horizon minéral les solutions capillaires faiblement liées semblent posséder le plus fort pourcentage d'aluminium labile comparées à leurs correspondantes plus fortement liées, obtenues par centrifugation. Ce constat laisse présager une différence au niveau des mécanismes contrôlant la mobilité de l'aluminium dissout en fonction de la localisation des solutions dans la porosité du sol (i.e. micropores / macropores).

Une spéciation aluminique plus détaillée va être maintenant calculée à l'aide du modèle WHAM et en utilisant différents mesures pour le paramétrer. Les principales mesures utilisées sont les concentrations en aluminium labile, en aluminium total et les concentrations en carbone hydrophobe (acides fulviques) approchées à l'aide de la spectrophotométrie UV (cf. chapitre IV, article de revue). Les cas échéant, l'acide fulvique par défaut de la base de données du modèle WHAM est considéré dans les calculs. L'acide humique n'a pas été

considéré, en accord avec la plupart des travaux publiés dans la littérature, car il s'agit là de calculer la spéciation aqueuse de l'aluminium (Dudal and Gérard, 2004). Ceci est d'ailleurs en accord avec les estimations faites au cours du chapitre IV sur la qualité du DOC (cf. article de synthèse).

Application du modèle WHAM

Différentes méthodes de calibration

Après réflexion, il apparaît que, selon la nature des mesures à prendre en compte, plusieurs méthodes de paramétrage du modèle s'offrent à nous. Elles possèdent leurs avantages et leurs inconvénients, en terme de lourdeur analytique, numérique, et de quantité d'information supplémentaires fournies par les sorties du modèle :

Méthode 1 : cette première méthode consiste à considérer en entrée du modèle les valeurs mesurées de l'aluminium labile. Les substances humiques dissoutes et le fluor ne sont pas considérés, car ces espèces n'interviennent pas dans la mesure de l'Al labile. Ce principe de modélisation se rapproche des modèles de spéciation inorganique comme PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). L'avantage de ce type de modélisation est sa rapidité de mise en place ainsi que le maintien d'un plus grand nombre d'échantillons

Méthode 2 : avec cette deuxième méthode, les concentrations totales en Al et en fluor sont prises en compte ainsi que le DOC. Il est nécessaire de calibrer et cela ce fait typiquement en faisant varier le DOC jusqu'à ce que la valeur de la somme des concentrations en aluminium complexé (i.e. adsorbé non spécifiquement dans la couche diffuse et de manière spécifique par complexation de surface), à l'acide fulvique type du modèle soit proche à 1% de la différence Al total et Al_{qr}. Cette différence entre le total et la fraction labile est ici considérée comme étant essentiellement constituée par des complexes entre Al et le DOC, assimilé à l'acide fulvique type du modèle. L'aluminium polymérique, à l'exception de l'espèce Al_{13}, est donc considéré comme n'étant pas présent dans des concentrations significatives. Le principal intérêt de cette méthode est d'en obtenir un pourcentage de substance humique (acide fulvique

type) au travers du % optimisé du DOC. Les valeurs ainsi déterminées pourront être comparées au pourcentage de carbone hydrophobe déterminé à partir des mesures d'absorbance UV.

Méthode 3 : il s'agit d'une variation de la méthode précédente. On va utiliser les concentrations en carbone hydrophobe estimées par spectrométrie UV dans le fichier d'entrée de WHAM. Cette méthode de calibration peut permettre si l'on ne dispose pas des mesures de spéciation aluminique d'estimer celles-ci. On va ainsi comparer les concentrations en Alqr mesurées avec celles estimées par le modèle calibré au moyen de cette méthode.

Méthode 4 : la dernière approche consiste à paramétrer le modèle au regard des estimations faites pour l'aluminium organique, comme dans la deuxième méthode, mais en fixant la concentration en ligands au moyen de l'estimation de la concentration en carbone hydrophobe (méthode 3). Le paramétrage des données au moyen de ces paramètres doit permettre d'estimer la densité de site des ligands (ici les acides fulviques). Dans la gamme de pH observée, les fonctions acides les plus réactives étant les groupements carboxyliques, c'est sur la densité de sites (n_A dans le modèle *cf.* chapitre matériel et méthodes) que l'on va paramétrer le modèle.

Les deux arguments qui influent essentiellement dans le choix des différentes méthodes de calibration sont la quantité d'information à obtenir et les problèmes d'ordre pratique :

Le premier critère de choix de la méthode, et pas des moindres, reste le type de sorties du modèle souhaitée. Par exemple, la méthode 1 donne accès à une réactivité mais ne donne aucun renseignement sur la phase solide par exemple. La méthode 2 permet d'accéder aux informations de la méthode 1 avec en plus une estimation de la « réactivité » de la phase organique. La méthode 3 donne une information similaire à la méthode 1 mais permet de détailler la phase minérale. La méthode 4 donne le maximum d'information possible (mais souvent avec le minimum de points)

Viennent ensuite les considérations d'ordre pratique comme :

- **la vitesse de calcul :, la méthode 1 permet d'avoir rapidement une estimation de la spéciation des solutions. La méthode 3 est assez rapide car elle ne demande aucun paramétrage (comme la 1). Les deux autres méthodes demandent de nombreux essais pour la calibration. La méthode 4 est la plus longue, car elle réclame la modification échantillon par échantillon de la base de donnée de l'acide fulvique dont on modifie la densité des sites complexants.**
- **La disponibilité des informations : les méthodes 1 et 2 ne demandent que les concentrations en aluminium labile des solutions en plus de leur chimie totale et du pH. La méthode 3 demande d'avoir les concentrations en acides fulviques en plus des concentrations totales standards. La méthode 4 est la plus exigeante en termes de connaissance du système, car elle nécessite à la fois les concentrations en aluminium labile et les concentrations en acides fulviques.**

Du fait des différents niveaux de connaissance du système réclamés par les méthodes de calcul de la spéciation de l'Al par WHAM, le nombre de données pouvant être prises en considération dépend du choix de la méthode. Afin de réaliser les diagrammes de stabilité thermodynamique j'ai opté pour l'utilisation de la première méthode, car elle permet de conserver le maximum de données. Les autres méthodes de calcul de la spéciation serviront à répondre à des questions plus spécifiques (validation de la méthode par UV, effets de l'essence sur la capacité complexante du DOC/acide fulvique).

Résultats

Les diagrammes de stabilité vont être calculés pour tous les types de solution de sol (solutions de litières et solutions capillaires faiblement et fortement liées) avec la méthode 1.

Pour l'utilisation des autres méthodes, compte tenu des considérations pratiques (temps, disponibilité des mesures) j'ai limité l'application des méthodes aux solutions obtenues par centrifugation, car je disposais d'un jeu de données plus complet avec les concentrations en aluminium labile et leurs concentrations en carbone hydrophobe associées. De plus, comme nous l'avons déjà vu à différentes occasions dans ce manuscrit, ce type de solution de sol constitue sans doute une bonne approximation de la solution réactive du sol (chapitre I). Son étude plus poussée devrait donc amener des informations intéressantes sur le fonctionnement organo-minéral des sols, et d'en révéler des effets de l'essence sur celui-ci.

Diagrammes de stabilité

Relations solutions - hydroxydes d'aluminium

Un premier type de diagramme de stabilité a été établi afin de tester les relations entre les solutions et les phases secondaires aluminiques. Les activités calculées de l'ion Al^{3+} selon la première méthode de calibration et les pH mesurés sont utilisés à cette fin (Figure VI-3). Les graphiques distinguant les essences n'apparaissent pas dans le chapitre mais sont disponibles en annexe (annexe E).

Dans ce type de graphique, on s'intéresse à la valeur de la pente pAl = a pH + b car celle-ci est indicatrice des phénomènes contrôlant la réaction entre Al et le proton (e.g. Cronan et al., 1986; Berggren and Mulder, 1995; van Hees et al., 2001). Seule la différence entre les différents types de solution a été reportée dans ce diagramme, car elle s'avère importante en termes de compréhension de la dynamique de l'Al dans le site de Breuil. En effet, on observe que dans les solutions de litière la relation entre Al^{3+} et H^{+} est contrôlée par les interactions avec des réactions d'échange au niveau de la phase organique avec une pente se rapprochant de l'unité (cf. losanges gris, Figure VI-3). Des différences entre les essences sur la valeur de la pente sont observées (test de Tukey-HSD). Le hêtre présente la valeur la

plus basse avec 0.61 devant le TSF et le Douglas non distinguables présentant des pentes proches de l'unité (respectivement 1.00 et 1.16).

Dans les solutions capillaires faiblement liées, la solubilité de l'aluminium semble contrôlée par les hydroxydes d'Al (à -15, -30 et -60 cm, cf. carrés rouges, Figure VI-3). Comme pour les solutions de litière on note la présence d'un effet de l'essence sur la pente de la relation avec une pente plus élevée observée sous hêtre (2.75). Le Douglas et le TSF ne se distinguent pas entre eux, une fois de plus, avec pour valeurs respectives 2.28 et 2.44. La pente plus forte du hêtre tend à montrer un fort contrôle minéral (hydroxyles d'Al) et se rapproche de la gibbsite (pente = 3).

Les solutions capillaires fortement liées (cf. carrés blancs, Figure VI-3) indiquent quant à elles un contrôle apparemment mixte inorganique/organique (néoformation/échanges), mais fortement influencé par l'organique, en particulier celles collectées à la surface (0-15 cm), du fait d'une pente plus faible et donc plus proche que celle calculée pour les solutions collectées sous les litières. A la différence des 2 autres solutions on note les pentes des relations pour les différentes essences ne sont pas significativement différentes. Les valeurs pour le Douglas, le hêtre et le TSF sont respectivement 1.43, 1.16 et 1.25.

Une telle différence de comportement dans le sol minéral entre les solutions fortement liées et faiblement liées est sans doute liée à la localisation préférentielle de la matière organique dans les « micropores » du sol (Eusterhues et al., 2005).

Le constat effectué sur la différence entre les types de solutions pour le pourcentage d'aluminium labile dans les solutions se voit ici corroboré par une apparente différence dans les phases contrôlant la spéciation de l'aluminium.

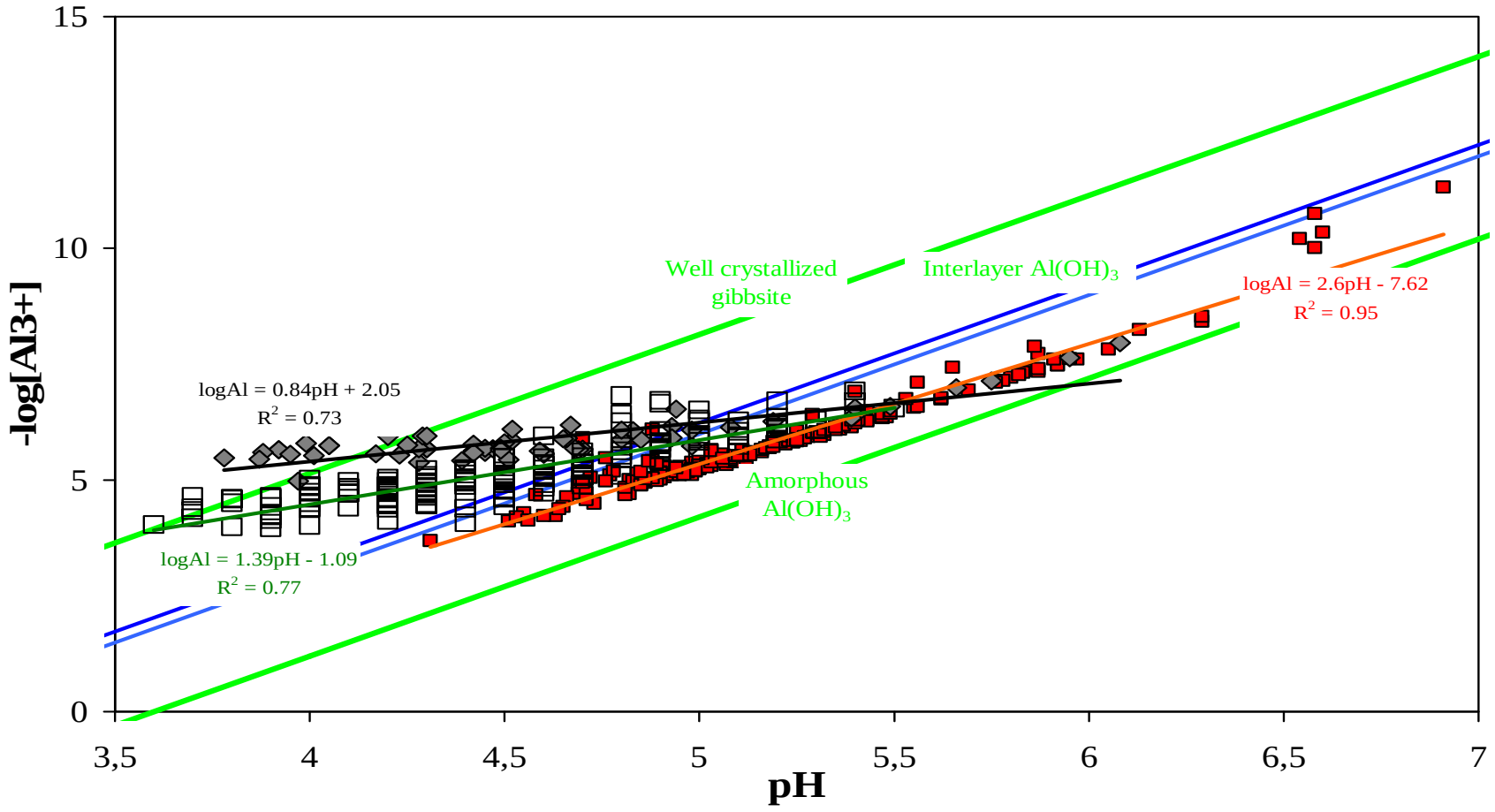


Figure VI-3: Diagramme de stabilité des solutions dans le système Al-pH.

Influence d'une phase secondaire alumino-silicatée ?

Les données obtenues par la méthode 1 ont été reportées sur le diagramme stabilité adapté pour tester la présence, et l'importance, d'un contrôle de l'aluminium et de la silice par la néoformation d'une phase secondaire Al-Si (Figure VI-4). Il y apparaît qu'aucune des phases secondaires Al-Si potentiellement présentes ne semble contrôler significativement Al^{3+} et, par la même, la silice dissoute (pas d'alignement selon un minéral-type). Il existe cependant une relation significative ($R^2 = 0.31$) dans les solutions obtenues par centrifugation, mais sa pente (indicatrice du rapport Al/Si du minéral) ne correspond à aucune phase secondaire répertoriée (sur le site et dans la littérature ; cf. discussions dans Gérard et al., 2002, par exemple) :

$$\log [Al^{3+}] + 3\ pH = 2.02 \log [H_4SiO_4] + 0.51$$

Ce diagramme de stabilité indique également que les solutions capillaires du sol sont sursaturées vis à vis du quartz et sous saturées avec la silice amorphe. En conséquence, le quartz ne devrait pas pouvoir se dissoudre au contact des solutions échantillonnées, et une précipitation (significative) de Si-amorphe ne devrait pas se produire dans ce sol.

Des tests de comparaison des valeurs de pente en fonction de l'essence ont été effectués. Il s'avère qu'aucune différence significative entre les essences n'est décelable et ce, quelle que soit la solution considérée.

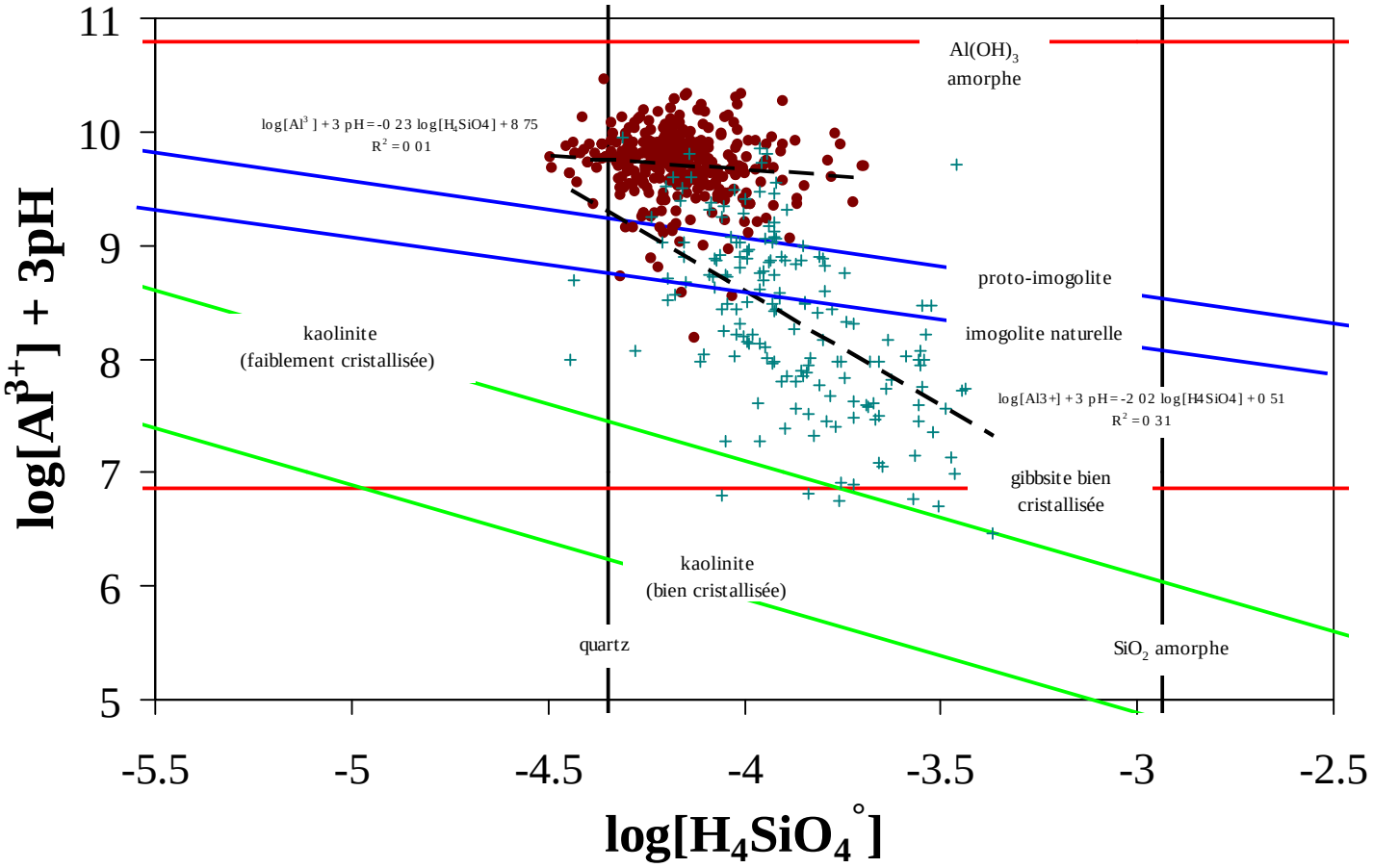


Figure VI-4 : Diagramme de stabilité des principales phases primaires et secondaires des sols (les solutions capillaires faiblement liées sont représentés par les cercles tandis que les solutions capillaires fortement liées sont représentées par les croix)

Afin de compléter les observations précédentes, j'ai reporté les deux types de solutions capillaires sur un diagramme représentant le logarithme (base 10) de la silice totale vs. le pH (Figures VI-5 et VI-6), en y distinguant les différentes essences.

Solutions capillaires fortement liées

Des relations significatives logSi vs. pH sont obtenus sous toutes les essences pour un risque α = 0.001 (Tableau VI-6). Ces relations devraient provenir de la dissolution des silicates primaires (i.e. libération de la silice du réseau silicaté), conformément à ce qui avait été observé et déduit une première fois à partir d'échantillons collectés dans la parcelle de Douglas du site expérimental de Vauxrenard (Gérard et al., 2002; Gérard and Ranger, 2003). Dans les trois parcelles étudiées du site de Breuil également, la silice dissoute dans ce type de solutions capillaires semble contrôlée par la dissolution des silicates primaires du sol (en l'absence de phases secondaires riches en cet élément, cf. Figure VI-4).

La comparaison des pentes des relations pSi vs. pH en fonction de l'essence montre que le Douglas et la forêt native ne sont pas distinguables entre eux avec une pente de 0.41. Par contre le hêtre présente une pente significativement inférieure (0.18). Par contre, la dispersion de données (R^2) est minimale sous Douglas, et maximale sous le hêtre. A noter que le coefficient de corrélation calculé à partir des échantillons collectés dans le sol du Douglas est du même ordre de grandeur que celui calculé lors de l'étude de la parcelle de la même essence (et d'âge de même ordre) du site de Vauxrenard (Gérard et al., 2003).

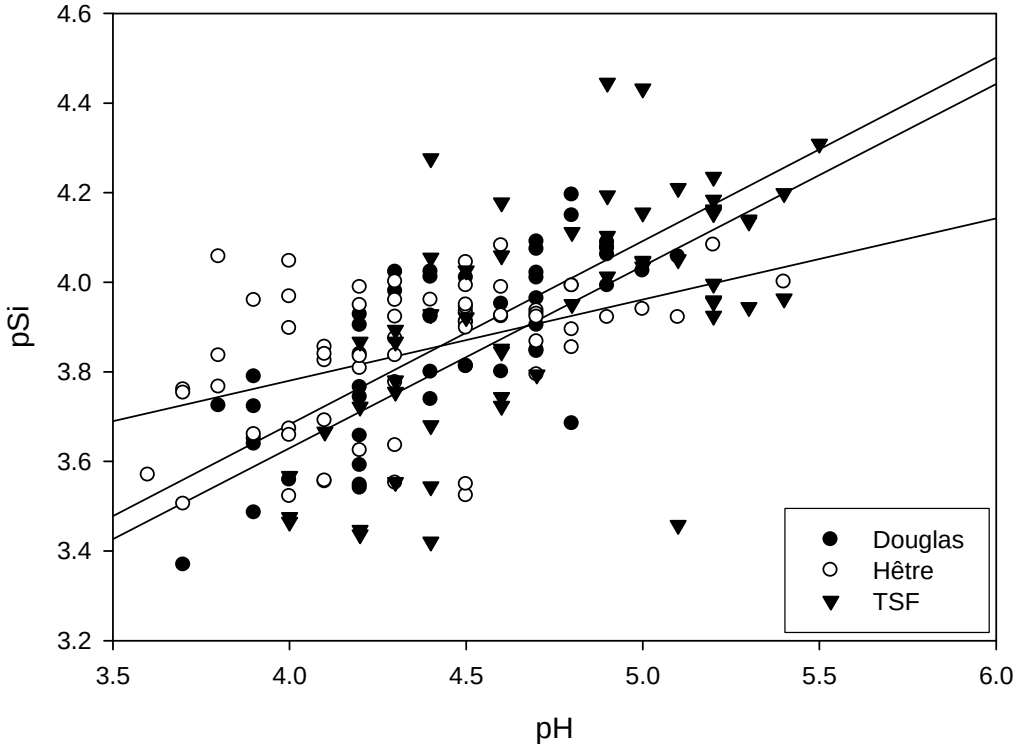


Figure VI-5 : Relations pSi vs. pH par essences dans les solutions capillaires fortement liées.

Tableau VI-1: Régressions et coefficients de détermination des relations pSi vs. pH par essence (n = 168).

Essence	relation	Coefficient de détermination
Douglas	pSi = 0.41 pH + 2.04	$R^2 = 0.57$
Hêtre	pSi = 0.18 pH + 3.05	$R^2 = 0.20$
TSF	pSi = 0.41 pH + 2.00	$R^2 = 0.44$

<u>Dans les solutions de bougies</u> :

Contrairement au cas précédent, il n'existe pas de relation significative dans logSi vs. pH dans les solutions capillaires faiblement liées (Figure VI-6). Tous les coefficients de détermination sont proches de zéro. Ces constats corroborent la notion de « solution réactive »

attribuée aux solutions obtenues par centrifugation conformément aux constats publiés (Gérard et al., 2002; Gérard and Ranger, 2003).

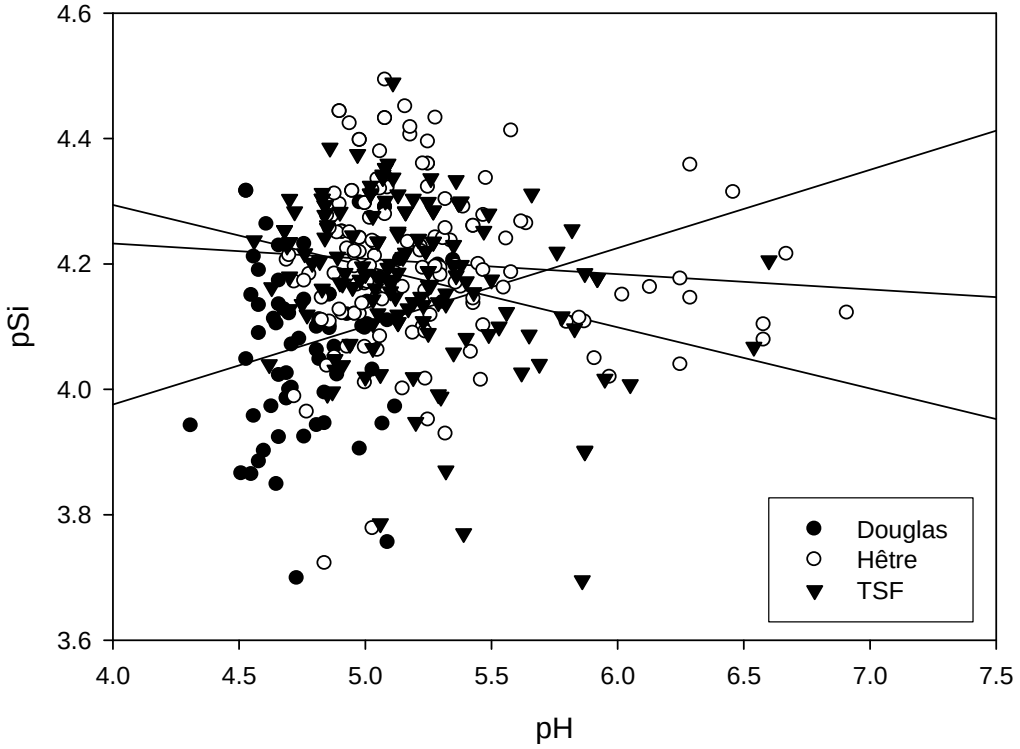


Figure VI-6 : Relations pSi vs. pH par essences dans les solutions capillaires faiblement liées

Bilan intermédiaire:

Un effet de l'essence a été observé pour le pourcentage d'aluminium labile des solutions. Les effets de l'essence dépendent fortement du type de solution : pas d'effet dans les solutions de litières, un effet très marqué dans les solutions capillaires faiblement liées à -15 cm (concentrations dans le Douglas > hêtre > TSF) s'estompant avec la profondeur, plus d'aluminium labile dans les solutions capillaires fortement liées collectées dans les deux plantations.

Des différences en termes de mécanismes/processus contrôlant la mobilité de l'aluminium ont également été observées, mais selon le type de solution et dans certains

cas selon l'essence. On observe un contrôle dominant des échanges entre Al et les protons au niveau de la matière organique dans les solutions collectées sous la litière, un contrôle à dominante minérale dans les solutions capillaires faiblement liées, et un contrôle mixte (organo-minéral) dans les solutions capillaires fortement liées. Ce résultat original est cohérent vis-à-vis de la localisation préférentielle de la matière organique dans les micropores du sol, d'où est issu ce dernier type de solutions capillaires, extraites par centrifugation. Les différences entre essences observées montrent toutes un comportement somme toute différent du hêtre. Les régressions pAl / pH tendant à montrer l'occurrence préférentielle d'un contrôle plus minéral dans les solutions de hêtre.

Concentrations en acide fulvique : comparaison modélisation et estimation UV

Le premier objectif de l'estimation des propriétés du DOC au moyen de la spectrophotométrie UV (cf. chapitre IV) était la quantification des concentrations en carbone hydrophobe afin de pouvoir mieux paramétrer le modèle WHAM. Comme on peut le constater sur la figure suivante (figure VI-7.), une bonne corrélation existe entre le pourcentage d'acide fulvique estimé par modélisation et calibration (méthode n°2) et le pourcentage de carbone hydrophobe estimé à partir de la mesure de l'absorbance à 260 nm, d'après Dilling et Kaiser (2002). A noter qu'il est possible d'améliorer sensiblement le R^2 observé en supprimant deux points fortement éloignés de la droite (des « outliers »). On obtient alors un coefficient de corrélation R^2 de 0.66.

Le fort écart de la droite vis-à-vis de la ligne de référence semble indiquer une surestimation des pourcentages d'acides fulviques en solutions par la modélisation. Cette surestimation pourrait être liée à la prise en compte par le modèle, sous forme d' « équivalents fulviques » des molécules de plus faible poids moléculaire, complexantes, non réactives à l'UV (donc non aromatiques). La valeur forte de l'ordonnée à l'origine, de l'ordre de 15 mg/L, laisse supposer un contenu constant de matière organique aromatique (réactives à l'UV) mais non complexantes (% de matière organique sous forme de substances humiques faible).

Il est fort possible que les droites de calibration que j'ai utilisé pour effectuer les évaluations UV du % de carbone hydrophobe soient dépendantes du site de prélèvement, comme cela à d'ailleurs déjà été suggéré dans la littérature (Kalbitz et al., 1999; Dilling and Kaiser, 2002) et comme tendent à le suggérer les extractions effectuées à Halle (cf. annexe F). L'établissement de droites de calibration spécifiques au site demandant un nombre important de répétitions, un coût analytique (matériel, temps de travail) afin de s'assurer de la validité de l'approche, j'ai du considérer par défaut que ces régressions étaient applicables au site de Breuil.

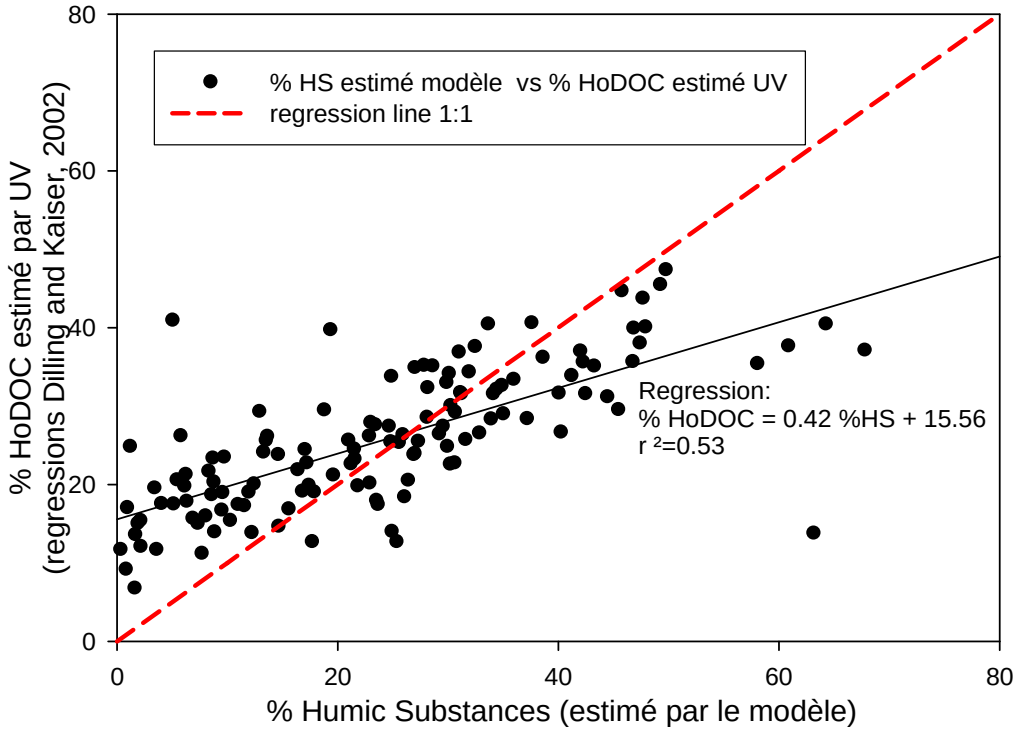


Figure VI-7: Comparaison entre les deux méthodes d'estimation du pourcentage de substances humiques.

Détermination de l'aluminium labile par la méthode 3

Afin de contrôler la réciprocité de la relation estimation/mesure observée dans le cas du carbone obtenu par UV on teste si l'aluminium labile mesuré est bien représenté par une estimation dont le calcul par le modèle s'est effectué avec les concentrations en carbone

hydrophobe. On a reporté les valeurs de l'aluminium « quick reacting » mesuré vis-à-vis de l'aluminium labile estimé par le modèle. On note une très bonne corrélation linéaire (figure VI-8), ce qui valide a posteriori la première méthode. On observe aussi que cette relation ne possède pas une pente proche de l'unité mais une pente légèrement plus faible (0.84) ce qui montre que la méthode 2 semble légèrement sous estimer les valeurs mesurées.

On remarque aussi la différence dans le coefficient de détermination entre la méthode 2 et la méthode 3. Ceci tendrait à montrer qu'une partie de l'estimation de la concentration en substances humiques à partir du modèle serait biaisé et que la variabilité dans les propriétés des substances humiques pourrait en être la cause.

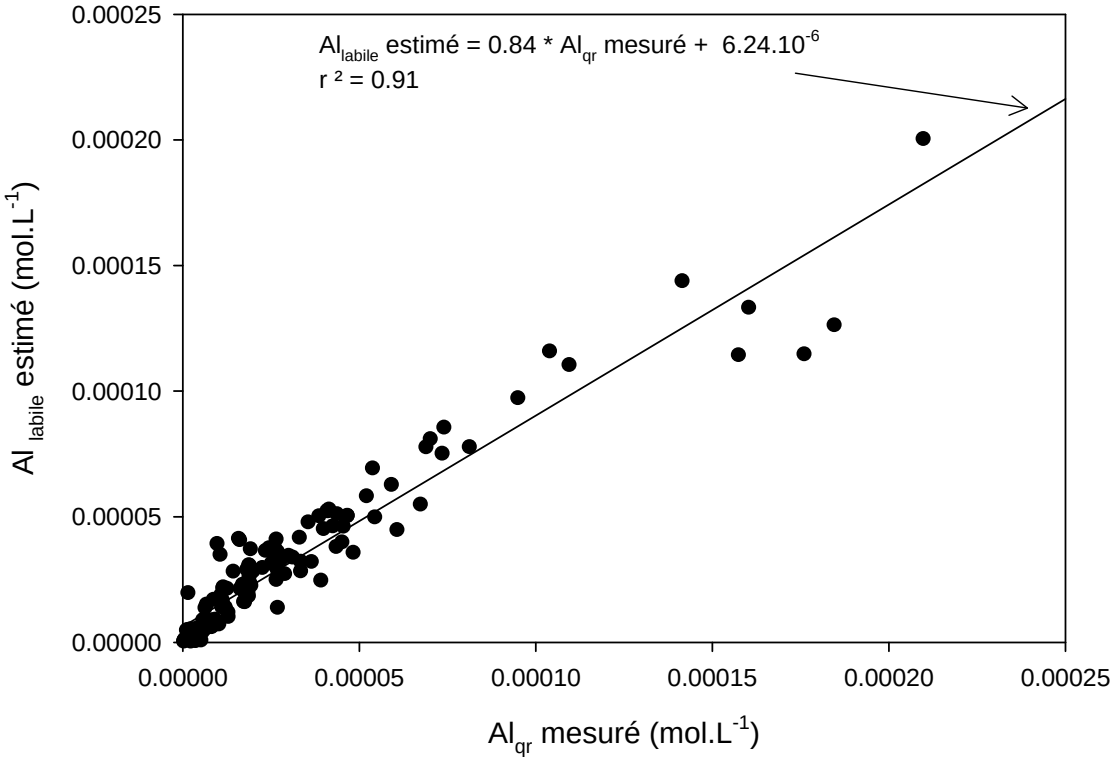


Figure VI-8 : Comparaison entre les concentrations mesurées d'aluminium « quick reacting » et l'aluminium labile estimé selon la méthode 3

Remarque : un point aberrant a été supprimé, sinon on a

$$Al_{labile} \text{ estimé} = 0.74 * Al_{qr} + 4.18.10^{-6} \ (R^2 = 0.86)$$

On a procédé à la sommation des complexes aluminiques calculés par le modèle dans différentes catégories selon le type de complexe : ainsi par exemple Al(OH)n regroupe l'ensemble des complexes hydroxyles monomériques calculés par le modèle…

Effet de l'essence sur la composition de l'aluminium labile (estimé par la méthode 3)

On remarque que les différences observées pour l'aluminium labile se reflètent logiquement sur l'aluminium trivalent avec des différences nettes entre les plantations et la forêt native que se soit en absolu (figure VI-9) ou en relatif (figure VI-10). Les valeurs des concentrations moyennes des différents groupes de complexes permettent principalement de ce rendre compte de l'effet de la profondeur avec la diminution des concentrations de tous les groupes.

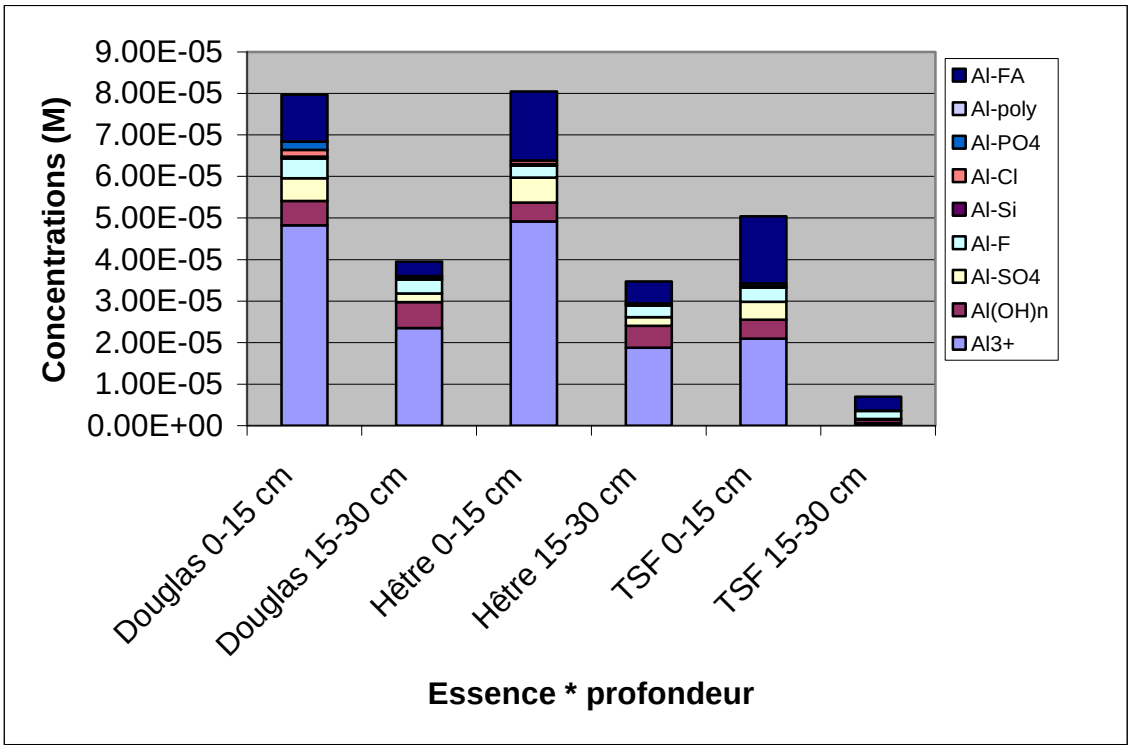


Figure VI-9: Somme des formes de complexes aluminiques estimés par la méthode 3 dans les solutions capillaires fortement liées

Le passage en relatif permet de renseigner sur la distribution des différents groupes de complexes. On constate ainsi qu'une très forte part de l'aluminium total (entre 50 et 60%) des solutions collectées sous les plantations est trivalent et qu'aucun effet de la profondeur ne semble se distinguer. On observe toujours pour les plantations une diminution du pourcentage d'aluminium fixé à l'organique avec la profondeur.

La forêt native montre une distribution très différente avec environ 40 % de l'aluminium total sous forme trivalent sur la premier horizon et un taux qui chute à moins de 10% dans le second horizon. Cette forte diminution de l'aluminium trivalent a été compensée par une augmentation relative des complexes liés à l'organique ainsi que ceux liés au fluor.

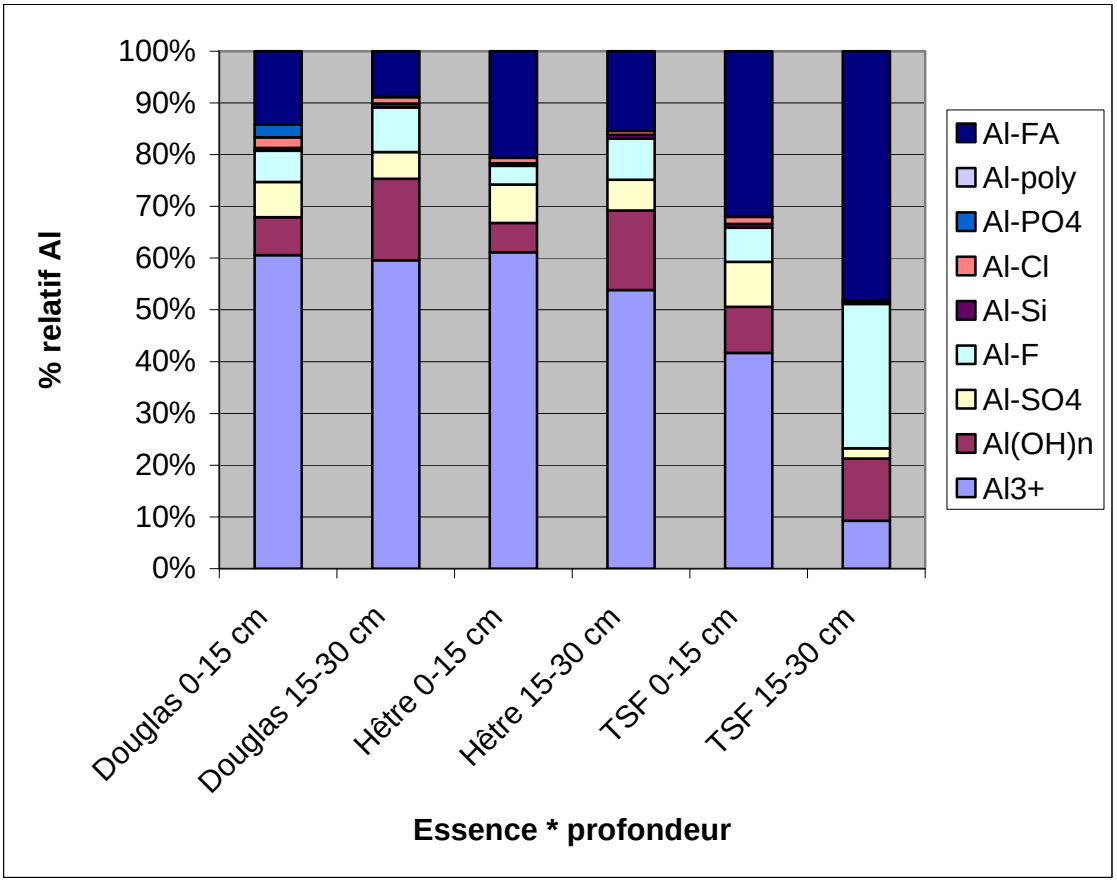


Figure VI-10 : Pourcentage relatif des formes de complexes aluminiques estimés par la méthode 3 dans les solutions capillaires fortement liées

Estimation de la densité de sites carboxyliques des substances humiques

L'utilisation conjointe des mesures de spéciation aluminique et des mesures d'absorbance UV va nous permettre d'estimer, puis de comparer la densité de sites carboxyliques du carbone hydrophobe nécessaire pour faire coïncider les deux mesures de spéciation (Al et UV) sous WHAM. Au vu de la littérature, cette densité de site est potentiellement très variable, et de nombreuses études utilisant différentes méthodes ont montré des valeurs somme toute très différentes en fonction de l'origine de la matière organique.

L'unité utilisée ici est celle apparaissant dans le modèle, celle-ci correspond aux unités plus couramment employées dans la littérature à savoir des µeq / mg (ou des eq / Kg).

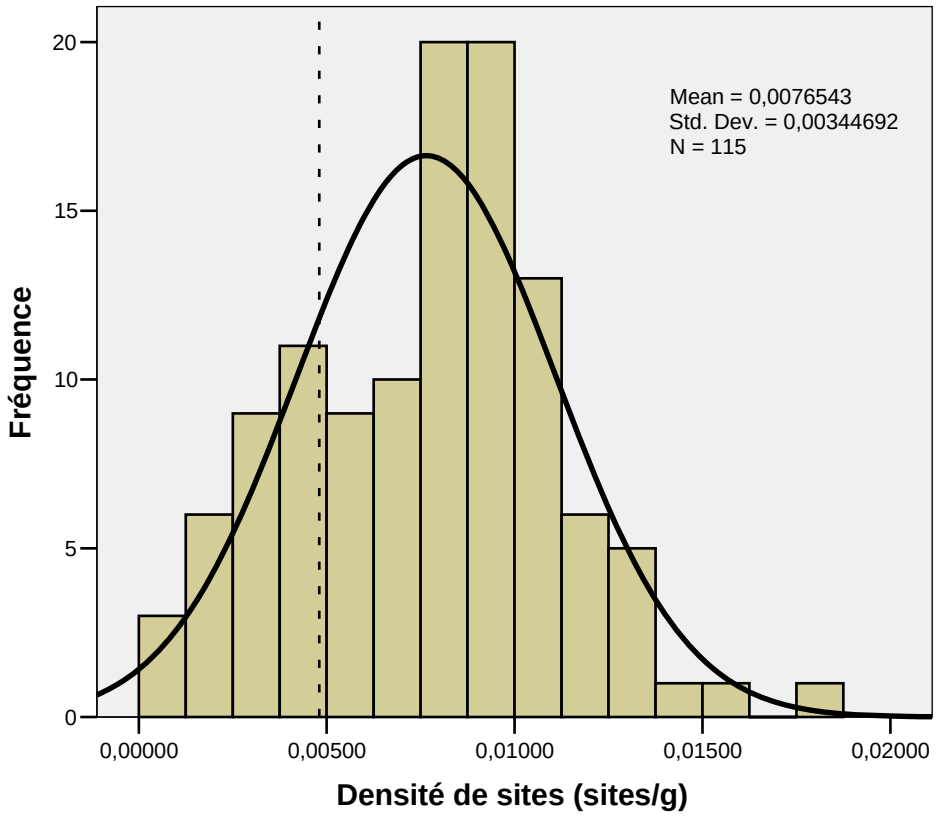


Figure VI-11 : Distribution des résultats obtenus pour la densité de sites. (la ligne verticale en traits discontinus montre la valeur moyenne de WHAM)

On note une distribution proche de la loi Normale (figure VI-11). Les paramètres statistiques descriptifs des résultats obtenus sont dans données dans le tableau suivant (Tableau VI-7).

Tableau VI-2 : Paramètres statistiques descriptifs de la densité de sites des acides fulviques (sites.g^{-1}) estimée par calibration

Moyenne	Erreur standard	Maximum	Minimum	Médiane
$7.65.10^{-3}$	$3.21.10^{-3}$	$18.40.10^{-3}$	$0.58.10^{-3}$	$7.85.10^{-3}$

L'analyse de variance montre qu'il n'existe pas d'effet de l'essence sur cette variable ($F = 2.2$, $p = 0.11$). La profondeur par contre à un effet significatif ($F = 36$, $p < 0.001$). L'interaction entre les deux facteurs est également non significative ($F = 2.8$, $p = 0.07$). La densité de sites est supérieure dans les solutions capillaires fortement liées collectées en surface (0-15 cm).

Tableau VI-3 : Résultats des estimations des densités de sites pas essence et par niveau

Groupe	Moyenne (nombre de sites.g^{-1})	Erreur standard
Hêtre sur 0-15 cm	$8.75.10^{-3}$	$0.62.10^{-3}$
Hêtre sur 15-30 cm	$6.27.10^{-3}$	$0.64.10^{-3}$
Douglas sur 0-15 cm	$9.56.10^{-3}$	$0.67.10^{-3}$
Douglas sur 15-30 cm	$7.16.10^{-3}$	$0.84.10^{-3}$
TSF sur 0-15 cm	$9.43.10^{-3}$	$0.62.10^{-3}$
TSF sur 15-30 cm	$4.28.10^{-3}$	$0.67.10^{-3}$

La densité moyenne de sites carboxyliques (cf. tableau VI-8) est toujours plus élevée que la valeur par défaut du modèle WHAM ($4.80.10^{-3}$ sites.g^{-1}), cependant par rapport à la littérature les valeurs observées sont dans la gamme des valeurs observées pour des acides fulviques. Ainsi, alors que Milne et al., (2001) obtiennent une moyenne plus faible, de 5.66 (+/- 1.25) µeg.mg^{-1} (équilavent à sites.g-1), pour 25 acides fulviques de diverses provenances, proche des valeurs exposées par McIntyre et al (2005). Christensen et al (1998) observent une valeur de 7.4 µeg.mg^{-1} pour des acides fulviques extraits d'eaux souterraines polluées. Fillion

et al (1998) ont établi une revue des valeurs observées pour la densité de sites des acides organiques dans différents milieux. Il ressort que les valeurs que l'on observe s'inscrivent dans la gamme des valeurs observées. De plus, de la revue effectuée par Ritchie et Perdue (2003) sur les concentrations en sites carboxyliques dans les modèles (NICA-Donnan, WHAM VI, Stockholm) et dans la littérature, il ressort que le modèle WHAM utilise une valeur par défaut relativement faible.

Deux hypothèses peuvent être émises concernant la forme de la relation :

L'hypothèse conformation : La rupture de pente et la limite apparente de la densité de sites pour les fortes valeurs de substances humiques pourraient indiquer un changement de comportement des substances humiques, pouvant aller de paire avec un changement de conformation des molécules. Il serait ainsi possible que pour une gamme restreinte de concentrations en substances humiques (environ 0 à environ 6 mg/L) la densité de site puisse augmenter librement. Au-delà du seuil apparent de 6 mg/L, il semble que la densité reste stable quelle que soit la « charge en humiques » de la solution.

L'hypothèse hydrophile : dans laquelle la rupture de pente serait liée à la présence d'une phase complexante non vue au moyen de l'UV. Pour les faibles valeurs de substances humiques (correspondant au deuxième horizon) l'évolution linéaire densité / concentration sera la marque d'un contrôle de la complexation par les substances humiques. La rupture de pente et l'absence de relation pour les fortes valeurs de substances humiques (correspondant aux horizons de surface) sera la marque d'une compétition entre les substances humiques et d'autres molécules pour la complexation des éléments métalliques. Une partie de la complexation de l'Al devrait alors être provoquée par des acides organiques de faibles poids moléculaires (classés en spectrométrie UV dans le groupe de carbone dit « hydrophile »)

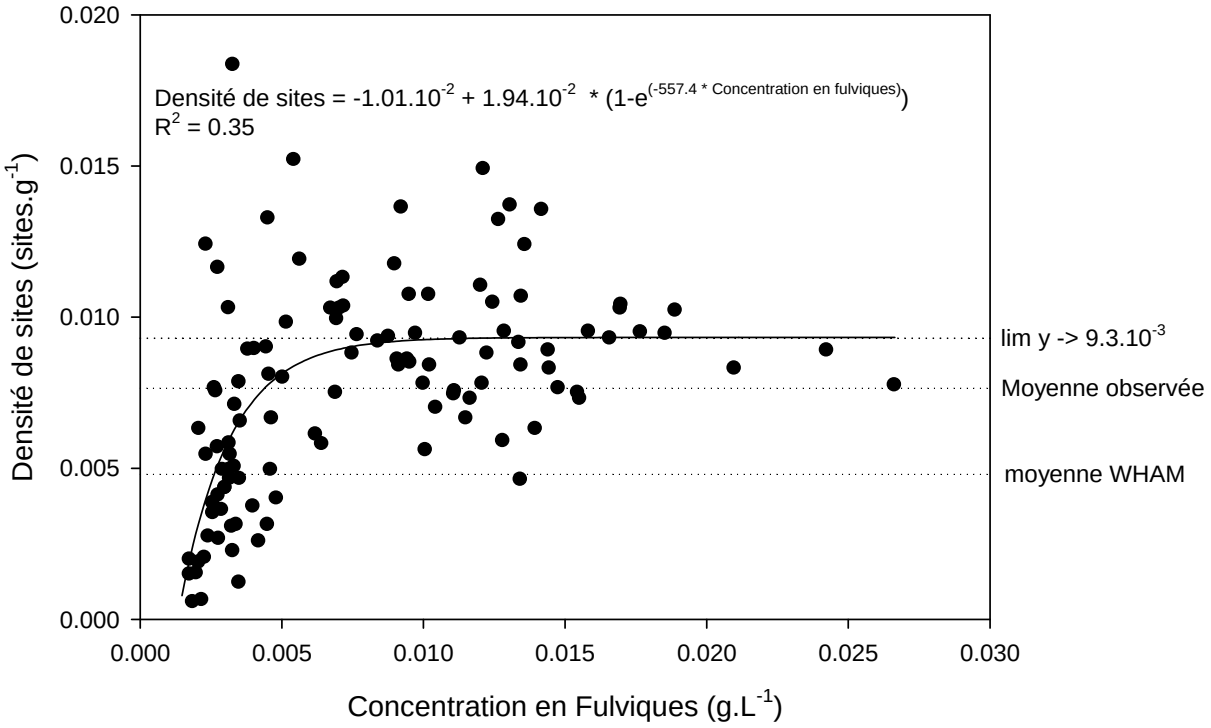


Figure VI-12 : Relation entre la concentration en acides fulviques (estimés par UV) *et leur réactivité telle que simulée par WHAM*

Conclusions

Les mesures de spéciation de l'aluminium (pour toutes les solutions) et l'utilisation conjointe du modèle WHAM (pour les solutions capillaires fortements liées) ont permit d'observer la présence d'un effet de l'essence sur le pourcentage d'aluminium labile (inorganique monomérique) (pour les solutions capillaires faiblement et fortement liées) ainsi que sur la distribution des espèces de Al (dans les solutions capillaires fortement liées). On a ainsi une plus grande concentration et une plus large proportion de formes toxiques, i.e. aluminium trivalent et hydroxylé, sous les plantations de Douglas et de hêtre. Dans la forêt native, on constate que les concentrations sont non seulement plus faibles mais que la distribution des complexes est différente avec une grande part de formes non toxiques pour la plante telles que les complexes organo-aluminiques et les complexes fluorés.

Un effet de l'essence existe sur les concentrations en acides fulviques estimé par UV (cf. chapitre IV) mais on n'observe pas de différences dans la densité de sites carboxyliques de

ces acides fulviques, seulement un effet de la profondeur du sol. On a aussi remarqué que les pentes des relations décrivant les relations de stabilité des minéraux secondaires alumineux et alumino-silicatés semblent dépendre de l'essence, avec un comportement différent du hêtre, et aussi du type de solution avec des processus différents selon la taille des pores équivalents, i.e. selon le temps de résidence, et probablement abondance de la matière organique (localisée préférentiellement dans les micropores).

Chapitre VII. Etude de la phase solide du sol

Les échantillons étudiés sont ceux pour lesquels les solutions capillaires fortement liées ont pu être extraites en quantité suffisante afin de compléter le spectre d'analyses chimiques (cf. « Matériel et méthodes »). La base de données contenant les moyennes des résultats bruts des analyses granulométriques, des extractions… a été placée en annexe (annexe G).

Granulométrie et carbone organique

Globalement, le sol a une texture sablo-limoneuse (Figure VII-1) et il n'existe pas de grandes variations en fonction la profondeur. Il existe néanmoins un léger effet de l'essence sur la teneur en argiles du sol ($F = 16$, $p < 0.001$), comme l'illustre la Figure (VII-2.). L'effet de la profondeur est du même ordre de grandeur ($F = 15$, $p < 0.001$. L'interaction entre les facteurs est faible mais significative ($F = 4$, $p = 0.03$).

Le sol de la plantation de hêtre, située en périphérie du bloc 2 (cf. la présentation du site dans le chapitre « Matériel et méthodes »), semble contenir une plus grande proportion d'argiles que le sol de la parcelle échantillonnée de forêt native située au milieu du dispositif. Une diminution assez nette de cette teneur est observée dans le deuxième horizon (15-30 cm) du sol sous la forêt native.

Ces tendances peuvent soit résulter de mécanismes/processus différents selon l'essence, soit être simplement hérités. Les tests effectués par Marie Forêt dans son stage (Forêt, 2003) avaient démontré l'existence d'un gradient de limon d'orientation Est/Ouest, indiquant une augmentation du taux de limons en se dirigeant d'Est en Ouest. Les données traitées dans le cadre de ce stage concernant exclusivement le bloc 1, il est possible d'expliquer certaines différences de comportement (comme le taux d'argile) par la l'hypothèse de la prolongation de ce gradient ainsi que de son extension latérale.

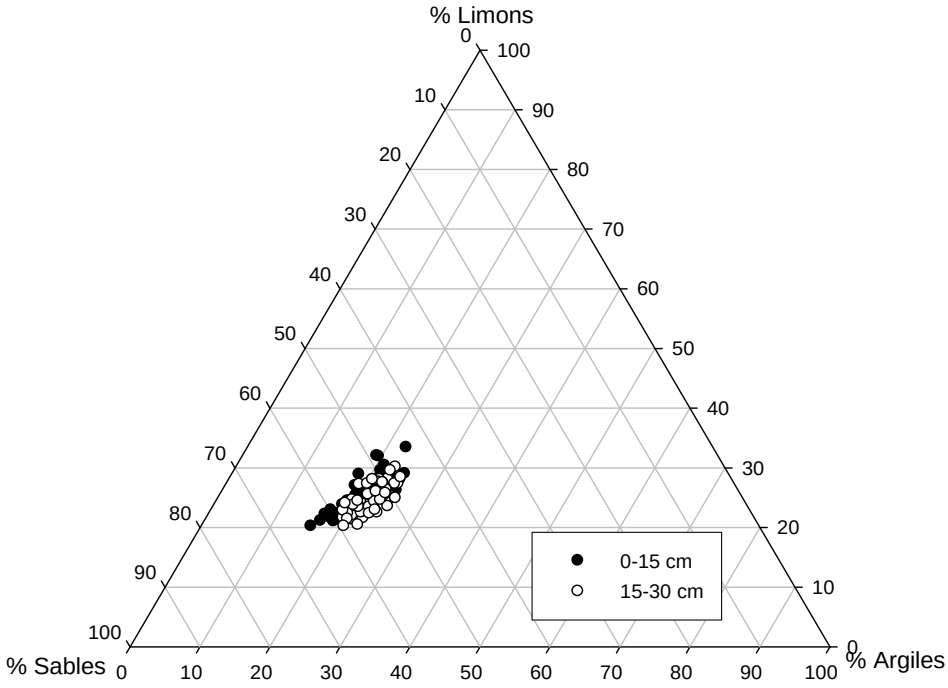


Figure VII-1 Diagramme des textures

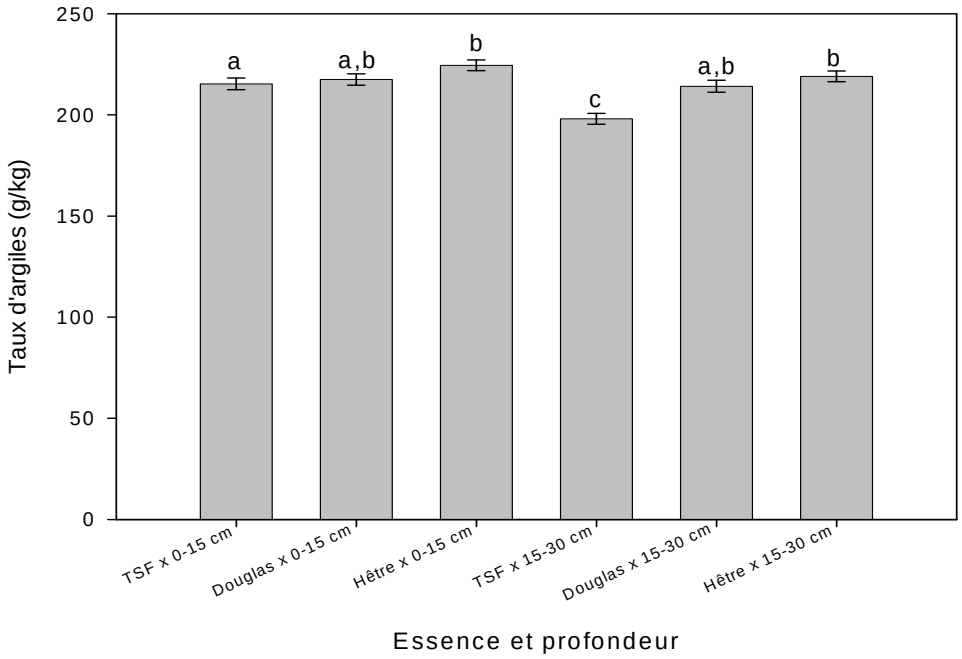


Figure VII-2 : Effet peuplement et profondeur sur le taux d'argiles du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Un effet de l'essence sur le taux de matière organique dans le sol ($F = 16$, $p < 0.001$) est également observable (Figure VII-3.). L'effet de la profondeur est très supérieur ($F = 1116$).

L'interaction entre les facteurs profondeur et essence n'est pas significative. On observe des concentrations significativement plus élevées dans le sol de la forêt native que dans les deux plantations. Cet effet essence est présent aux deux profondeurs (0-15 cm et 15-30 cm).

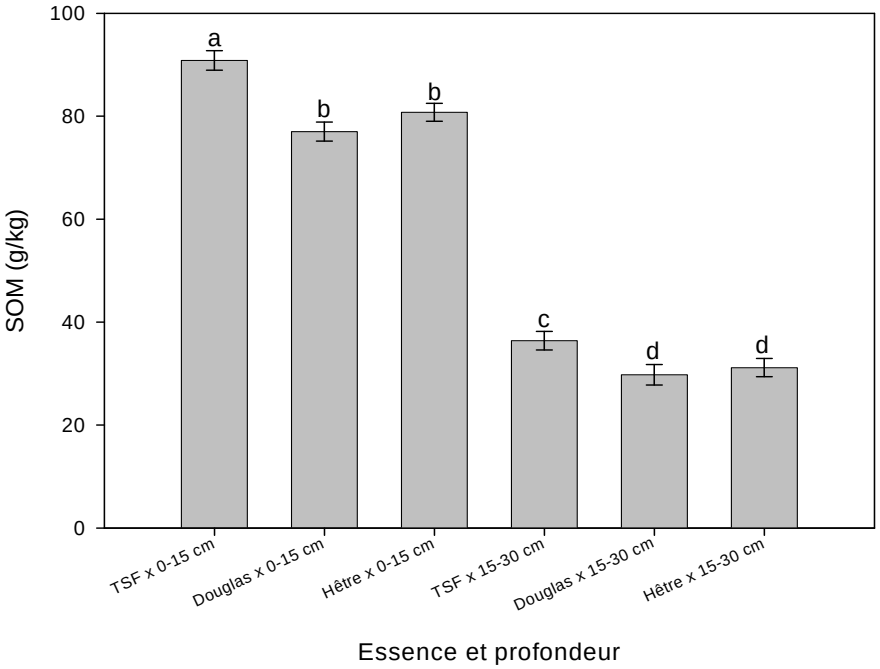


Figure VII-3 : Effet peuplement et profondeur sur la concentration en matière organique du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

La concentration totale en azote du sol suit la même tendance que la matière organique, avec un effet du peuplement plus faible mais toujours significatif ($F = 6$, $p = 0.003$), un effet très intense de la profondeur ($F = 1160$, $p < 0.001$), et l'absence d'interaction significative. Dans le premier horizon (0-15 cm), les plus fortes teneurs sont observées sous la forêt native. Les deux plantations ne se distinguent pas l'une de l'autre. Des différences non significatives sont par contre obtenues dans le deuxième horizon (figure VII-4.).

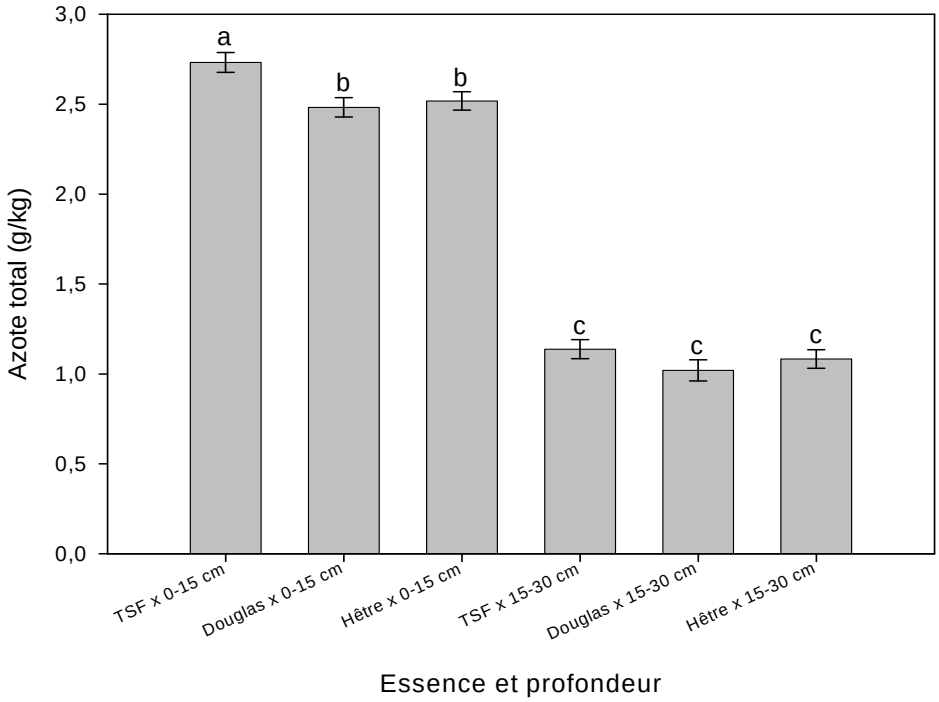


Figure VII-4 : Effet peuplement et profondeur sur la teneur en azote total du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Un indicateur bien connu de la qualité de la matière organique du sol, le rapport C/N, a été également étudié. On observe un effet significatif de l'essence ($F = 35$, $p < 0.001$) sur ce paramètre avec dans l'ordre de C/N décroissant : la forêt native, le hêtre, le Douglas (figure VII-5.). L'effet de la profondeur et l'interaction entre facteurs sont tous deux significatifs (F profondeur = 62, $p < 0.001$; F interaction = 5, $p = 0.009$). L'effet essence mentionné précédemment est limité à 0-15 cm de profondeur, puis les différences deviennent non significative à 15-30cm entre les deux plantations ; la forêt native gardant donc toujours un C/N plus élevé.

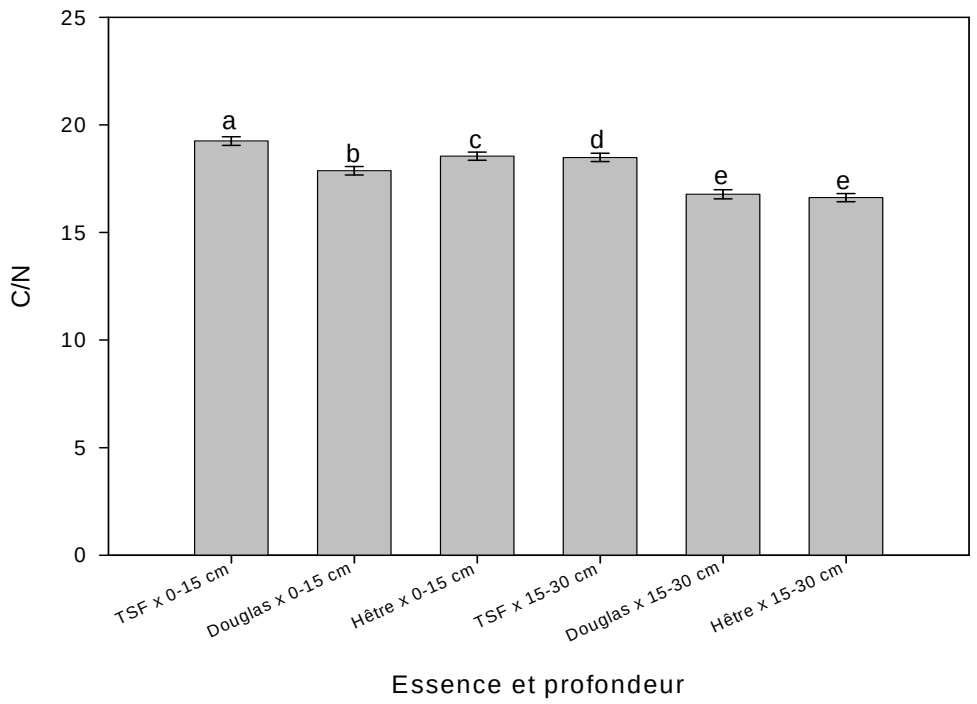


Figure VII-5 : Effet peuplement et profondeur sur la qualité de la matière organique. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Extractions KCl et NH_4Cl.

Un effet très marqué de la profondeur du sol est observé concernant l'acidité d'échange ($F = 690$, $p < 0.001$), devant celui du peuplement ($F = 9$, $p < 0.001$). Par contre, l'interaction entre facteurs n'est significative pour cette variable du sol. Dans le niveau de surface, on observe nettement une plus forte acidité d'échange sous le hêtre (Figure VII-6.). On observe une diminution de cette acidité d'échange avec la profondeur, car le même effet est visible mais la différence avec le Douglas devient plus tenue à 15-30 cm.

Concernant la somme des cations dits « basiques » échangeables (Figure VII-7), on note, comme pour l'acidité d'échange, un effet fort de la profondeur ($F = 470$, $p < 0.001$) devant celui de l'essence ($F = 5$, $p = 0.007$) sans interaction significative. La comparaison multiple des moyennes montre que les valeurs les plus fortes sont observées sous les feuillus dans le premier horizon. Aucune différence entre essence n'est notable dans le deuxième horizon.

Le taux de saturation correspond à la saturation de la CEC par les cations dits « basiques ». On peut constater ici que les valeurs sont faibles (0.13 à 0.14 en surface) et correspondent à un sol dit « désaturé ». On n'observe aucun effet des différentes plantations sur ce remplissage et ce aux deux profondeurs de collecte des échantillons (Figure VII-8.). Seul un effet de la profondeur est notable ($F = 58$, $p < 0.001$).

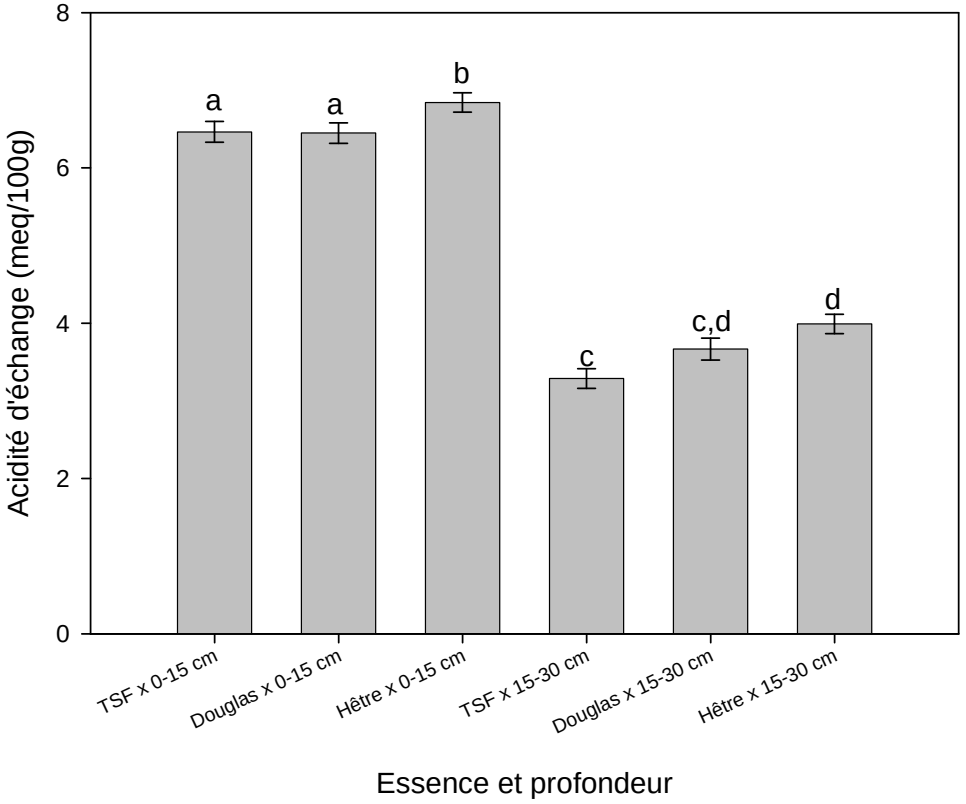


Figure VII-6 : Effet du peuplement et de la profondeur sur l'acidité d'échange. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

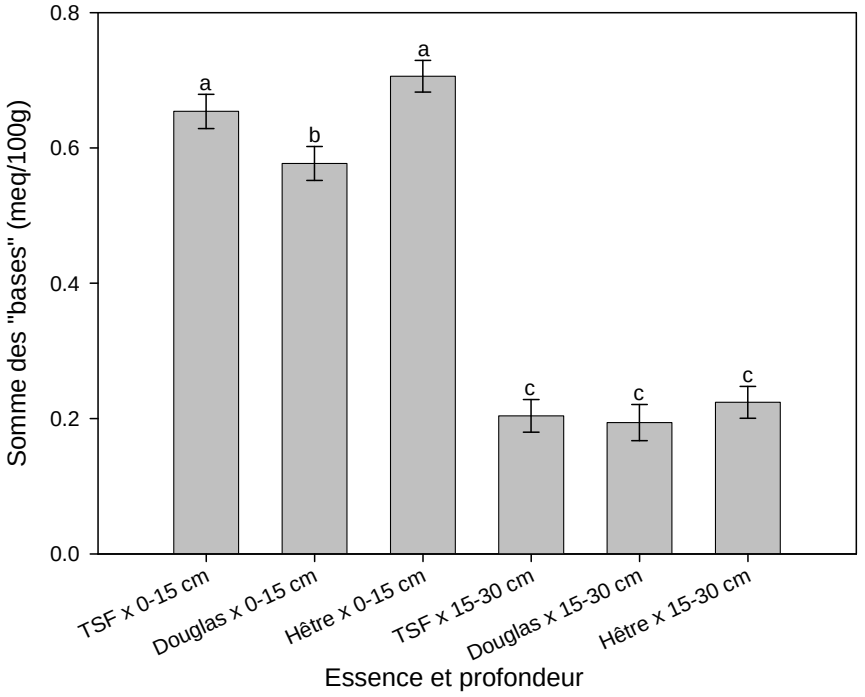


Figure VII-7 : Effet du peuplement et de la profondeur sur le total des « bases échangeables ». Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

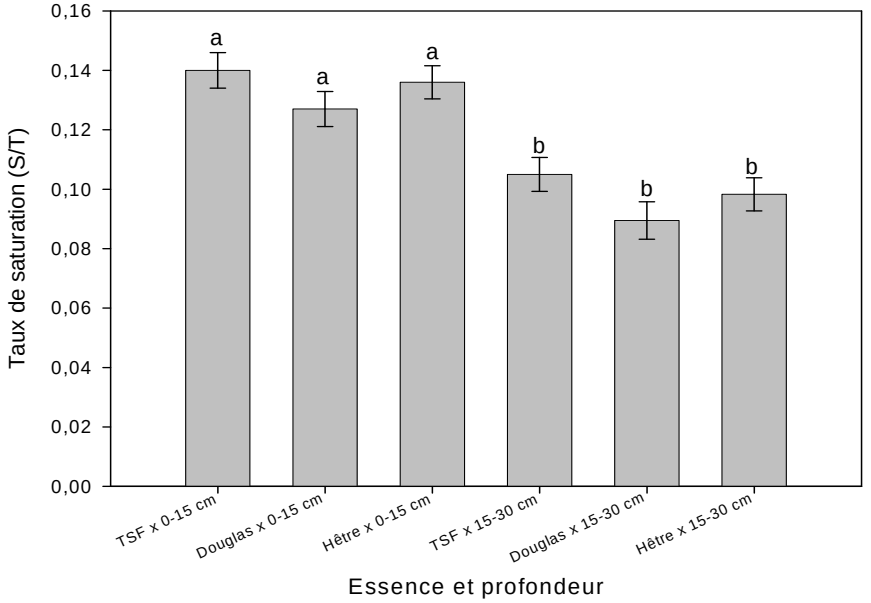


Figure VII-8 : Effet du peuplement et de la profondeur sur le taux de saturation du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Un effet du peuplement sur la CEC (Figure VII-9.) est également observé ($F = 8$, $p < 0.001$) mais l'effet de la profondeur est plus intense ($F = 747$, $p < 0.001$), toujours sans interaction significative. A 0-15 cm, la CEC sous la plantation de hêtre est significativement plus élevée que dans les autres peuplements. On observe une diminution de la CEC avec la profondeur. Les différences entre les peuplements tendent à s'estomper avec le Douglas se positionnant comme intermédiaire entre les deux feuillus.

Des covariables explicatives ont été introduites afin de déterminer la contribution de certains composants de sol sur la CEC. Dans le premier horizon (0-15 cm), on constate une forte influence de la matière organique ($F = 146$), devant les argiles ($F = 20$) et les limons fins ($F = 6$). Un effet résiduel élevé de l'essence est toujours visible ($F = 19$). A 15-30 cm, on remarque que l'influence de la matière organique est toujours significative ($F = 24$), mais son poids diminue en se rapprochant de celui calculé pour la fraction argileuse ($F = 12$). Il existe également une influence faible mais significative des limons fins et grossiers ($F = 7.8$ dans les deux cas) sur la CEC mesurée à 15-30 cm, ainsi que la subsistance d'un léger effet résiduel de l'essence ($F = 5$).

Les tendances observées sur l'acidité d'échange sont identiques à celles que l'on vient d'observer sur la CEC. Ceci est dû à la très forte contribution de cette acidité dans le calcul de la CEC et à la faible quantité de bases échangeables. La matière organique contrôlant l'essentiel de la CEC, l'acidité d'échange observée devrait en conséquence être essentiellement contrôlée par la matière organique du sol.

Concernant les composants de l'acidité d'échange (Al et proton), on a pour les protons échangeables, un effet de l'essence faible ($F = 5.7$, $p = 0.004$) devant la profondeur ($F = 248$, $p < 0.001$). Il n'y a pas d'interaction significative. Dans le premier horizon les valeurs les plus élevées sont observées sous hêtre et significativement différentes du Douglas. Le TSF est en position intermédiaire. Dans le deuxième horizon, les valeurs sont plus faibles et aucune différence n'est significative. Pour l'aluminium échangeable, l'effet de l'essence est aussi faible ($F = 5.5$, $p = 0.005$) devant la profondeur ($F = 667$, $p < 0.001$), toujours sans interaction significative. Il n'y a pas de différences dans le premier horizon et des valeurs plus faibles dans le deuxième horizon. Une différence est observée avec les valeurs les plus élevées observées sous hêtre devant la forêt native, le Douglas étant en intermédiaire.

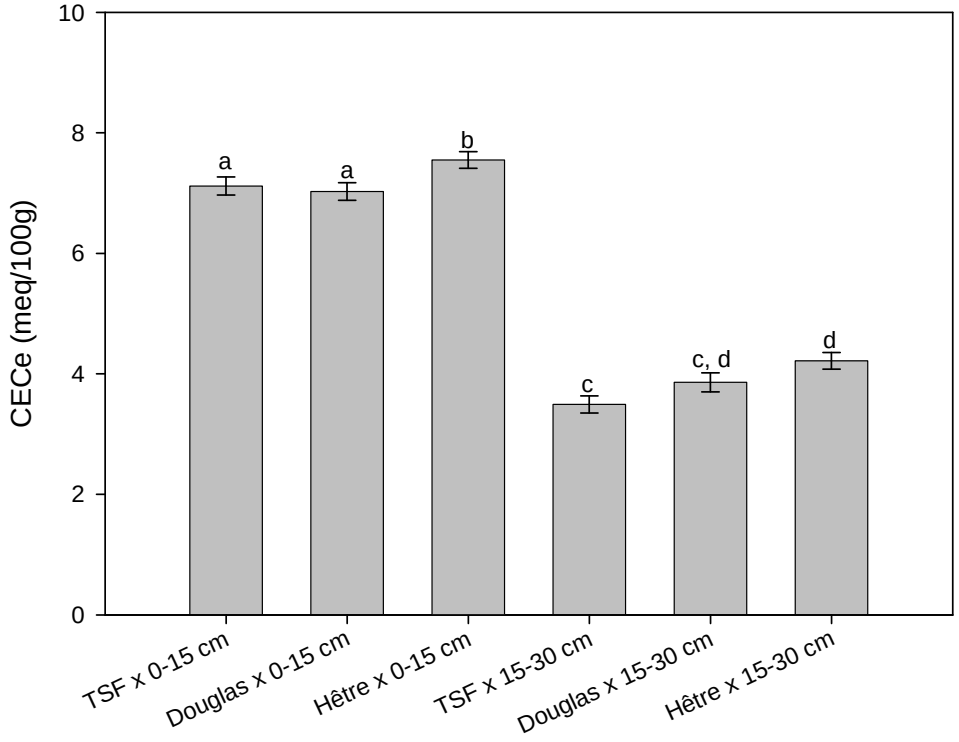


Figure VII-9 : Effet peuplement et profondeur sur la Capacité d'Echange Cationique (CEC) du sol. Les lettres indiquent les groupes statistiquement différents (test de Student-Newman-Keuls), les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

Concernant l'aluminium dit « échangeable » extrait par KCl, il est bon de souligner que la procédure d'extraction peut avoir une influence sur le résultat. Ponette *et al.*, (1996) ont montré que les quantités d'aluminium extraites au KCl étaient fonction du pH de l'extractant. Les protons déplacés du complexe d'échange par le K^+ pouvant mobiliser davantage d'aluminium. Les coefficients de Spearman entre les quantités d'aluminium extrait par KCl et les valeurs des pHsol et pHKCl sont tous deux significatifs et du même ordre de grandeur (respectivement -0.819 et -0.830) indiquant un phénomène identique d'échange entre le proton et l'aluminium. Une différence peut être cependant notée entre les deux pH. Un test de comparaison de Mann-Whitney (non paramétrique) a été effectué entre le pH_{KCl} et le pH_{sol} (distribution non normales). Il apparait que la médiane du pH_{KCl} (4.23) est significativement ($T = 27696$, $p < 0.001$, $n = 191$) inférieure à celle du pH_{sol} (4.48). Il est donc possible qu'une part de l'aluminium extrait par KCl ne soit pas qu'en position échangeable mais plus fortement liée (peut être initialement complexé à la matière organique).

Résultats des extractions sélectives

Les échantillons de sol ont été soumis à une série d'extractions sélectives. Le protocole suivi pour l'extraction au chlorure de cuivre ($CuCl_2$) est basé sur celui de Juo et Kamprath (1979), depuis utilisé par de nombreux auteurs (Soon, 1993; Berggren and Mulder, 1995; Alvarez et al., 2002; Drabek et al., 2003). Cependant, la concentration de l'extractant utilisée ici est de 0.1N au lieu de 1N habituellement, comme cela a été recommandé dans l'article original de mise au point de la méthode. L'utilisation d'une plus faible concentration vise à éviter la mise en solution d'aluminium par la dissolution des hydroxydes d'Al, en particulier des cales hydroxy-alumineuses des argiles (Juo and Kamprath, 1979). Ce type d'hydroxydes d'Al étant fréquemment présent dans les sols acides, la précaution a été prise d'emblée de limiter la force de l'extractant. Le rapport solide/solution utilisé pour les extractions au $CuCl_2$ est par contre fidèle au protocole de référence ; 1/10 (5g / 50 ml de solution). L'extraction à l'oxalate a été faite classiquement réalisée selon la méthode de Tamm (1922). L'extraction au tricitrate a été faite selon la méthode de Tamura (1958) et l'extraction au Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD) a été effectuée selon le protocole publié par Mehra et Jackson (Mehra and Jackson, 1960). Les concentrations en Al, Fe et Si amorphes sont données par les valeurs obtenues à l'extraction oxalate auxquelles on soustrait les valeurs obtenues par l'extraction au $CuCl_2$. Les concentrations en oxydes de fer cristallisés sont données par la soustraction entre les valeurs obtenues par extraction au CBD et l'extraction à l'oxalate (Jeanroy, 1983). Les concentrations en aluminium intercalé dans les feuillets argileux sont obtenues par soustraction des valeurs obtenues par l'extraction à l'oxalate des valeurs en « Al_{tamura} » (extraction au tricitrate).

Tests sur la phase organique

On remarque tout d'abord que les concentrations en phases amorphes et cristallines calculées par différence sont toutes significativement corrélées ($p < 0.05$) avec le taux de matière organique (Tableau VII-1). L'importance des phénomènes d'adsorption du carbone organique évoqués pour les solutions (*cf.* chapitre IV) est corroborée par le coefficient de

Spearman entre les phases amorphes, les oxydes de fer et la matière organique. La relation entre ces phases (amorphes et cristallisées) et la matière organique est en effet caractéristique de phénomènes d'adsorption des matières organiques sur la phase solide (Kaiser et al., 1996; Wiseman and Püttmann, 2005).

Tableau VII-1 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les phases amorphes et la matière organique du sol. Calculs réalisés sur l'ensemble des échantillons (0-15 et 15-30 cm)

	Fe amorphe	Si amorphe	Al amorphe	Fe crist
Matière organique	0.471	0.276	-0.679	-0.482

On peut constater une différence dans le signe des coefficients traduisant une différence de comportement vis-à-vis de la matière organique. Les concentrations en matière organique du sol auraient tendance à augmenter en présence de gels amorphes de fer et de silice, mais par contre elles auraient tendance à décroître en présence d'aluminium amorphe et de fer cristallisé. Le comportement des hydroxydes d'Al amorphes semble contradictoire à ce qu'on observé Wiseman et Püttmann (2005) sur différents types de sol (dont deux sols bruns et un alocrisol), en effet ceux-ci on obtenu un fort coefficient de corrélation positif entre l'aluminium extrait par oxalate et le carbone organique du sol. En reproduisant le test avec les valeurs des extractions à l'oxalate (sans soustraction) on obtient des coefficients similaires.

En associant par régression linéaire multiple les différents amorphes et le fer cristallisé pour expliquer la teneur totale en matière organique on obtient une relation très significative ($F = 116$, $p < 0.001$) avec un coefficient de détermination de 0.71 ($n = 191$).

Matière organique = $56.467 + 0.188 * Fe_{am}. + 1.930 * Si_{am}. - 0.255 * Al_{am}. - 0.00928 * Fe_{crist}$

Avec la matière organique en g/kg et les phases solides en mg/100g.

Cependant en observant les coefficients standardisés (respectivement 0.309, 0.244, -0.691 et -0.0434) de la relation et les probabilités associées on remarque que les oxydes de fer semblent n'avoir aucune influence significative ($p = 0.356$ alors que les autres facteurs affichent une probabilité inférieure à 0.001). Ce résultat semble en contradiction avec certains résultats publiés (Eusterhues et al., 2005) mais en accord avec d'autres (Kleber et al., 2005; Mikutta et al., 2005) pour lesquels les quantités de carbone organique du sol ne dépendent ni

de la quantité de fer extractable, ni de la teneur en fraction argileuse, ni même de la surface spécifique (pourtant élevée) des argiles.

Le retrait des oxydes de fer améliore le modèle avec un F de 155 ($p < 0.001$) mais le coefficient de détermination reste identique.

Matière organique = 48.818 + 0.198 * Fe_{am}. + 1.944 * Si_{am}- 0.261 * Al_{am}

Les coefficients studentisés soulignent l'influence forte de la phase amorphe aluminique dans le modèle (respectivement 0.324, 0.246 et -0.708).

On peut remarquer que le coefficient des amorphes d'Al est encore négatif et maintient cette différence de comportement vis-à-vis de la littérature.

L'élimination des oxydes de fer du modèle peut s'expliquer par une surface spécifique plus faible de cette phase vis-à-vis des phases amorphes. Les conclusions du chapitre IV concernant un effet des oxydes de fer sur l'adsorption doivent alors être pondérées d'autant plus que la matière organique adsorbée à la surface des oxydes semble plus sensible à la biodégradation (Kaiser and Guggenberger, 2006). Des deux mécanismes proposés pour la protection de la matière organique du sol (et donc sa stabilisation) la sorption dans les « micropores » (ou ce que je qualifierais ici plutôt de « nanopores » car < 2nm) semble être le mécanisme le plus efficace de préservation vis-à-vis de l'adsorption à la surface des oxydes. La sorption ayant pour effet d'augmenter le nombre de complexes par molécule (Kaiser and Guggenberger, 2006). On peut alors supposer que les phases amorphes fournissent un « réseau » plus ou moins lâche permettant la préservation.

Tests sur la phase aluminique

L'occurrence de phases amorphes alumino-silicates de type allophanes a été testée au moyen du ratio (Al_{ox}-Al_{pyro})/Si_{ox}. Ce rapport permet d'estimer si une quantité significative d'imogolite est présente. Dans ce cas, la valeur du rapport est autour de 2 (Dixon and Weed, 1977). Dans notre cas, on a remplacé dans le calcul le pyrophosphate par le chlorure de cuivre. La valeur obtenue est très forte (de l'ordre de 30 en moyenne). Même si l'extractant

n’est pas le même, on peut supposer que la phase amorphe tient essentiellement à la présence d’un gel alumineux. La quasi absence de la silice montre qu’aucune phase secondaire alumino-silicatée secondaire type n’existe dans les sols étudiés comme le suggéraient les diagrammes de stabilité logSi vs. Al^{3+} + 3 pH dans le chapitre VI.

Le report des valeurs des différents échantillons en fonction de leur profondeur sur des graphiques montre qu’apparemment l’aluminium amorphe n’est pas corrélé à la silice « amorphe » sur le premier horizon (Figure VII-10.). Ceci est probablement dû à un plus fort contrôle de la mobilité de l’aluminium par la matière organique (effet inhibiteur) dans cet horizon ainsi qu’aux faibles valeurs de silice disponible (valeurs absolues très faibles comparé aux valeurs publiées (Gustafsson et al., 1999). Un effet perturbateur des substances humiques sur la formation de l’imogolite a d’ailleurs été reporté dans la littérature (Inoue and Huang, 1990).On observe cependant dans le deuxième horizon une bonne corrélation entre ces deux éléments (Figure VII-11.). La valeur très forte de la pente pourrait être un indice de présence d’un gel aluminique (très peu de Si), cependant la valeur absolue de cette pente ne peut être rapprochée de données publiées (e.g. Gustafsson et al., 1999), celles-ci étant calculées avec l’aluminium extrait par pyrophosphate. On constate dans les solutions une diminution des concentrations en carbone hydrophobe avec la profondeur. Cette corrélation pouvant être le marqueur d’une diminution d’un effet inhibiteur.

L’essence semble avoir un effet sur le ratio $(Al_{ox} - Al_{CuCl2}) / Si_{ox}$ ($F = 3.4$, $p = 0.034$) mais moins important que la profondeur ($F = 65.24$, $p < 0.001$) et l’interaction ($F = 8.19$, $p < 0.001$). Par comparaison multiple des moyennes (test SNK) on note que dans le premier horizon les valeurs les plus faibles sont enregistrées pour le hêtre cependant l’absence de relation observée précédemment (cf. Figure VII-10) incite à ne pas prendre cette différence en considération. Dans le deuxième horizon, pour lequel une relation se dessine, aucun effet de l’essence n’est observé.

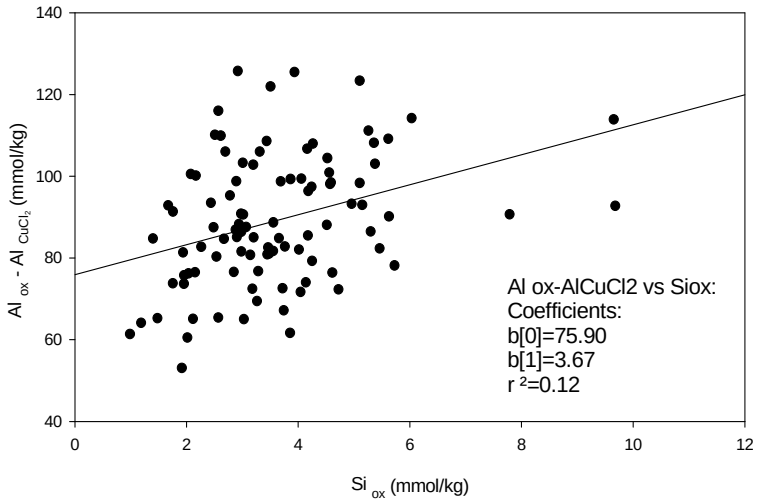


Figure VII-10 : Relation entre l'aluminium et la silice amorphe sur 0-15cm.

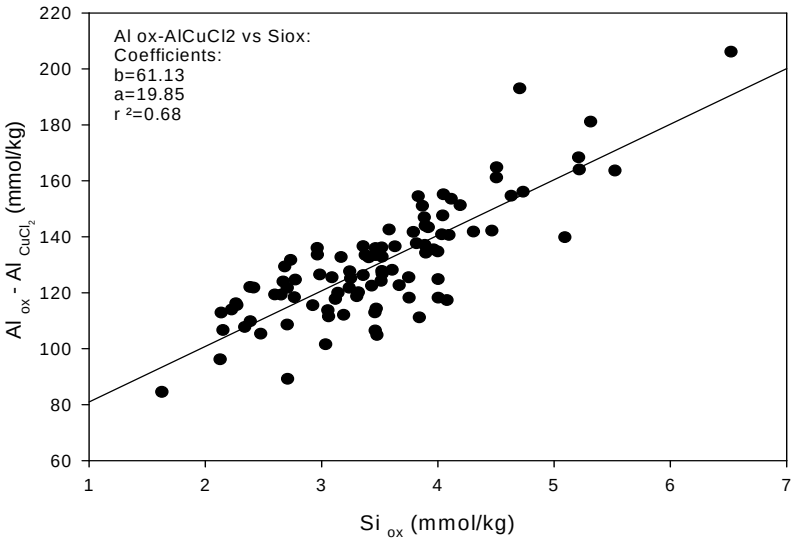


Figure VI-11 : Relation entre l'aluminium et la silice amorphe sur 15-30cm.

Comme on peut le constater à partir de la Figure VII-12, la spéciation de l'aluminium dépend du pH du sol, qui correspond au pH à l'équilibre entre une masse de sol connue et un certain volume d'eau ultra pure (habituellement 5g pour 25 mL d'eau). Les différentes formes d'aluminium y ont été reportées. L'aluminium échangeable ($Al_{éch}$) est extrait par KCl, l'aluminium organique (Al_{org}) représente l'aluminium net obtenu par extraction au chlorure de cuivre (i.e. $Al_{org} = Al_{CuCl2} - Al_{éch}$), l'aluminium amorphe représente les valeurs nettes obtenues par l'extraction à l'oxalate (i.e. $Al_{amorphe} = Al_{oxalate} - Al_{CuCl2}$), l'aluminium « hydroxyle » représente les valeurs nettes obtenues par l'extraction au tricitrate (Al hydroxyle = Al tricitrate – Al oxalate). Le terme « Al hydroxyle » désigne les cales hydroxy-alumineuses situées en interfeuillet des argiles.

On remarque que les différentes formes de l'aluminium évoluent en fonction du pH du sol avec des tendances parfois opposées. Deux groupes se distinguent :

(i) les formes liées à l'organique ($Al_{éch}$ et Al_{org}), dont l'abondance diminue avec l'augmentation de pH du sol ;

(ii) les formes inorganiques de l'Al du sol (Al amorphe et Al hydroxyle), qui deviennent plus abondantes quand le pH du sol augmente.

Nous avons vu plus haut que la matière organique contrôle l'acidité d'échange, elle devrait donc contrôler aussi l'aluminium échangeable, or on remarque, qui plus est, que l'aluminium échangeable évolue de la même manière que l'aluminium organique. On peut ainsi placer les deux formes dans un groupe « lié à l'organique ». On peut aussi extrapoler cette influence de la phase organique aux autres éléments du complexe d'échange. En effet, on observe une forte relation de proportionnalité entre la concentration dans le complexe d'échange et la teneur en matière organique du sol (Tableau VII-2).

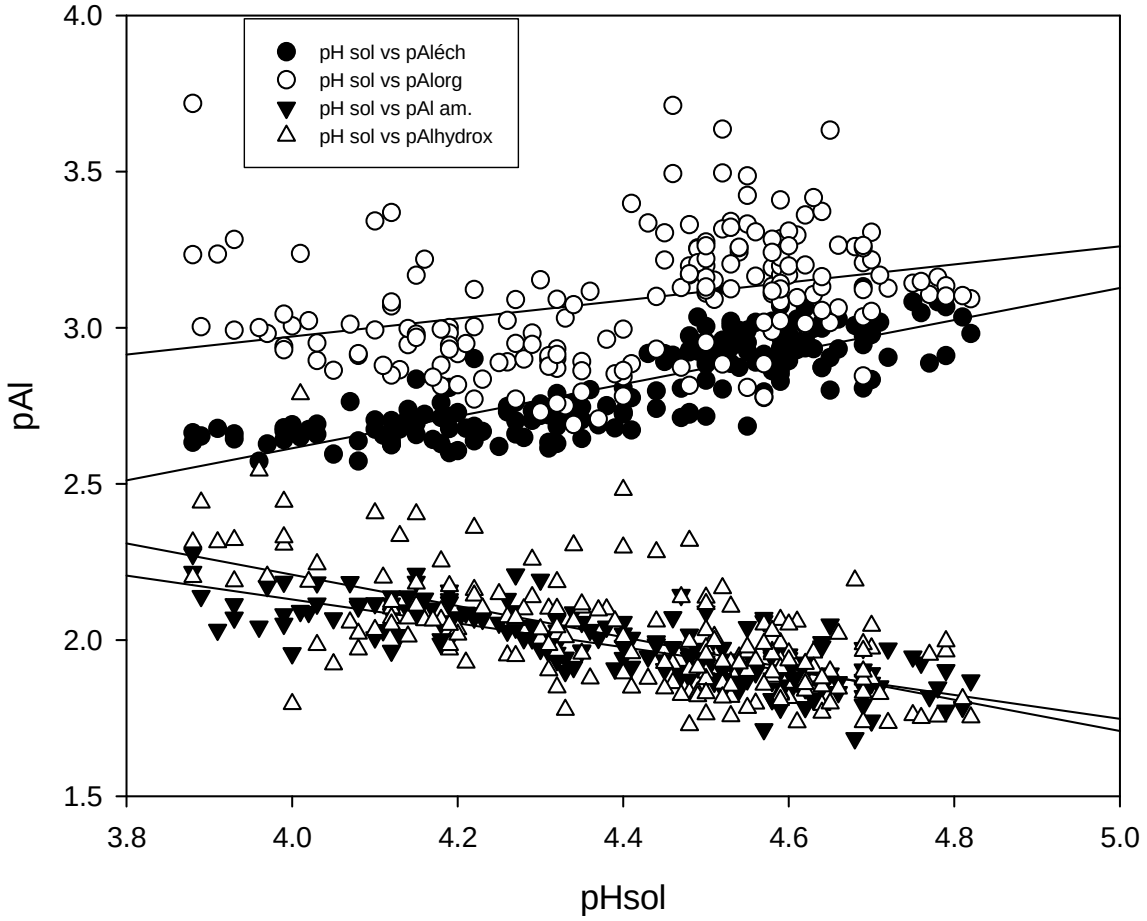
Tableau VII-2 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations en éléments échangeables et la matière organique du sol. Calculs réalisés sur l'ensemble des échantillons (0-15 et 15-30 cm).

	Fe_{ech}	Mg_{ech}	Ca_{ech}	Al_{ech}	K_{ech}
Matière organique	0.850	0.899	0.742	0.852	0.783

Les deux groupes observés sont aussi différents en concentration. Les phases Al amorphe et Al hydroxyle sont présents à des niveaux de concentration beaucoup plus élevés, et les abondances des deux types d'hydroxydes d'aluminium sont équivalentes. De la même manière, on peut constater que les compartiments échangeable et organique sont assez proches.

Il est intéressant de remarquer qu'en distinguant les différentes profondeurs parmi les données on peut constater une inversion de tendance pour l'Al_{org} vis-à-vis du pH du sol (Figure VII-13.). La pente de la relation pAl_{org} vs. pH_{sol} devient négative, indiquant donc une augmentation des formes organiques de l'aluminium dans le sol avec son pH. Les coefficients de corrélation ne sont cependant pas très élevés, mais ils sont significatifs (pour un risque α = 0.01) avec $R^2 = 0.21$ et $R^2 = 0.12$ (respectivement à 0-15 et 15-30 cm de profondeur).

Un effet de la profondeur existe aussi pour les autres formes de l'aluminium du sol. On observe une diminution des concentrations en $Al_{éch}$ avec la profondeur. L'Al amorphe et hydroxyle augmentent. Cependant, contrairement à l'Al_{org} la distinction des différents horizons ne bouleverse pas les tendances observées en fonction du pH.



régression pAléch:
Coefficients:
b=0.56
a=0.51
r ²=0.67

régression pAlorg:
Coefficients:
b=1.81
a=0.29
r ²=0.11

régression pAl am.:
Coefficients:
b=3.66
a=-0.38
r ²=0.62

régression pAlhydrox:
Coefficients:
b=4.21
b[1]=-0.50
r ²=0.42

Figure VII-12 : Relation entre le pH du sol et les formes de l'aluminium

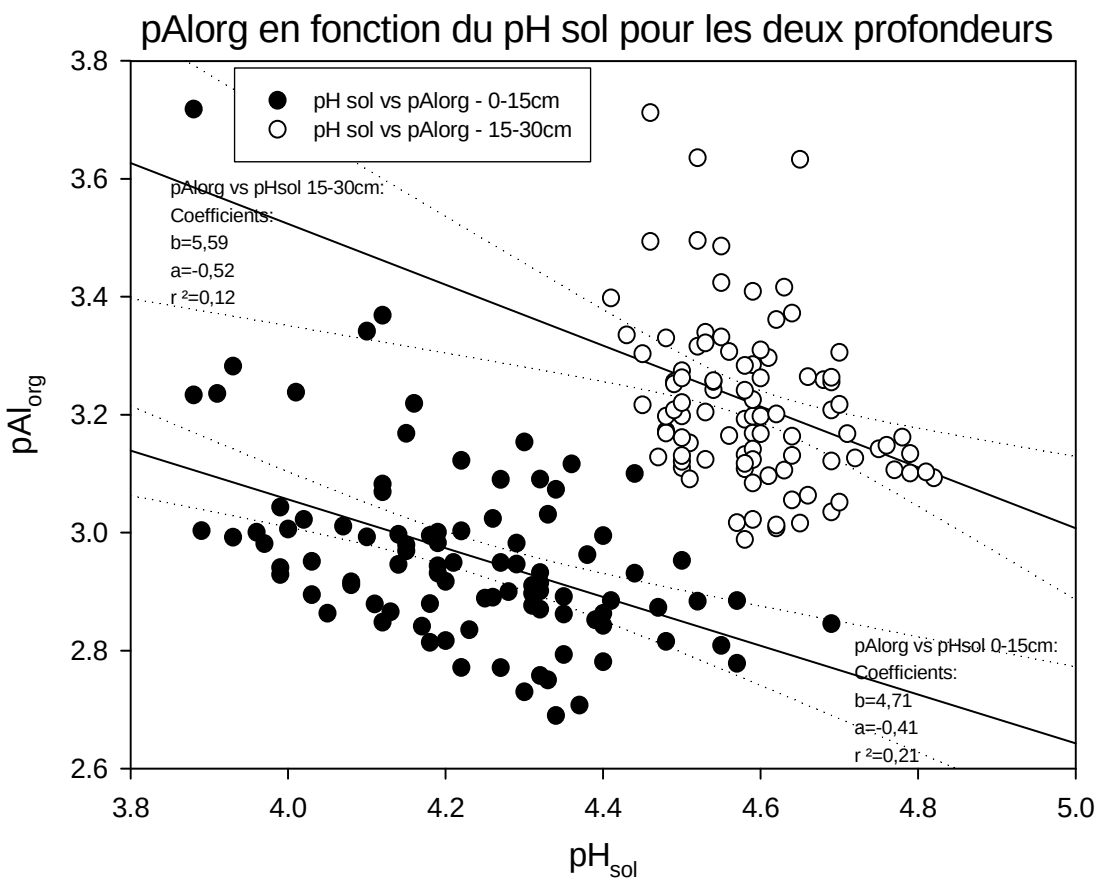


Figure VII-13 : Relation entre pAlorg et pHsol à 0-15 et 15-30 cm de profondeur.

Pour ce qui est des différences liées à l'essence dans les teneurs en diverses formes de l'aluminium, les effets les sont plutôt tenus devant l'influence de la profondeur. Le cas de l'aluminium échangeable a été évoqué dans la première partie.

Pour l'aluminium organique on note la présence d'un fort effet du facteur profondeur ($F = 191$, $p < 0.001$) devant la profondeur ($F = 8$, $p < 0.001$) sans interaction significative. Par comparaison multiple des moyennes on remarque que dans le premier horizon les teneurs les plus faibles sont observées sous hêtre. Aucune différence entre essence n'est significative dans le deuxième horizon.

Pour les amorphes d'aluminium (Alam) on note toujours un effet très fort du facteur profondeur ($F = 311$, $p < 0.001$) devant l'essence ($F = 14$, $p < 0.001$) et l'interaction entre les deux facteurs ($F = 15$, $p < 0.001$). La comparaison multiple des moyennes montre dans le premier horizon un gradient Douglas > TSF > Hêtre avec seuls les deux extrêmes

significativement différents entre eux. Dans le deuxième horizon, les concentrations sont plus élevées dans la forêt native vis-à-vis des plantations.

Pour l'aluminium « hydroxyle », on note que seul un effet de la profondeur est significatif ($F = 142$, $p < 0.001$).

Les comportements des deux groupes observés précédemment se retrouvent dans les Figures VII-14 et VII-15 dans lesquelles l'évolution en fonction du pH_{sol} trouve logiquement son écho avec la profondeur avec des proportions et des concentrations supérieures dans le deuxième horizon pour le groupe inorganique et inversement pour le groupe organique. L'adjectif « réactif » accolé à l'aluminium dans les deux figures suivantes est utilisé pour désigner l'aluminium ayant réagit avec les extractants utilisés).

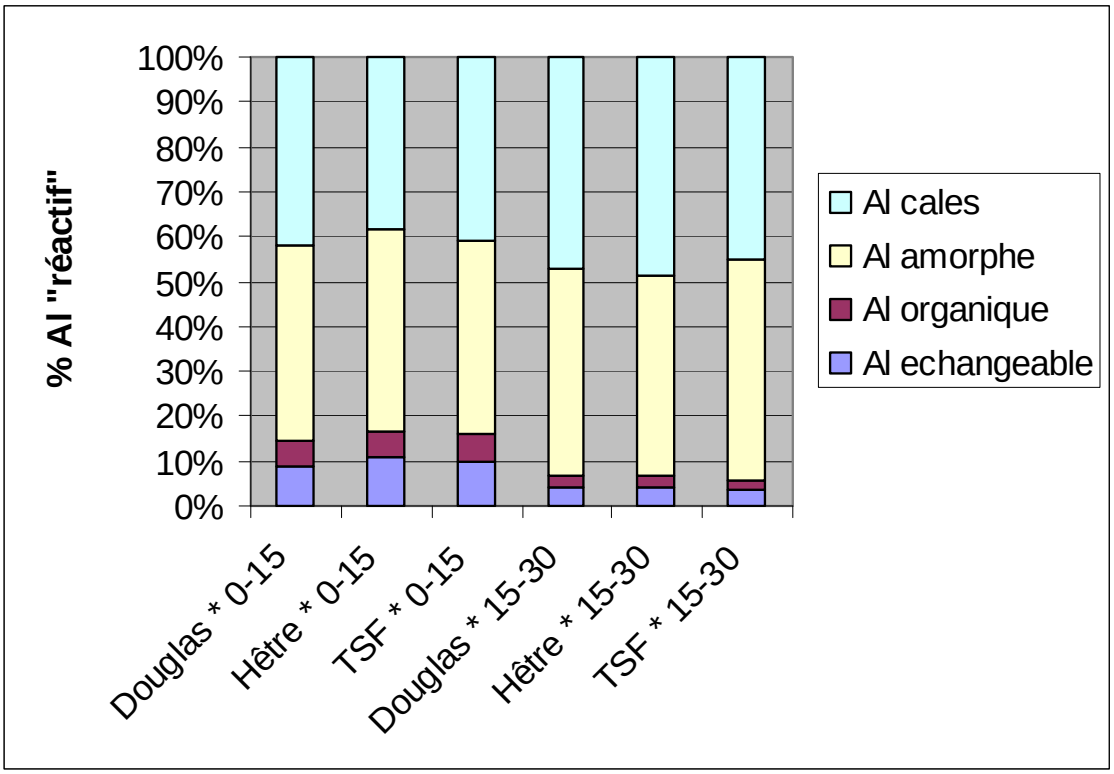


Figure VII-14 : Comparaison des proportions des différentes formes solides de l'aluminium pour chaque essence et profondeur.

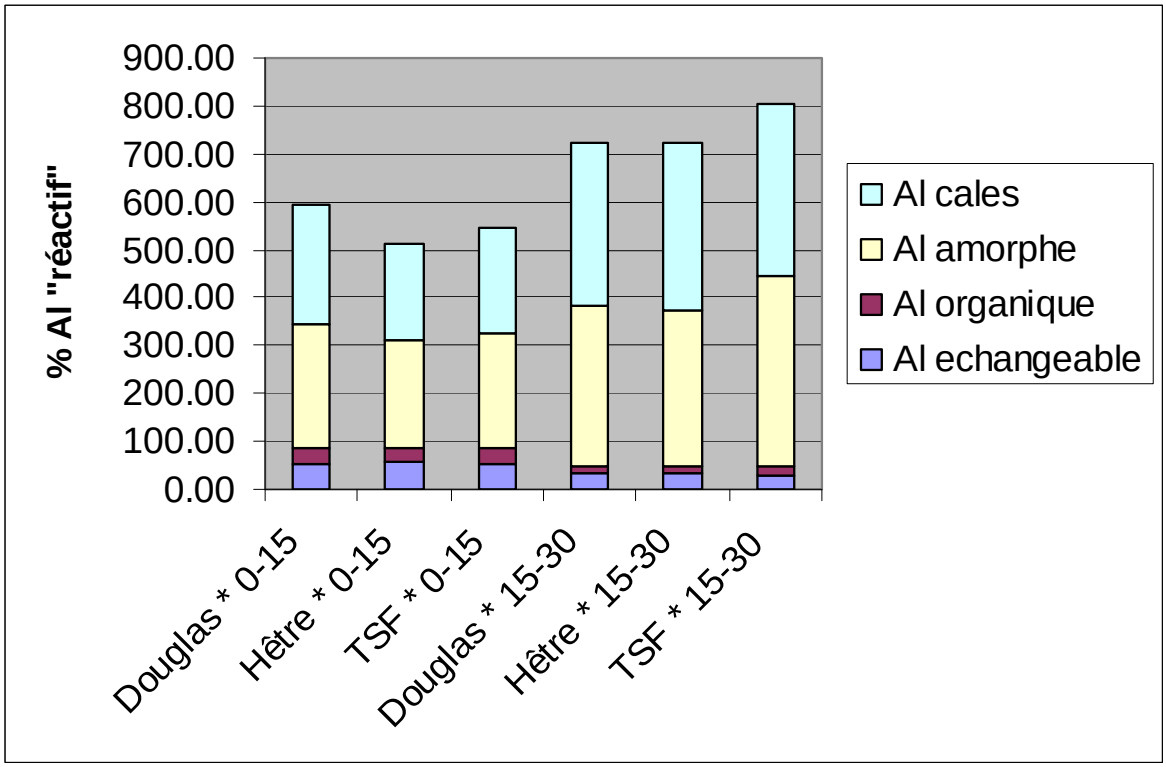


Figure VII-15 : Comparaison des valeurs des différentes formes solides de l'aluminium pour chaque essence et profondeur (les valeurs sont en mg/100g).

Approche de la réactivité de la matière organique du sol par modélisation

A l'image de ce qui a été fait pour la spéciation organo-métallique dans les solutions de sol, le modèle WHAM peut nous aider à faire une estimation de la teneur en acides humiques, assimilés à la fraction de la matière organique formant des complexes avec les cations en particulier avec l'aluminium (le plus abondant). La matière organique du sol est cette fois assimilée à l'acide humique type du modèle WHAM, conformément à ce qui est généralement fait dans la littérature pour la matière organique du sol (e.g. Dudal and Gérard, 2004). La concentration optimisée pourra être utilisée comme mesure des propriétés complexantes de la matière organique du sol, dont les variations en fonction de l'essence et de la profondeur pourront être étudiées dans un second temps.

Les simulations ont été réalisées par Marie Baton lors de son stage de DEA Sciences Agronomiques (Baton, 2004). Le seul échangeur considéré dans ces calculs est la matière

organique du sol (assimilée à l'acide humique par défaut du modèle), responsable de l'essentiel des quantités de cations extraites à l'aide du $CuCl_2$ et du KCl. Lors du calcul, on commence par chercher, pour chaque échantillon de sol, quelle teneur en acides humiques permet de calculer l'adsorption de 95% de l'Alorg mesuré. On ne rentre ici que la matière organique comme matériau contrôlant les cations extraits par chlorure de cuivre et par KCl car la CEC est essentiellement expliquée par la teneur en matière organique (faible impact des teneurs en fraction argileuse). On laisse en fait une marge de différence de 5% à la part des argiles et aux imprécisions de mesure.

Les entrées du modèle sont le pH du sol (celui mesuré dans des extraits à l'eau), les concentrations dosées des principaux cations devant être complexés par la matière organique, et une teneur d'acide humique type basée issue de la mesure du C organique. Le modèle WHAM peut alors calculer quelle proportion de chaque cation est liée aux acides humiques. Lors du calcul, on commence par chercher, pour chaque échantillon de sol, quelle teneur en acide humique permet de calculer 95% de l'Alorg mesuré.

Pour ce qui est des ions dont les concentrations mesurées sont utilisées pour calibrer le modèle, on a choisi les concentrations mesurées en aluminium, fer et magnésium extraits par $CuCl_2$ et celle en potassium extraites au moyen de NH_4Cl. Le potassium ainsi mesuré représente normalement la fraction échangeable de cet ion mais, étant donné qu'il est monovalent et bien moins abondant que l'aluminium, on prend le risque d'estimer que le $K_{éch}$ peut être assimilé au potassium extractible au $CuCl_2$. On a vu d'ailleurs qu'il y avait une corrélation significative entre le potassium échangeable et la teneur en MO). En ce qui concerne le calcium, il aurait théoriquement fallu choisir le Ca extrait par $CuCl_2$ comme variable, mais nous lui avons finalement préféré le calcium extrait par KCl ($Ca_{éch}$). En effet, en cherchant les covariables explicatives de l'effet essence pour Al_{org}, Fe_{org}, Mg_{org} et Ca_{org}, on a trouvé pour les trois premiers une influence significative de la matière organique, mais ça n'était pas le cas pour le Ca_{org}, ce qui semblait suspect. En revanche, en prenant $Ca_{éch}$, on a obtenu une significativité satisfaisante de la matière organique comme covariable explicative. De plus, les concentrations en Ca_{org} étant très faibles la différence entre les deux formes du calcium est minime ce qui permet de supposer que l'erreur introduite devrait être minime.

Après avoir obtenu pour chaque échantillon une estimation satisfaisante de la teneur en matière organique complexante (sur la base de 95% de Al_{org} mesuré), on peut calculer des indicateurs de fonctionnement organo-minéral du sol comme le rapport matière organique

complexante et la matière organique totale (Figure VII-16). Ensuite, les effets de l'essence sur ces nouvelles variables peuvent être testés. L'analyse de variance montre qu'un effet significatif de l'essence est présent ($F = 41$, $p < 0.001$). Il est un peu moins intense que celui de la profondeur ($F = 95$, $p < 0.001$). De plus, on note la présence d'une faible mais significative interaction entre ces deux facteurs ($F = 4.7$, $p = 0.01$). La comparaison multiple des moyennes ne confirme cependant pas la présence d'une interaction significative; le même effet de l'essence est observé à 0-15 et 15-30 cm de profondeur, à savoir une plus grande réactivité de la MO du sol sous les plantations de hêtre et de Douglas comparé à la forêt native. Cette apparente contradiction n'a été levée ni par un changement de type de test ni par transformation de la variable et demeure inexpliquée.

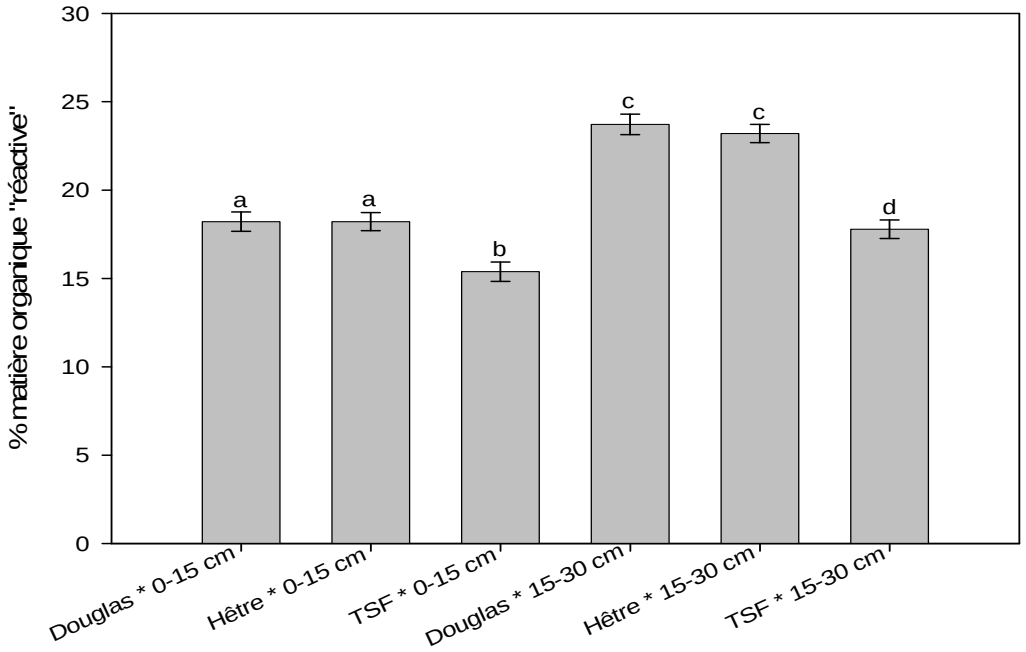


Figure VII-16: Comparaison entre essences du pourcentage de matière organique complexante (teneur calculée par WHAM) par rapport à la matière organique totale, pour les deux profondeurs. La partie supérieure de la barre d'erreur correspond à une fois l'erreur standard sur les moyennes. Les lettres correspondent aux groupes significativement différents.

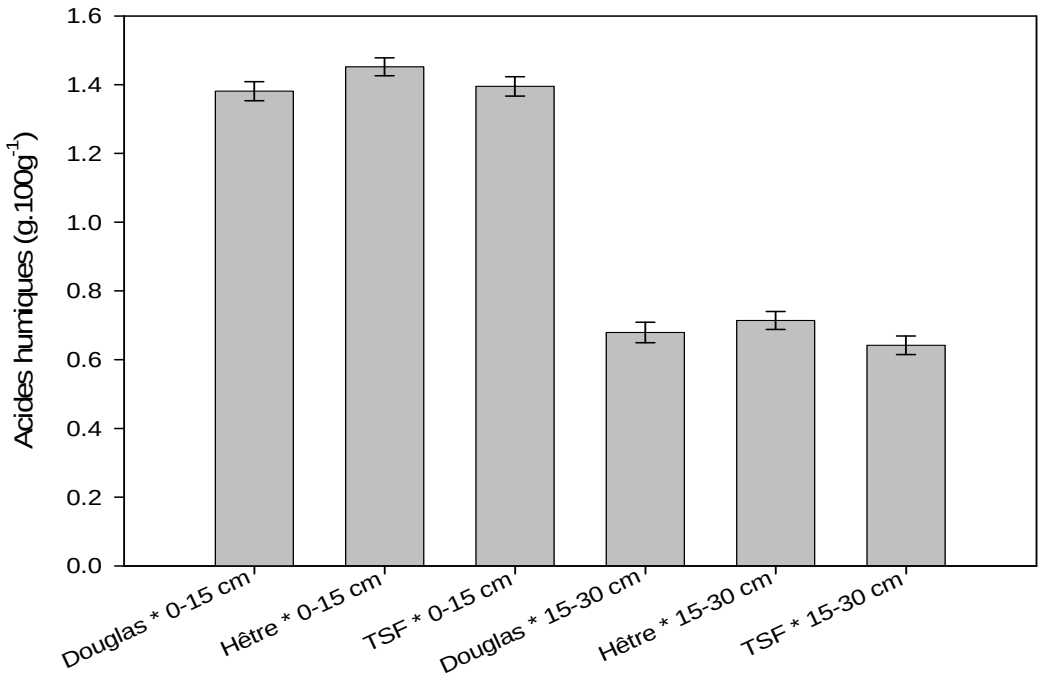


Figure VII-17 : Comparaison entre essences des teneurs en acides humiques calculées par WHAM, pour les deux profondeurs. La partie supérieure de la barre d'erreur correspond à une fois l'erreur standard sur les moyennes.

Nous avons vu précédemment que les teneurs en matières organiques étaient significativement plus importantes sous TSF que sous Douglas ou Hêtre, or on observe ici que la matière organique semble relativement plus pauvre en molécules complexantes sous ce peuplement de référence.

On peut alors se demander ce qu'il en est finalement des concentrations en matière organique complexante dans les sols. D'après les estimations faites à l'aide du modèle WHAM, on obtient les valeurs moyennes reportées dans la figure VII-17. Les moyennes pour chaque peuplement des teneurs calculées en acides humiques sont très proches. Les tests ANOVA indiquent cependant un faible effet essence ($F = 3.3$, $p = 0.04$), non confirmé par les tests de comparaisons multiples. On note juste la présence d'une forte diminution des teneurs avec la profondeur ($F = 1053$, $p < 0.001$). L'interaction entre les deux facteurs est non significative.

Pour conclure sur ces calculs, il faut dire que les teneurs en acides humiques ainsi calculées sont à prendre avec précaution, car d'autres paramètres du modèle devraient être également ajustés comme par exemple la densité de sites carboxyliques que l'on pourrait

obtenir par titration, ce qui modifierait le pourcentage de matière organique liante. Cependant, il est peu probable que cela affectera les conclusions précédentes, car il s'agit d'un problème quantitatif et non d'un problème qualitatif.

On peut se demander si il existe un lien entre l'estimation des teneurs en substances humiques en phase solide et leur pendant en phase dissoute (sous forme de carbone hydrophobe) estimés comme acides fulviques au moyen de la spectrométrie UV (cf. chapitre IV). La figure VII-18 montre une relation nette entre ces deux formes de substances humiques. La forme de cette relation ressemble à une courbe d'adsorption/désorption typique (Sparks, 1995), évoquant ainsi des relations d'adsorption/désorption des substances humiques entre les phases solides et liquides. Cette relation permet de répondre à l'interrogation concernant l'origine du DOC des solutions issues de centrifugation (solutions capillaires fortement liées) évoquée dans le chapitre IV, origine qui serait bien liée aux échanges solide/solution dans ces eaux à fort temps de résidence.

La linéarisation de la relation par application de fonction log a permis de tester l'occurrence ou non d'un effet de l'essence sur la pente de la relation (log). Les résultats montrent qu'aucune différence liée à l'essence n'est distinguable à ce niveau.

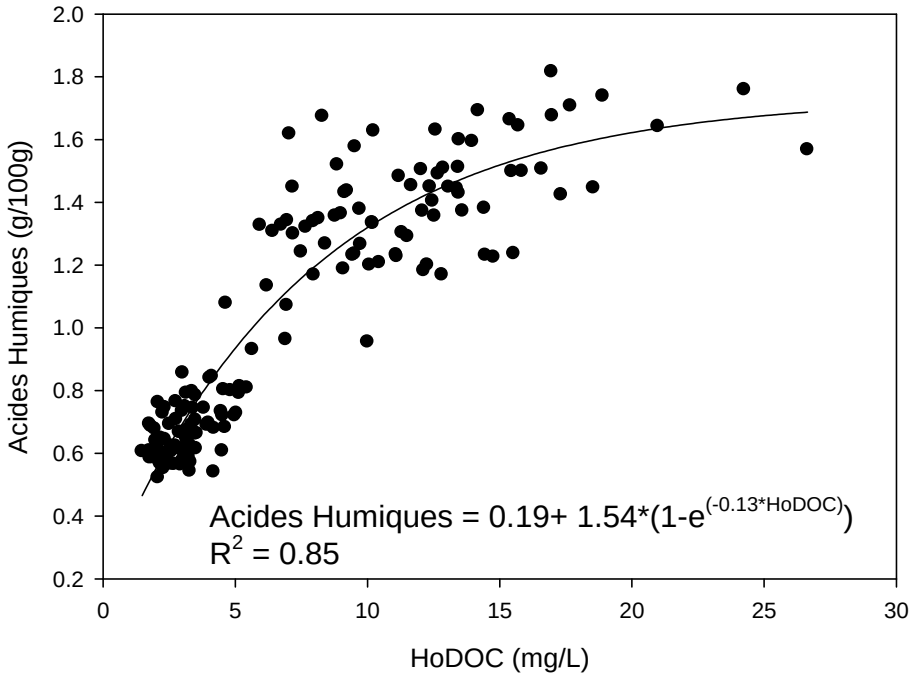


Figure VII-18 : Relation entre les substances humiques (acides humiques) modélisés par WHAM et les acides fulviques (HoDOC) estimés par spectrométrie UV (cf. chap IV).

Conclusions

De légères différences selon l'essence ont été notées en ce qui concerne la granulométrie (fraction argileuse) attribuable à la seule variabilité spatiale inter-blocs. Un effet marqué de l'essence est par contre observé sur la teneur en matière organique du sol, sur les concentrations en azote total, ainsi que sur la qualité de cette matière organique estimée par son rapport C/N. Pour toutes ces variables de la phase solide, des valeurs plus élevées ont été obtenues sous la forêt native.

Il a également été montré que les variations de teneur en matière organique expliquent une très grande part de celles de la CEC. En conséquence, on serait en droit de s'attendre à une valeur plus forte de la CEC sous la forêt native. Ce n'est cependant pas le cas, car la CEC est plus importante dans la plantation de hêtre. Les cations adsorbés par le sol (essentiellement sa MO) sont essentiellement H^+ et Al^{3+}. L'acidité d'échange permet de distinguer le hêtre avec des valeurs supérieures aux deux autres essences. Les cations alcalins et alcalino-terreux ne représentent qu'une faible proportion des cations adsorbés au complexe d'échange (S/T faible) et la nature des essences n'a pas d'influence. On note des différences ténues entre essences pour le proton et l'aluminium échangeable.

L'utilisation de l'extraction au chlorure de cuivre ($CuCl_2$) combinée à la modélisation de la spéciation des cations adsorbés réalisée avec le modèle WHAM a permis d'estimer le pourcentage de matière organique du sol complexant effectivement les métaux. Il en ressort que même si des différences apparaissent en fonction de l'essence, les effets de quantité de matière organique nivellent ces variations. En d'autres termes, la matière organique est plus abondante sous la forêt native, mais sa capacité de complexation est proportionnellement plus faible que sous Douglas et hêtre, où la matière organique est relativement moins abondante. De plus, ces résultats ont permis de répondre à une des interrogations du chapitre IV concernant l'origine de la signature UV du DOC des solutions capillaires fortement liées. Cette origine serait liée aux phénomènes d'adsorption/désorption entre les substances humiques en phase solide (estimés en acides humiques types) et en phase liquide (estimés en acides fulviques types)

Les extractions sélectives, réalisées sur la fraction fine du sol afin d'étudier les phases minérales secondaires, ont montré l'occurrence de phénomènes d'adsorption de la matière organique sur les phases amorphes du sol. Ces extractions ont permis de montrer aussi une relation apparente entre les composés amorphes de l'aluminium et ceux de silice dans le deuxième horizon. Dans cet Alocrisol, la chimie des phases amorphes montre une composition essentiellement alumineuse et les phases de type imogolite sont absentes. L'essence influe sur le pH du sol (lui-même dépendant de la quantité de matière organique étant donné que la qualité semble similaire). Le pH a de fortes répercussions sur les quantités des différentes formes de l'aluminium dans le sol. Les formes les plus labiles (Al échangeable, Al adsorbé par la matière organique) diminuent avec l'augmentation du pH tandis que les formes plus stables, les hydroxydes d'Al amorphes et sous forme de cales dans les feuillets de argiles TOT sont plus abondantes au fur et à mesure que le pH du sol augmente.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions générales

Les principaux facteurs contrôlant le fonctionnement des sols sont le climat, la roche mère, la biologie et le temps. A l'échelle d'un dispositif expérimental local (parcelle forestière), les trois premiers facteurs peuvent être considérés comme invariants. Un impact des plantes, ici d'arbres (hêtre et Douglas), sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol brun acide a pu dans ces conditions être mis en évidence au cours de mon travail sur le site expérimental de Breuil (Nièvre). L'étude d'un système naturel n'est jamais simple et les méthodes employées ont chacune leurs avantages et inconvénients. Il est ainsi souvent reproché aux études sur le terrain les difficultés de contrôler les facteurs impliqués dans le fonctionnement des sols dont le rôle relatif varie de plus régulièrement, en particulier en raison de la variabilité naturelle du climat. Les études en milieu très contrôlé, au laboratoire, souffrent *a contrario* de la transposition des résultats vis-à-vis de la réalité du terrain (problème d'échelle, de temps, de conditionnement/préparation des échantillons etc.).

Le dispositif de Breuil est situé sur un sol étant assez homogène entre les placettes. A cette relativement faible variabilité spatiale est associé un effet très prononcé de la profondeur du sol sur la composition chimique des solutions de sol, avec en particulier le passage d'un système contrôlé par l'organique à un système plus minéral dans lequel l'influence de l'essence va en s'amenuisant.

Les **solutions de sol** se sont avérées être de bons indicateurs de l'état et des modifications du fonctionnement actuel des écosystèmes. L'analyse multivariée des données m'a permit d'observer :

1) que la composition chimique des différents types de solution (litière, capillaires faiblement et fortement liées) est globalement contrôlée par les mêmes processus

dans les parcelles de forêt native, de Douglas et de hêtre. **En revanche, les processus varient en intensité selon l'essence**.

2) La nature (et l'intensité, dans une moindre mesure) des processus identifiés changent avec la profondeur (*i.e.* litière vs. solution de sol) et le temps de résidence des solutions de sol (*i.e.* capillaires faiblement liées, contenues dans les macropores *vs.* fortement liées, contenues dans les micropores). Plus précisément, il apparaît que :

   - la composition chimique des solutions collectées sous la litière semble principalement contrôlée par la minéralisation de la matière organique (pour NO_3, cations basiques), la complexation organo-métallique et le transfert de colloïdes organo-minéraux (pour Al, Fe, DOC, Si), et enfin par les apports atmosphériques (pour Na, Cl, SO_4).

   - La composition chimique des solutions capillaires faiblement liées est en grande partie la résultante des processus opérant dans la litière. Les effets des processus de la litière se font sentir dans ce type de solution de sol, car elles circulent relativement rapidement dans les macropores du sol. Les nitrates échappent quelque peu à la règle, car ils sont également contrôlés (avec Al et le pH) par le processus d'acidification.

   - Concernant les solutions capillaires fortement liées, contenues dans les micropores, des processus contrôlant la chimie des autres types de solution, seuls les effets des apports atmosphériques semblent subsister. La composition chimique de ce type de solution capillaire apparaît par contre fortement affectée par les échanges protons-Al-cations (Ca, Mg, K), incluant probablement la néoformation d'hydroxydes d'Al, ainsi que par la complexation organo-métallique sans doute associée à l'altération des silicates primaires (en particulier le feldspath potassique) par acidolyse. Il en ressort que les effets des interactions entre la phase solide et la solution sont manifestement plus visibles que dans les solutions moins liées, celles-ci circulant plus rapidement dans le sol au travers des macropores. Ces résultats confirment l'utilisation des solutions extraites par centrifugation en tant qu'approximation de la solution « réactive » du sol.

3) L'analyse factorielle discriminante (AFD) m'a également permit d'observer la persistance jusqu'à 60 cm de profondeur d'un effet de marqué de l'essence sur la composition chimique des solutions capillaires faiblement liées. Un effet de l'essence subsiste également dans les solutions capillaires fortement liées collectées entre 15 et 30 cm de profondeur.

Des différences notables entre essences ont été observées au niveau des concentrations des solutés et de la spéciation aluminique :

➔ pour le Douglas, la litière est plus facilement biodégradable par rapport à celle du hêtre et du TSF. Cela est observable à l'œil nu, sur le terrain, simplement au regard de la faible épaisseur de l'humus. Cette observation est confirmée par la faible absorbance spécifique des solutions collectées sous la litière de cette plantation, indiquant une faible aromaticité du DOC et donc une faible proportion relative de substances humiques au profit donc de la fraction hydrophile. La minéralisation plus rapide de la litière du Douglas se manifeste logiquement par des concentrations plus élevées en cations basiques (en particulier Ca, Mg, K) qui pourront ainsi être utilisés au moins pour partie par la végétation. Les communautés nitrifiantes semblent également plus actives dans la litière du Douglas, i.e. les concentrations en nitrates sont très élevées. Les concentrations (résiduelles) en NO_3 sont également maximales dans les solutions capillaires faiblement liées de cette plantation. Du fait du contrôle du pH des solutions de sol par la nitrification résiduelle, le pH est également très acide dans ce peuplement. Le prélèvement en nitrates par le Douglas semble donc relativement faible au regard de la production (litière) et des transferts (sol). Les risques de toxicité aluminique sont également accrus dans ce type de solutions capillaires, car la spéciation de l'aluminium indique de fortes proportions de formes toxiques (Al^{3+} en particulier) comparées aux formes complexées par le DOC. Dans les solutions capillaires fortement liées, contenues dans les micropores du sol, le pH est par contre moins acide que dans les parcelles de forêt native et de hêtre. Les concentrations en nitrates y sont logiquement plus faibles, et les risques de toxicité

aluminique diminuent dans ce type de solutions capillaires car les formes de l'aluminium organique augmentent.

➔ Concernant la plantation de hêtre, la litière est moins biodégradable que précédemment. Cet horizon est en effet clairement plus épais et les solutions qui en sont issues possèdent une absorbance spécifique plus élevée (aromaticité plus élevée du DOC ; i.e. plus forte proportion de substances humiques). Les concentrations en cations nutritifs et en nitrates sont logiquement plus faibles dans les solutions collectées sous la litière de cette plantation. Dans les solutions capillaires faiblement liées les nitrates résiduels sont également moins abondants (et le pH logiquement moins acide). Par contre, dans les solutions capillaires plus fortement liées, contrairement à ce qui a été observé pour le Douglas, les concentrations en nitrates résiduels augmentent (et le pH est logiquement plus acide). La spéciation de l'aluminium s'en ressent (i.e. plus de risques de toxicité dans ce type de solution).

➔ Le fonctionnement organo-minéral de la forêt native (hêtre dominant) est globalement très différent des deux plantations. Bien que l'épaisseur de la litière sous TSF soit similaire à celle de la plantation de hêtre, ce qui pourrait laisser entrevoir un comportement identique de ce compartiment, le pH des solutions collectées sous la litière est nettement plus acide et les nitrates sont quasi absents. Les concentrations en cations nutritifs sont également plus faibles (à l'exception de K) que sous hêtre. L'absorbance spécifique des solutions de litière est par contre similaire à celle mesurée dans la plantation de hêtre. Comparé à la plantation de Douglas, et à l'image de la plantation de hêtre, les faibles concentrations en nitrates mesurées dans les solutions de litière de la forêt native pourraient avoir deux origines :

(i) la production de NO_3 est très faible, car inhibée par la forte aromaticité du DOC (possibilité d'un effet allélopathique) ;

(ii) la consommation par la microfaune équivaut à la production. Les travaux de B. Zeller et collaborateurs montrent que la production des nitrates dans les premiers centimètres de l'horizon minéral du TSF est très limitée (Zeller et al., 2006), ce qui laisserait supposer qu'une faible production existe aussi dans les litières.

Après percolation de ces solutions dans le sol, le pH devient beaucoup moins acide que dans les plantations, pour les deux types de solutions capillaires. Plus particulièrement, dans les solutions capillaires fortement liées l'aluminium est peu abondant et se trouve principalement sous la forme de complexes organométalliques et, dans une moindre mesure, alumino-fluoré. L'importance particulière de la complexation de l'aluminium par l'organique devrait avoir pour origine un pH plus élevé ainsi qu'une aromaticité du DOC parfois plus importante.

Les données acquises sur la **phase solide** renseignent les effets cumulatifs en intégrant les modifications subies par le sol depuis les plantations de hêtres et de Douglas. Bien que des différences se dessinent dans la répartition granulométrique, celles-ci témoignent d'une variabilité spatiale commune. Ainsi les moyens de cette étude n'ont pas permis d'imputer directement à l'essence les variations observées sur la granulométrie. Des variations au niveau de la phase organique solide du sol ont observées. En particulier, il existe un stock de matière organique (carbone et azote) plus important dans les horizons étudiés (0-15 et 15-30 cm) du peuplement natif. Ceci pourrait traduire la résultante d'une dynamique de déstabilisation d'un stock initial de matière organique et son rééquilibrage progressif selon les nouvelles conditions du milieu sous les nouvelles plantations. Des différences dans la garniture ionique du complexe d'échange sont observées avec une acidité d'échange supérieure sous la plantation de hêtre. Les tests sur l'effet des essences sur les différentes formes solides de l'aluminium ont montré que l'influence de l'essence est tenue comparée à celle de la profondeur pour les formes échangeables, liées à l'organique et amorphes. On remarque que le hêtre aurait tendance à se démarquer (plus d'$Al_{éch}$, moins d'Al_{org}, moins d'$Al_{amorphe}$) des deux autres essences mais ces constats dépendent de la profondeur considérée et du caractère conservatif ou non du test de comparaison multiple employé. Pour l'aluminium situé en interfoliaire ($Al_{hydroxile}$) seul le facteur profondeur intervient.

Les effets de l'essence sur les **relations entre la phase solide du sol et sa solution** en équilibre ne sont pas directement visibles. Un faisceau d'indices permettent cependant de tirer quelques constats :

→ On a observé (cf. chapitre VII) une différence dans l'acidité d'échange avec des valeurs supérieures sous hêtre. On peut remarquer que c'est aussi sous cette essence que les valeurs les plus acides du pH des solutions contenues dans les micropores sont observées.

→ Ce caractère différent du hêtre a été visible aussi sur les pentes des diagrammes de stabilité pAl-pH. Pour les solutions de litières, pour lesquelles le contrôle semble être par une phase organique le hêtre présente la pente la plus faible. Cette pente inférieure à l'unité pourrait être la marque d'une plus faible réactivité de la phase organique (alors que cette phase organique est très aromatique pour cette essence). En ce qui concerne les solutions capillaires faiblement liées pour lesquelles la pente générale montre une acidification en relation avec la néoformation, l'effet de l'essence montre que le hêtre se distingue un fois de plus des deux autres essences. La pente plus élevée (2.75) montre un contrôle plus proche de l'équilibre avec $Al(OH)_3$. Ces différences pourraient expliquer les tendances sur l'aluminium en phase solide (plus d'échangeable, moins d'amorphes) observées pour le hêtre. Pour les solutions très liées pour lesquelles on a observé un contrôle mixte voir organique uniquement aucune essence ne se distingue malgré des pentes visuellement différentes. On peut cependant noter qu'une forte dispersion des points est présente et pourrait masquer un éventuel effet.

→ Pour ce qui est des relations logSi vs. pH : on a vu que ces relations ne s'appliquent pas aux solutions capillaires faiblement liées. Par contre la présence de relations significatives dans les solutions fortement liées est cohérente avec les résultats de l'analyse multivariée. Cependant, on avait constaté une intensité semble-t-il plus forte du processus d'altération/transfert de colloïdes sous les feuillus (limité au premier horizon). De plus, un effet de l'essence sur la pente des relations logSi *vs.* pH est notable avec une pente plus faible sous hêtre indiquant une différence dans les mécanismes d'altération. Cette différence n'est pas visible sur les diagrammes de stabilité $\log[H_4SiO_4]$ *vs.* Al^{3+} + 3 pH pour lesquels aucun contrôle par une phase alumino-silicaté

identifiée n'est décelable et aucune différence entre essences n'est notable parmi les pentes des relations.

En bilan, l'ensemble des résultats montre que les plantations (hêtre et Douglas) conduisent en près de 30 ans à une évolution pédogénétique différente de celle observée sous la forêt native. Les modifications des cycles de C et N sont les vecteurs de cette divergence avec des répercussions sur tous les autres cycles. En particulier, le processus d'acido-complexolyse domine dans le sol de la forêt native tandis que l'acidolyse semble être prédominante dans le sol des plantations (ces termes sont pris au sens Robert et al., 1979).

Perspectives

Certaines questions concernant la phase organique n'ont pu être résolues dans le cadre de cette étude, en particulier concernant l'influence des composés organiques de faible poids moléculaire sur la réactivité du DOC. Cependant, l'utilisation de la spectrométrie d'absorbance UV s'est révélée un bon compromis entre le besoin de renseignements sur la phase organique et les difficultés des conditions analytiques inhérentes aux faibles volumes de solution disponibles. Cette méthode mériterait cependant une adaptation à la spécificité du milieu étudié, en particulier en ce qui concerne les équations issues de la littérature et utilisées dans ce travail afin d'en estimer la spéciation simplifiée du DOC (C hydrophobe vs. C hydrophile). Un débat existe aussi dans la communauté scientifique sur l'impact de quelques mg/L de fer sur l'absorbance UV des solutions. L'absence de publications sur le sujet ainsi que l'existence même de ce débat suggèrent que des études complémentaires seraient nécessaires.

Un autre point qui mérite d'être souligné est la nécessité d'employer un approche de modélisation couplée bio-géochimie-transferts afin de rendre mieux compte de la dynamique des transferts des éléments vers les eaux de drainage et de leur prélèvement par la plante (cycle biogéochimique). En effet, une bonne part de l'influence de l'essence sur les flux hydriques (évapotranspiration, drainage en fonction de la densité racinaire …) n'a pas été prise en compte dans cette étude, or ces flux interviennent dans l'acquisition du chimisme des solutions.

La différence de stade de développement des essences conduit à une certaine prudence dans la comparaison des essences de plantation entre elles puisque le Douglas est actuellement en phase d'accroissement courant maximum alors que le hêtre n'atteindra ce stade que dans une vingtaine d'année. En tout état de cause, un suivi diachronique s'impose. Le chapitre III, au sein duquel les effets de l'ensemble des essences (fertilisation incluse) disponibles dans le site de Breuil a été brièvement abordé, a notamment permit de montrer que certaines produisaient des effets encore plus importants que ceux du Douglas et du hêtre sur la composition chimiques des solutions de sol collectées en routine (i.e. pluviolessivats, litière, capillaires faiblement liées). Il serait alors intéressant d'en sélectionner les essences « extrêmes », devant donc présenter un fonctionnement très différent de celui de la forêt native, et d'y réaliser une étude beaucoup plus détaillée.

Un autre point important concerne l'effet de la perturbation initiale lors de la coupe à blanc de la forêt native et la plantation. Cet effet n'est pas contrôlé dans l'expérimentation. Toutefois le comportement somme toute voisin des essences entre les blocs ayant subis des préparations du sol différentes semblerait indiquer que c'est plutôt le rajeunissement de l'écosystème que la perturbation réelle du sol qui est en cause (le bloc 2 n'a pas été andainé).

Comme la mise en place d'un effet essence résulte de l'interaction de l'essence avec son milieu, afin de mieux appréhender l'effet essence il serait nécessaire de se placer sur d'autres sites donc sur des milieux différents de façon à généraliser l'information. Malheureusement, et bien qu'imparfait, le site de Breuil est, à notre connaissance, unique en France.

Références

Abbt-Braun, G., and F.H. Frimmel. 1999. Basic characterization of Norwegian NOM samples - similarities and differences. Environment international 25:161-180.

AFES. 1992. Principaux sols d'Europe. Référentiel pédologique. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.

Akkanen, J., S. Penttinen, M. Haitzer, and J.V.K. Kukkonen. 2001. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. Chemosphere 45:453-462.

Alexandre, A., J.-D. Meunier, F. Colin, and J.-M. Koud. 1996. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 61:677-682.

Alvarez, E., C. Monterroso, and M.L. Fernandez Marcos. 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. Forest Ecology and Management 166:193-206.

Amblès, A. 2001. Methods to reveal the structure of humic substances., p. 325-348, *In* M. Hofrichter and A. Steinbüchel, eds. Lignin, Humic Substances and Coal., Vol. 1. Wiley-VCH, Weinheim.

Aoki, S., Y. Fuse, and E. Yamada. 2004. Determinations of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in Lake Biwa. Analytical Sciences 20:159-164.

Armbruster, M., J. Seegert, and K.-H. Feger. 2004. Effects of changes in tree species composition on water flow dynamics - Model applications and their limitations. Plant and Soil 264:13-24.

Artinger, R., G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, M. Wolf, and J.I. Kim. 2000. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. Applied Geochemistry 15:97-116.

Augusto, L. 1999. Etude de l'impact de quelques essences forestières sur le fonctionnement biogéochimiques et la végétation de sols acides., Université Henri Poincaré, Nancy I, Nancy, France.

Augusto, L., and J. Ranger. 2001. Impact of tree species on soil solutions in acidic conditions. Annals of Forest Science 58:47-58.

Augusto, L., J. Ranger, M.-P. Turpault, and P. Bonnaud. 2001. Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. European Journal of Soil Science 52:81-92.

Augusto, L., J. Ranger, D. Binkley, and A. Rothe. 2002. Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. Annals of Forest Science 59:233-253.

Aurousseau, P. 1976. Morphologie et genèse des sols sur granite du Morvan., Université de Rennes, Rennes.

Badeau, V., E. Dambrine, and C. Walter. 1999. Propriétés des sols forestiers français : Résultats du premier inventaire systématique. Etude et Gestion des Sols 6:165-180.

Baes, A.U., and P.R. Bloom. 1990. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: influence of solvent and pH. Soil Science Society of America Journal 54:1248-1254.

Barreto, S.R.G., J. Nozaki, and W.J. Barreto. 2003. Origin of dissolved organic carbon studied by UV-vis spectroscopy. Acta Hydrochimica Hydrobiologica 31:513-518.

Baton, M. 2004. Influence des essences forestières sur les propriétés complexantes de la matière organique du sol., pp. 25 Mémoire DEA Sciences Agronomiques, Nancy.

Beauclerc, K.B., and J.M. Gunn. 2001. Ultraviolet absorbance in lakes near the metal smelters in Sudbury, Canada. Journal of Environmental Monitoring 3:575-579.

Berggren, D., and J. Mulder. 1995. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. Geochimica et Cosmochimica Acta 59:4167-4180.

Bergmann, H., T. Iourtchouk, K. Schöps, and K. Bouzek. 2002. New UV irradiation and direct electrolysis - promising methods for water disinfection. Chemical Engineering Journal 85:111-117.

Berner, R.A., J.-L. Rao, S. Chang, R. O'Brien, and C.K. Keller. 1998. Seasonal Variability of Adsorption and Exchange Equilibria in Soil Waters. Aquatic Geochemistry. 4:273-290.

Binkley, D. 1995. The influence of Tree Species on Forest Soils : Processes and Patterns, *In* D. J. Mead and I. S. Cornforth, eds. Proceedings of the Trees and Soil Workshop, Lincoln University 28 February - 2 March 1994., Vol. 10. Lincoln University Press, Canterbury.

Binkley, D., and D. Valentine. 1991. Fifty-year biogeochemical effects of green ash, white pine, and Norway spruce in a replicated experiment. Forest Ecology and Management 40:13-25.

Binkley, D., and C. Giardina. 1998. Why do tree species affect soils ? The Warp and Woof of tree-soil interactions. Biogeochemistry 42:89-106.

Bonneau, M., A. Brethes, J.F. Lacaze, F. Lelong, G. Levy, and B. Souchier. 1977. Modifications de la fertilité des sols sous boisements artificiels de résineux purs. Compte Rendu de Fin d'Etude D.G.R.S.T.

Boudot, J.-P., D. Merlet, J. Rouiller, and O. Maitat. 1994a. Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. Science of the Total Environment 158:237-252.

Boudot, J.-P., T. Becquer, D. Merlet, and J. Rouiller. 1994b. Aluminium toxicity in declining forests: a general overview with seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). Annales des Sciences Forestières 51:27-51.

Boudot, J.-P., O. Maitat, D. Merlet, and J. Rouiller. 1996. Occurrence of non-monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface waters: consequences for the determination of mineral saturation indices. Journal of Hydrology 177:47-63.

Brandstetter, A., R.S. Sletten, A. Mentler, and W.W. Wenzel. 1996. Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254nm). Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 159:605-607.

Cabaniss, S.E., Q. Zhou, P.A. Maurice, Y.-P. Chin, and G.R. Aiken. 2000. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids. Environmental Science & Technology 34:1103-1109.

Certini, G., A. Agnelli, G. Corti, and A. Capperucci. 2005. Composition and mean residence time of molecular weight fractions of organic matter extracted from two soils under different forest species. Biogeochemistry under press.

Chen, J., B. Gu, E.J. LeBoeuf, H. Pan, and S. Dai. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. Chemosphere 48:59-68.

Chen, Y., N. Senesi, and M. Schnitzer. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. Soil Science Society of America Journal 41:352-358.

Chin, Y.-P., G.R. Aiken, and E. O'Loughlin. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Environmental Science and Technology 28:1853-1858.

Christensen, J.B., D.L. Jensen, C. Gron, Z. Filip, and T.H. Christensen. 1998. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. Water Research 32:125-135.

Claret, F., T. Schäfer, A. Bauer, and G. Buckau. 2003. Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. The Science of the Total Environment 317:189-200.

Clark, C.D., J. Jimenez-Morais, J. Guilford, E. Zanardi-Lamardo, C.A. Moore, and R.G. Zika. 2002. A time-resolved fluorescence study of dissolved organic matter in a riverine to marine transition zone. Marine Chemistry 78:121-135.

Cornell, R.M., and U. Schwertmann. 2003. The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses. 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim.

Cronan, C.S., W.J. Walker, and P.R. Bloom. 1986. Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters. Nature 324:140-143.

Croué, J.-P., M.F. Benedetti, D. Violleau, and J.A. Leenheer. 2003. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. Environmental Science & Technology 37:328-336.

Croué, J.P., G.V. Korshin, J.A. Leenheer, and M.M. Benjamin. 2000. Isolation, fractionation and characterization of natural organic matter in drinking water. AWWA Research Foundation and American Waterwork Association., Denver.

Dahlen, J., S. Bertilsson, and C. Pettersson. 1996. Effects of UV-A irradiation on dissolved organic matter in humic surface waters. Environment international 22:501-506.

Dahlen, J., M. Bäckström, J. Ephraim, H. Boren, and B. Allard. 1999. Determination of the molecular weight of fulvic acids by UV/Vis spectroscopy. Chemosphere 38:783-794.

Dahlen, J., S. Karlsson, M. Bäckström, J. Hagberg, and H. Pettersson. 2000. Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectra employing partial least squares regression. Chemosphere 40:71-77.

De Haan, H., T. De Boer, H.A. Kramer, and J. Voerman. 1982. Applicability of light absorbance as a measure of organic carbon in humic lake water. Water Research 16:1047-1050.

Deflandre, B., and J.P. Gagné. 2001. Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy. Water Research 35:3057-3062.

Dijkstra, F.A., and R.D. Fitzhugh. 2003. Aluminium solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States. Geoderma 114:33-47.

Dijkstra, F.A., C. Geibe, S. Holmström, U.S. Lundström, and N. van Breemen. 2001. The effect of organic acids on base cation leaching from the forest floor under six North American tree species. European Journal of Soil Science 52:205-214.

Dijkstra, F.A., N. van Breemen, A.G. Jongmans, G.R. Davies, and G.E. Likens. 2002. Calcium weathering in forested soils and the effect of different tree species. Biogeochemistry 62:253-275.

Dilling, J., and K. Kaiser. 2002. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry. Water Research 36:5037-5044.

Dixit, L., and S. Ram. 1996. Development of a derivative u.v. spectroscopic method for the analysis of principal aromatic components in fuels. Fuel 75:466-476.

Dixon, J.B., and S.B. Weed. 1977. Minerals in soil Environments. Soil Science Society of America, Madison.

Drabek, O., L. Boruvka, L. Mladkova, and M. Kocarek. 2003. Possible method of aluminium speciation in forest soils. Journal of Inorganic Biochemistry 97:8-15.

Drever, J.I., and L.L. Stillings. 1997. The role of organic acids in mineral weathering. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 120:167-181.

Dudal, Y., and F. Gérard. 2004. Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. Earth-Science Reviews 66:199-216.

Edwards, A.C., and M.S. Cresser. 1987. Relationships between ultraviolet absorbance and total organic carbon in two upland catchments. Water Research 21:49-56.

Elmer, M., M. La France, G. Förster, and M. Roth. 2004. Changes in the decomposer community when converting spruce monocultures to mixed spruce/beech stands. Plant and Soil 264:97-109.

Eusterhues, K., C. Rumpel, and I. Kögel-Knabner. 2005. Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: importance of specific surface area, iron oxides and micropores. European Journal of Soil Science 56:753-763.

Ferree, M.A., and R.D. Shannon. 2001. Evaluation of a second derivative UV/Visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples. Water Research 35:327-332.

Fillion, N., A. Probst, and J.L. Probst. 1998. Natural organic matter contribution to throughfall acidity in french forests. Environment international 24:547-558.

Forêt, M. 2003. Effets des essences sur l'évolution des sols dans le site atelier de la forêt de Breuil-Chenue (Morvan). pp. 50 Rapport 2ème année ENSA Rennes, Nancy.

Frimmel, F.H. 1990. Characterization of organic acids in freshwater: a current status and limitations, p. 5-23, *In* E. M. Perdue and E. T. Gjessing, eds. Organic Acids in Aquatic Ecosystems, Vol. 48. Wiley, Chischester.

Frimmel, F.H. 2001. Aquatic Humic Substances., p. 301-324, *In* M. Hofrichter and A. Steinbüchel, eds. Lignin, Humic Substances and Coal., Vol. 1. wiley-VCH, Weinheim.

Gauthier, C. 2002. Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions de sols forestiers. Influence de la quantité et de la nature de la matière organique., Université de Limoges, Limoges.

Gérard, F., and J. Ranger. 2003. Silicate weathering mechanisms in a forest soil. Océanis (Revue de l'Institut Océanographique de Paris) 28:383-415.

Gérard, F., M. François, and J. Ranger. 2002. Processes controlling silica concentration in leaching and capillary soil solutions of an acidic brown forest soil (Rhône, France). Geoderma 107:197-226.

Gérard, F., J. Ranger, C. Ménétrier, and P. Bonnaud. 2003. Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential. Chemical Geology 202:443-460.

Giardina, C.P., M.G. Ryan, R.M. Hubbard, and D. Binkley. 2001. Tree Species and Soil Textural Controls on Carbon and Nitrogen Mineralization Rates. Soil Science Society of America Journal 65:1272-1279.

Giesler, R., and U.S. Lundström. 1993. Soil solution chemistry: Effects of bulking soil samples. Soil Science Society of America Journal 57:1283-1288.

Giesler, R., U.S. Lundström, and H. Grip. 1996. Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. European Journal of Soil Science 47:395-405.

Glantz, S.A. 2002. Primer of biostatistics. 5 ed. McGraw-Hill.

Glantz, S.A., and B.K. Slinker. 2001. Primer of applied regression and analysis of variance. 2nd ed. McGraw-Hill.

Gloaguen, J.C., and J. Touffet. 1980. Vitesse de decomposition et evolution minerale des litieres sous climat atlantique. I. Le Hêtre et quelques Coniferes. Oecologia Plantarum 1(15):3-25.

Gu, B., T.L. Mehlhorn, L. Liang, and J.F. McCarthy. 1996. Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. Geochimica et Cosmochimica Acta 60:1943-1950.

Gu, B., J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, and J.F. McCarthy. 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Geochimica et Cosmochimica Acta 59:219-229.

Guo, M., and J. Chorover. 2003. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. Soil Science 168:108-118.

Gustafsson, J.P., P. Bhattacharya, and E. Karltun. 1999. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden. Applied Geochemistry 14:707-718.

Hatcher, P.G., I.A. Breger, L.W. Dennis, and G.E. Maciel. 1983. Solid-state carbon-13-NMR of sedimentary humic substances: new revelations on their chemical compositions, p. 37-81, *In* R. F. Christman and E. T. Gjessing, eds. Aquatic and terrestrial humic materials. Ann Arbor Science, Chelsea, MI.

Hautala, K., J. Peuravuori, and K. Pihlaja. 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. Water Research 34:246-258.

Herbillon, A.J. 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques., p. 17-45, *In* M. Bonnaud and B. Souchier, eds. Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris.

Hobbie, S.E., P.B. Reich, J. Oleksyn, M. Ogdahl, R. Zytkowiak, C. Hale, and P. Karolewski. 2006. Tree species effects on decomposition and forest floor dynamics in a common garden. Ecology 87:2288-2297.

Hongve, D., and G. Akesson. 1996. Spectrophotometric determination of water colour in hazen units. Water Research 30:2771-2775.

Hongve, D., P.A.W. van Hees, and U.S. Lundström. 2000. Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter. European Journal of Soil Science 51:667-677.

Huang, P.M., and M. Schnitzer. 1986. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, USA.

Hur, J., and M.A. Schlautman. 2003. Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance. Environmental Science & Technology 37:880-887.

Imai, A., T. Fukushima, K. Matsushige, and Y.H. Kim. 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its flowing rivers, and other organic matter sources. Water Research 35:4019-4028.

Inoue, K., and P.M. Huang. 1990. Perturbation of imogolite formation by humic substances. Soil Science Society of America Journal 54:1490-1497.

Janos, P. 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. Journal of Chromatography A. 983:1-18.

Jardine, P.M., N.L. Weber, and J.F. McCarthy. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. Soil Science Society of America Journal 53:1378-1385.

Jeanroy, E. 1983. Diagnostics des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par des réactifs chimiques d'extraction et apport de la spectrométrie Mossbauer., Université de Nancy 1, Nancy.

Johansson, E., P. Sandén, and G. Öberg. 2003. Organic chlorine in deciduous and coniferous forest soils in southern Sweden. Soil Science 168:347-355.

Juo, A.S.R., and E.J. Kamprath. 1979. Cooper chloride as an Extractant for Estimating the Potentially Aluminium Pool in Acids Soils. Soil Science Society of America Journal 43:35-38.

Kaiser, K., and W. Zech. 1996. Defects in estimation of aluminium in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. Soil Science 161:452-458.

Kaiser, K., and G. Guggenberger. 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. Organic geochemistry 31:711-725.

Kaiser, K., and G. Guggenberger. 2006. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. European Journal of Soil Science sous presse.

Kaiser, K., G. Guggenberger, and W. Zech. 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. Geoderma 74:281-303.

Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier, and W. Zech. 2002. The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: changes induced by seasons and passage through the mineral soil. Organic geochemistry 33:307-318.

Kalbitz, K. 2001. Properties of organic matter in soil solution in a german fen area as dependent on land use and depth. Geoderma 104:203-214.

Kalbitz, K., W. Geyer, and S. Geyer. 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. Biogeochemistry 47:219-238.

Kalbitz, K., J. Schmerwitz, D. Schwesig, and E. Matzner. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. Geoderma 113:273-291.

Kawahigashi, M., H. Sumida, and K. Yamamoto. 2003. Seasonal changes in organic compounds in soil solutions obtained from volcanic ash soils under different land uses. Geoderma 113:381-396.

Wageningen University. 2002. ECOSAT: a computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems. Release 4.7. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

Kleber, M., R. Mikutta, M.S. Torn, and R. Jahn. 2005. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. European Journal of Soil Science 56:717-725.

Korshin, G.V., C.W. Li, and M.M. Benjamin. 1996. Use of UV spectroscopy to study chlorination of natural organic matter., p. 182-195, *In* R. A. Minear and G. Amy, eds. Water Disinfiction and Natural Organic Matter. American Chemical Society, Chicago.

Korshin, G.V., C.W. Li, and M.M. Benjamin. 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy : a consistent theory. Water Research 31:1787-1795.

Korshin, G.V., M.U. Kumke, C.W. Li, and F.H. Frimmel. 1999a. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances. Environmental Science & Technology 33:1207-1212.

Korshin, G.V., J.P. Croué, C.W. Li, and M.M. Benjamin. 1999b. Comprehensive study of UV absorption and fluorescence spectra of Suwannee River NOM fractions. , p. 147-156, *In* J. Davies and E. Ghabbour, eds. Understanding Humic Seminar. Advanced methods, properties and applications. Royal Society of Chemistry., Boston.

Ladd, J.N., and M. Amato. 1989. Relationship between microbial biomass carbon in soils and absorbance (260 nm) of extracts of fumigated soils. Soil Biology and Biochemistry 21:457-459.

Lane, P.W. 2002. Generalized linear models in soil science. European Journal of Soil Science 53:241-251.

Lawrence, J. 1980. Semi-quantitative determination of fulvic acid, tannin and lignin in natural waters. Water Research 14:373-377.

Leenheer, J.A., and J.-P. Croué. 2003. Characterizing Dissolved Aquatic Organic Matter. Environmental Science & Technology 37:18A-26A.

Lindroos, A.-J., T. Brügger, J. Derome, and K. Derome. 2003. The weathering of mineral soil by natural soil solutions. Water, Air and Soil Pollution 149:269-279.

Lundström, U., and L.-O. Öhman. 1990. Dissolution of feldspars in the presence of natural organic solutes. Eur. J. Soil. Sci. 41:359-368.

Marques, R., J. Ranger, D. Gelhaye, B. Pollier, Q. Ponette, and O. Gobert. 1996. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic cup lysimeters in a forest soil. European Journal of Soil Science 47:407-417.

Marschner, B., and K. Kalbitz. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. Geoderma 113:211-235.

Marseille, F., J.-R. Disnar, B. Guillet, and Y. Noack. 1999. n-Alkanes and free fatty acids in humus and A1 horizons of soils under beech, spruce and grass in the Massif Central (Mont Lozere), France. European Journal of Soil Science 50:433-441.

Martin-Mousset, B., J.P. Croué, E. Lefebvre, and B. Legube. 1997. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. Water Research 31:541-553.

Matsunaga, T., S. Nagao, T. Ueno, S. Takeda, H. Amano, and Y. Tkachenko. 2004. Association of dissolved radionucleides released by the Chernobyl accident with colloidal materials in surface waters. Applied Geochemistry 19:1581-1599.

Maurice, P.A., S.E. Cabaniss, J. Drummond, and E. Ito. 2002. Hydrogeochemical controls on the variations in chemical characteristics of natural organic matter at a small freshwater wetland. Chemical Geology 187:59-77.

McIntyre, C., C. McRae, B.D. Batts, and A. Piccolo. 2005. Structural characterisation of groundwater hydrophobic acids isolated from the Tomago Sand Beds, Australia. Organic geochemistry 36:385-397.

McKnight, D.M., R. Harnish, R.L. Wershaw, J.S. Baron, and S. Schiff. 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park. Biogeochemistry 36:99-124.

McKnight, D.M., E.W. Boyer, P.K. Westerhoff, P.T. Doran, T. Kulbe, and D.T. Andersen. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. Limnology and Oceanography 46:38-48.

Mehra, O.P., and M.L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Minerals 7:317-327.

Meier, M., K. Namjesnik-Dejanovic, P.A. Maurice, Y.-P. Chin, and G.R. Aiken. 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. Chemical Geology 157:275-284.

Miano, T.M., G. Sposito, and J.P. Martin. 1988. Fluorescence Spectroscopy of Humic Substances. Soil Science Society of America Journal 52:1016-1019.

Mikutta, R., M. Kleber, and R. Jahn. 2005. Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acidic subsoil horizons. Geoderma 128:106-115.

Milne, C.J., D.G. Kinniburgh, and E. Tipping. 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. Environmental Science & Technology 35:2049-2059.

Moore, T.R. 1985. The spectrophotometric determination of dissolved organic carbon in peat waters. Soil Science Society of America Journal 49:1590-1592.

Moukoumi, J. 2006. 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., Université Henri Poincaré, Nancy.

Nissinen, A., T. Kareinen, N. Tanskanen, and H. Ilvesniemi. 2000. Apparent cation-exchange equilibria and aluminium solubility in solutions obtained from two acidic forest soils by centrifuge drainage method and suction lysimeter. Water, Air and Soil Pollution 119:23-43.

Nordborg, F., and S. Olsson. 1999. Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of Norway spruce planted on former pasture land. Plant and Soil 207:219-229.

Norrish, K., and R.M. Taylor. 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethite. Journal of Soil Science 12:294-306.

Novak, J.M., G.L. Mills, and P.M. Bertsch. 1992. Estimating the percent aromatic carbon in soil and aquatic humic substances using ultraviolet absorbance spectrometry. Journal of Environmental Quality 21:144-147.

Nowicka-Jankowska, T. 1986. Experimental techniques, p. 229-265, *In* T. Nowicka-Jankowska, et al., eds. Analytical visible and ultraviolet spectroscopy., Vol. XIX. Elsevier Science Publishers.

Nys, C. 1987. Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier. Conséquences des enrésinements., Nancy I.

O'Loughlin, E., and Y.-P. Chin. 2001. Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-Pressure Size Exclusion Chromatography. Water Research 35:333-338.

O'Loughlin, E., and Y.-P. Chin. 2004. Quantification and characterization of dissolved organic carbon and iron in sedimantary porewater from Green Bay, WI, USA. Biogeochemistry 71:371-386.

Ojeda, C.B., and F.S. Rojas. 2004. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. Analytica Chimica Acta 518:1-24.

Olk, D.C., G. Brunetti, and N. Senesi. 2000. Decrease in humification of organic matter with intensified lowland rice cropping: a wet chemical and spectroscopic investigation. Soil Science Society of America Journal 64:1337-1347.

Pace, M.L., and J.J. Cole. 2002. Synchronous variation of dissolved organic carbon and color in lakes. Limnology and Oceanography 47:333-342.

Parfitt, R.L., N.A. Scott, D.J. Ross, G.J. Salt, and K.R. Tate. 2003. Land-use change effects on soil C and N transformations in soils of high N status: comparisons under indigenous forest, pasture and pine plantation. Biogeochemistry 66:203-221.

U.S. Geological Survey. 1999. PHREEQC. Release 2. U.S. Geological Survey, Denver, CO.

Perminova, I.V., F.H. Frimmel, D.V. Kovalevskii, G. Abbt-Braun, A.V. Kudryavtsev, and S. Hesse. 1998. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. Water Research 32:872-881.

Perminova, I.V., F.H. Frimmel, A.V. Kudryavtsev, N.A. Kulikova, G. Abbt-Braun, S. Hesse, and V.S. Petrosyan. 2003. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. Environmental Science & Technology 37:2477-2485.

Peuravuori, J., and K. Pihlaja. 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Analytica Chimica Acta 337:133-149.

Peuravuori, J., and K. Pihlaja. 2004. Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly. Environmental Science & Technology 38:5958-5967.

Piccolo, A., P. Conte, and A. Cozzolino. 1999. Effects of mineral and monocarboxylic acids in the molecular association of dissolved humic substances. European Journal of Soil Science 50:687-694.

Ponette, Q., D. Andre, and J.E. Dufey. 1996. Chemical significance of aluminium extracted from three horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. European Journal of Soil Science 47:89-95.

Pranzas, P.K., R. Willumeit, R. Gehrke, J. Thieme, and A. Knöchel. 2003. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy. Analytical and Bioanalytical Chemistry 376:618-625.

Prescott, C.E., L. Vesterdal, C.M. Preston, and S.W. Simard. 2004. Influence of initial chemistry on decomposition of foliar litter in contrasting forest types in British Columbia. Canadian Journal of Forest Research 34:1714-1729.

Qualls, R.G. 2005. Biodegradability of fractions of dissolved organic carbon leached from decomposing leaf litter. Environmental Science & Technology 39:1616-1622.

Ranger, J., and C. Nys. 1994. The effect of spruce (Picea abies Karst) on soil development: an analytical and experimental approach. European Journal of Soil Science 45:193-204.

Ranger, J., and D. Gelhaye. 2002. Effet de l'essence forestière sur le fonctionnement biogéochimique et biologique d'un écosystème forestier. Présentation du site expérimental de la forêt de Breuil-Chenue, Morvan. INRA Centre de Nancy. Unité Biogéochimie des Ecosystèmes forestiers, Champenoux.

Ranger, J., R. Marques, and J.-H. Jussy. 2001a. Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. Forest Ecology and Management 144:129-145.

Ranger, J., R. Marques, and J.-H. Jussy. 2001b. Forest dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. For. Ecol. Manage. 144:129-145.

Ranger, J., C. Nys, M. Robert, P. Bonnaud, L. Gelhaye, and D. Gelhaye. 1992. Intérêt de l'implantation de minéraux-test dans les sols pour caractériser le fonctionnement actuel de sols. Science du Sol. Bulletin de l'Association Française de l'Etude des Sols 30:193-214.

Ranger, J., D. Discours, D. Mohamed Ahamed, C. Moares, E. Dambrine, D. Merlet, and J. Rouiller. 1993. Comparaison des eaux liées et des eaux libres des sols de trois peuplements d'épicéa (Picea abies Karst) des Vosges. Application à l'étude du fonctionnement actuel des sols et conséquences pour l'état sanitaire des peuplements. Annales des Sciences Forestières 50:425-444.

Raulund-Rasmussen, K., and H. Vejre. 1995. Effect of tree species and soil properties on nutrient immobilization in the forest floor. Plant and Soil 168-169:345-352.

Raulund-Rasmussen, K., O.K. Borggaard, H.C.B. Hansen, and M. Olsson. 1998. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. European Journal of Soil Science 49:397-406.

Reemtsma, T., A. Bredow, and M. Gehring. 1999. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. European Journal of Soil Science 50:53-64.

Rice, J.A., E. Tombacz, and K. Malekani. 1999. Applications of X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. Geoderma 88:251-264.

Ritchie, J.D., and E.M. Perdue. 2003. Proton-Binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta 67:85-96.

Robert, M., M.H. Razzaghe-Karimi, V.-H. M.A., and V. G. 1979. Rôle du facteur biochimique dans l’altération des minéraux silicatés. Science du Sol. Bulletin de l'Association Française de l'Etude des Sols 2-3:154-174.

Rocha, J.C., E.J. Sargentini, I.A.S. Toscano, A.H. Rosa, and P. Burba. 1999. Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" - Amazonas State/Brazil. Emphasis on molecular-size, classification of their metal contents. Journal of the Brazilian Chemical Society 10:169-175.

Rouiller, J., B. Guillet, and S. Bruckert. 1980. Cations acides échangeables et acidité de surface. Approche analytique et incidences pédogénétiques. Science du Sol. Bulletin de l'Association Française de l'Etude des Sols 2:161-175.

Schulze, E.D., E. Beck, and K. Müller-Hohenstein. 2005. Plant Ecology. Springer Berlin, Heidelberg.

Schwesig, D., K. Kalbitz, and E. Matzner. 2003. Effects of aluminium on the mineralisation of dissolved organic carbon derived from forest floors. European Journal of Soil Science 54:311-322.

Scott, M.J., M.N. Jones, C. Woof, B.M. Simon, and E. Tipping. 2001. The molecular properties of humic substances isolated from a UK upland peat system. A temporal investigation. Environment international 27:449-462.

Seddoh, F. 1973. Altération des roches cristallines du Morvan (granites, granophyres, rhyolites). Etude minéralogique, géochimique et micromorphologique., Université de Dijon, Dijon.

Senesi, N. 1990. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. Advances in Soil Sciences 14:77-130.

Senesi, N., and E. Loffredo. 2001. Soil humic substances., p. 247-299, *In* M. Hofrichter and A. Steinbüchel, eds. Lignin, Humic Substances and Coal., Vol. 1. Wiley-VCH, Weinheim.

Senesi, N., T.M. Miano, M.R. Provenzano, and G. Brunetti. 1989. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. Science of the Total Environment 81(82):143-156.

Seritti, A., D. Russo, L. Nannicini, and R. Del Vechio. 1998. DOC, absorption and fluorescence properties of estuarine and coastal waters of the Northern Tyrrrhenian Sea. Chemical Speciation and Bioavailability 10:95-106.

Simeon, V., V. Butorac, V. Tomisic, and N. Kallay. 2003. Existence of two forms of nitrate ion in dilute aqueous solutions. Thermodynamic parameters of interconversion. Physical Chemistry and Chemical Physics. 5:2015-2019.

Simonsson, M., K. Kaiser, F. Andreux, and J. Ranger. 2005. Estimating nitrate, dissolved organic carbon and DOC fractions in forest floor leachates using ultraviolet absorbance spectra and multivariate analysis. Geoderma 124:157-168.

Skyllberg, U. 1999. pH and solubility of aluminium in acidic forest soils: a consequence of reactions between organic acidity and aluminium alkalinity. European Journal of Soil Science 50:95-106.

Skyllberg, U., and O.K. Borggard. 1998. Proton surface charge determination in spodosol horizons with organically bound aluminum. Geochimica et Cosmochimica Acta 62:1677-1689.

Smethurst, P.J. 2000. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply : a review. Forest Ecology and Management 138:397-411.

Smith, E.J., C. Rey-Castro, H. Longworth, S. Lofts, A.J. Lawlor, and E. Tipping. 2004. Cation binding by acid-washed peat, interpreted with Humic Ion-Binding Model VI-FD. European Journal of Soil Science.

Smolander, A., and V. Kitunen. 2002. Soil microbial activities and characteristics of dissolved organic C and N in relation to tree species. Soil Biology and Biochemistry 34:651-660.

Soon, Y.K. 1993. Fractionation of extractable aluminum in acid soils : a review and a proposed procedure. Communications in Soil Sciences and Plant Analysis. 24:1683-1708.

Sparks, D.L. 1995. Environmental soil chemistry Academic Press, San Diego.

Stevenson, F.J. 1994. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

Strauss, E.A., and G.A. Lamberti. 2002. Effect of dissolved organic carbon quality on microbial decomposition and nitrification rates in stream sediments. Freshwater Biology 47:65-74.

Ströbel, B.W., H.C.B. Hansen, O.K. Borggaard, M.K. Andersen, and K. Raulund-Rasmussen. 2001. Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type. Biogeochemistry 56:1-26.

Tagirov, B., and J. Schott. 2001. Aluminum speciation in crustal fluids revisited. Geochimica et Cosmochimica Acta 65:3965-3992.

Tamm, O. 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. Medd. Statens Skogsförsökanst 19:385-404.

Tamura, T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. Journal of Soil Science 9:141-147.

Thanasoulias, N.C., E.T. Piliouris, M.-S.E. Kotti, and N.P. Evmiridis. 2002. Application of multivariate chemometrics in forensic soil discrimination based on the UV-Vis spectrum of the acid fraction of humus. Forensic Science International 130:73-82.

Thomsen, M., P. Lassen, S. Dobel, P.E. Hansen, L. Carlsen, and B.B. Mogensen. 2002. Characterization of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. Chemosphere 49:1327-1337.

Tipping, E. 1994. WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. Computer & Geosciences 20:973-1023.

Tipping, E. 1998. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. Aquatic Geochemistry 4:3-48.

Titeux, H., V. Brahy, and B. Delvaux. 2002. Metal complexing properties of forest floor leachates migh promote incipient podzolisation in a cambisol under deciduous forest. Geoderma 107:93-107.

Traina, S.J., J. Novak, and N.E. Smeck. 1990. An ultraviolet absorbance method for estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. Journal of Environmental Monitoring 19:151-153.

Trum, F. 2004. Impact de l'essence sur la composition chimique des litières et de leurs percolats en conditions contrôlées. Mémoire de bioingénieur. Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve.

USDA. 1994. Keys for soil taxonomy. 6 ed. Soil Conservation Service.

Uyguner, C.S., C. Hellriegel, W. Otto, and C. Larive. 2004. Characterization of humic substances: implications for trihalomethane formation. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378:1579-1586.

van Hees, P.A.W., U.S. Lundström, R. Danielsson, and L. Nyberg. 2001. Controlling mechanisms of aluminium in soil solution-an evaluation of 180 podzolic forest soils. Chemosphere 45:1091-1101.

Vogt, F., M. Tacke, M. Jakusch, and B. Mizaikoff. 2000. A UV spectroscopic method for monitoring aromatic hydrocarbons dissolved in water. Analytica Chimica Acta 422:187-198.

Waiser, M.J., and R.D. Robarts. 2004. Photodegradation of DOC in a shallow prairie wetland: evidence from seasonal changes in DOC optical properties and chemical characteristics. Biogeochemistry 69:263-284.

Wang, G.-S., and S.-T. Hsieh. 2001. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. Environment international 26:205-212.

Webster, R. 2001. Statistics to support soil research and their presentation. European Journal of Soil Science 52:331-340.

Weishaar, J.L., G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fuji, and K. Mopper. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. Environmental Science & Technology 37:4702-4708.

Wieteska, E. 1986. Fundamentals of ultraviolet and visible spectroscopy, p. 19-97, *In* T. Nowicka-Jankowska, et al., eds. Analytical visible and ultraviolet spectroscopy., Vol. XIX. Elsevier Science Publishers.

Wiseman, C.L.S., and W. Püttmann. 2005. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. European Journal of Soil Science 56:65-76.

Worral, F., T.P. Burt, R.Y. Jaeban, J. Warburton, and R. Shedden. 2002. Release of dissolved organic carbon from upland peat. Hydrological Processes 16:3487-3504.

Wu, F.C., R.D. Evans, and P.J. Dillon. 2002. Fractionation and characterization of fulvic acid by immobilized metal ion affinity chromatography. Analytica Chimica Acta 452:85-93.

Zabowski, D., and F.C. Ugolini. 1990. Lysimeter and centrifuge soil solutions: Seasonal differences between methods. Soil Science Society of America Journal 54:1130-1135.

Zeller, B., S. Recous, M. Colin-Belgrand, E. Dambrine, M. Kunze, and J. Ranger. 2006. Influence of tree species on growth and net mineralisation. Annals of Forest Science (sous presse).

Zhou, Q., P.A. Maurice, and S.E. Cabaniss. 2001. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies. Geochimica et Cosmochimica Acta 65:803-812.

Zou, J., and R.G. Cates. 1997. Effects of terpènes and phenolic and flavonoid glycosides from Douglas fir on Western spruce budworm larval growth, pupal weight, and adult weight. Journal of Chemical Ecology 23:2313-2326.

Zsolnay, A., E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, and F. Saccomandi. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. Chemosphere 38:45-50.

Annexes

Liste des annexes:

Annexe A : Travaux antérieurs sur la phase solide du site expérimental

Annexe B : Comparaison entre blocs

Annexe C : La base de données des solutions dites « aériennes » (pluviolessivats et écoulements de troncs) par essence et type de solution (données en $\mu mol.L^{-1}$)

Annexe D : La base de données des solutions de sol par essence et profondeur.

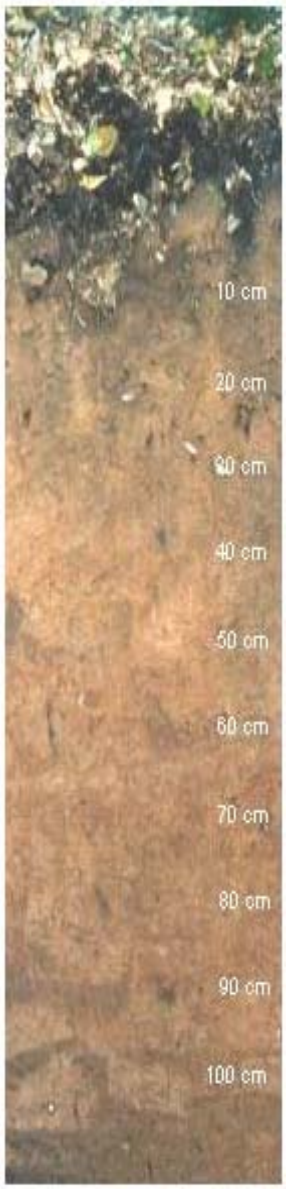
Annexe E : Diagrammes de solubilité pAl *vs* pH et diagrammes de stabilité $logAl^{3+}$ + 3pH *vs*. Log[H4SiO4] par essence et par type de solution

Annexe F : Propriétés du DOC issu d'extractions de litière

Annexe G : La base de données sur les sols ayant servis à l'extraction des solutions

Annexe A : Travaux antérieurs sur la phase solide du site expérimental

Description du profil type du site de Breuil



+10 cm - 0 cm - Humus de type dysmoder avec une couche Oh supérieure à 2 cm d'épaisseur

0 - 5 cm : A1/E - Horizon noir 7,5 YR 2,5/2, organique, texture Sa, structure particulaire, quartz décolorés, meuble, poreux, riche en racines fines et moyennes, limite nette et ondulée

5 - 8 cm : A1-A1/Bp' - Horizon brun chocolat 7,5 YR 2,5/3, texture Sa, structure massive, porosité forte, meuble, riche en racines, limite diffuse

8 - 18 cm : Sal 1 - Horizon marron 7,5 YR 4/4, texture Sa, structure polyédrique sub-angulaire fine, homogène, meuble, poreux, colonisé par les racines moyennes et fines, limite diffuse

18 - 35 cm : Sal 2 - Horizon brun,7,5 YR 5/6, texture Sa, structure polyédrique sub-angulaire fine instable, homogène, meuble, poreux, abondamment colonisé par les racines moyennes et fines, piérrosité aléatoire, limite diffuse

35- 55 cm : Sal 3 - Horizon brun 7,5 YR 4/6, texture Sa, structure polyédrique sub-angulaire fine bien exprimée, homogène, moins meuble que Bw 2, poreux, colonisé par racines, piérrosité aléatoire, limite nette

55- 75 cm : II Sal 4 - Horizon brun 7,5 YR 4/6, texture Sa, structure polyédrique sub-angulaire à angulaire bien exprimée et stable, homogène, consistance rigide, poreux, racines de toutes tailles, piérrosité aléatoire, limite diffuse

75- 95 cm : II B/C - Horizon brun 7,5 YR 4/6, texture Sal, structure polyédrique sub-angulaire à angulaire bien exprimée et stable, homogène, consistance rigide, porosité moyenne, peu de racines, piérrosité aléatoire, limite nette

95- 110 cm : II C - Horizon brun rougeâtre 7,5 YR 4/6 hétérogène (arène bariolée), texture S, structure polyédrique sub-angulaire à angulaire bien exprimée et stable, homogène, consistance rigide, porosité moyenne, peu de racines, présence de blocs de granite altérés, limite progressive

Tableau 1 : Résultats d'analyses du sol sous différents peuplements et profondeur

		Analyse granulométrique				Matière organique			Densité		pH	Caractérisation du complexe d'échange cationique						
Essence	Profondeur (cm)	Terre fine (% du sol total)	Argiles	Limons	Sables	C	N	C/N	Da	Dr	(eau)	CEC	Al (titré)	Fe	Mn	Mg	Ca	S/T
			---(g.kg-1 de sol sec)---			(g.kg-1 de sol sec)						----------(meq/100g)----------						
Douglas	0-5	75	192	230	578	53.4	2.9	18.5	0.87	2.31	4.0	8.49	6.20	0.17	0.23	0.20	0.65	0.18
	5-10	73	184	214	603	46.2	2.5	18.6	0.92	2.26	4.1	7.14	5.93	0.11	0.09	0.13	0.16	0.10
	10-15	73	185	228	588	35.2	2.0	17.8	0.97	2.40	4.3	6.13	5.23	0.06	0.06	0.10	0.08	0.09
	15-25	79	187	233	581	24.9	1.5	17.0	1.34	2.45	4.5	4.54	4.11	0.03	0.05	0.05	0.03	0.06
	25-40	86	198	263	539	13.6	0.9	15.9	1.15		4.5	3.36	3.07	0.01	0.06	0.02	0.01	0.06
	40-55	87	204	254	542				1.33		4.4	3.61	3.33	0.01	0.06	0.02	0.01	0.05
	55-70	89	193	250	557				1.48		4.4	3.68	3.44	0.00	0.05	0.02	0.00	0.04
hêtre	0-5	73	206	218	576	73.3	4.1	17.9	0.58	2.24	4.0	9.09	6.49	0.29	0.34	0.23	0.61	0.20
	5-10	68	184	215	602	47.6	1.8	18.3	0.85	2.34	4.2	6.94	5.83	0.16	0.08	0.11	0.11	0.10
	10-15	63	184	236	580	34.7	1.6	17.7	1.11	2.34	4.5	5.68	5.02	0.07	0.08	0.08	0.07	0.08
	15-25	79	160	241	600	21.4	1.1	17.0	1.25	2.42	4.7	3.86	3.52	0.01	0.06	0.03	0.02	0.06
	25-40	76	175	247	578	12.2	0.7	15.8	1.30		4.7	3.16	2.66	0.00	0.06	0.04	0.04	0.12
	40-55	77	185	258	557				1.48		4.6	3.36	2.74	0.37	0.07	0.01	0.01	0.14
	55-70	71	175	253	573				1.08		4.7	3.47	3.03	0.02	0.07	0.03	0.03	0.09
taillis	0-5	71	189	204	608	64.1	3.5	18.1	0.84	2.28	3.9	8.65	6.47	0.47	0.07	0.24	0.11	0.15
sous	5-10	70	161	199	641	36.1	1.9	19.2	1.05	2.41	4.3	6.06	5.28	0.14	0.06	0.10	0.02	0.08
futaie	10-15	70	142	209	649	29.8	1.6	19.2	1.22	2.42	4.6	4.49	4.08	0.05	0.04	0.06	0.02	0.07
(TsF)	15-25	82	155	227	619	21.4	1.1	19.6	1.16	2.42	4.6	3.55	3.20	0.02	0.06	0.04	0.01	0.07
	25-40	78	164	235	602	14.0	0.8	17.9	1.21	2.40	4.5	2.81	2.54	0.02	0.06	0.02	0.00	0.06
	40-55	77	162	230	608				1.26	2.49	4.5	3.13	2.48	0.02	0.08	0.06	0.08	0.16
	55-70	81	167	229	604				0.70	2.50	4.5	2.99	2.72	0.01	0.08	0.02	0.00	0.07

Tests sur la phase solide du sol

Une étude systématique a été effectuée sur la phase solide du sol dans les différentes placettes du bloc 1, les travaux ont été effectués par P. Bonnaud, D. Gelhaye, et J. Ranger. Les résultats obtenus ont été traités lors du stage de 2e année d'ingénieur ENSA Rennes de M. Forêt. Les objectifs de cette étude préliminaire étaient :

- tester l'homogénéité spatiale du site à partir de facteurs supposés invariants (granulométrie, taux de cailloux) ;
- tester l'effet de l'andainage sur la structuration spatiale des sols ;
- tester la structuration spatiale des données par des semi-variogrammes de manière à adapter le traitement statistique des données ;
- identifier l'effet des essences sur la phase solide des sols à partir des données analytiques brutes et de variables secondaires calculées.

L'échantillonnage a porté sur 16 profils dans les plantations, et 20 dans le TSF du seul bloc I, soit environ 1150 échantillons.

Les résultats montrent une certaine hétérogénéité spatiale avec un gradient EW de limon décroissant dans le sens E→ W et un taux de cailloux évoluant en sens inverse.

Cette hétérogénéité est certes présente à l'échelle du site, mais son effet est situé au niveau des horizons de surface. La roche-mère du sol traduit les phénomènes complexes quaternaires de dépôts limoneux et de cryoturbation sur une altérite de granite (Seddoh, 1973; Aurousseau, 1976).

L'étude des semi-variogrammes nous révèle que la variabilité intra-placette est négligeable. Il est apparu nécessaire de tenir compte de la situation géographique dans la comparaison des placettes (globalement TSF, Epicéa fertilisé et non fertilisé, chêne, Douglas non fertilisé, pin Laricio, sont très comparables). Le traitement des rémanents par andainage subi par le bloc I ne semble pas avoir causé de structuration spatiale.

L'analyse mono-variable montre que la substitution d'essence a affecté plusieurs propriétés du sol. Brièvement :

- **pH_{eau}** : les valeurs les plus faibles sont observées sous TSF, chêne, pin Laricio et Douglas. Le peuplement de hêtre se place en intermédiaire. Les pH_{eau} les moins acides sont observés sous épicéa et sapin.

- **Carbone total**: en surface les valeurs les plus faibles sont observées sous Douglas et épicéa, des valeurs intermédiaires sous pin Laricio et sapin de Nordman. Les valeurs les plus fortes étant observées pour les peuplements de feuillus. En profondeur l'épicéa et le Douglas restent inférieurs aux autres mais le classement est plus complexe

- **Azote total**: les mêmes tendances que pour le carbone s'observent avec le Douglas et l'épicéa présentant des valeurs toujours inférieures et les feuillus les valeurs les plus élevées

- **Rapport C/N** : les valeurs les plus fortes sont observées sous peuplement de sapin de Nordman, les valeurs les plus faibles sont elles observées sous peuplement de hêtre et chêne. Le Douglas montre des valeurs intermédiaires

- **Phosphore total**: les valeurs les plus faibles sont observées sous le sapin de Nordman, le TSF et le hêtre faibles et les plus fortes sous pin Laricio, Douglas, épicéa et chêne

- **K échangeable**: on remarque en surface (0-15 cm) une tendance générale avec des valeurs plus élevées sous peuplement de feuillus (natif ou plantations) vis-à-vis des résineux

- **Ca échangeable**: on observe la même tendance que pour le potassium, mais elle est limitée à une profondeur plus faible (0-5 cm)

- **Mg échangeable**: les valeurs les plus élevées sont observées sous les feuillus de plantation et le Douglas par rapport à la forêt native (TSF) et les autres résineux

- **Acidité d'échange**: les valeurs les plus basses sont toujours observées sous peuplement d'épicéa et pin Laricio et les valeurs les plus élevées sous peuplements de chêne, hêtre, Douglas, sapin de Nordman et TSF

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**: les mêmes tendances que l'acidité d'échange sont observées car, dans notre cas, l'acidité d'échange explique la majorité de la CEC

- **Taux de saturation en base du complexe d'échange (S/T)**: en surface le taux de saturation sous les peuplements de feuillus est supérieur à celui souls les peuplements de conifères. Les différences deviennent très faibles et le classement aléatoire avec la profondeur.

Des extractions sélectives ont été utilisées pour tenter de discriminer les facteurs de la pédogénèse et l'influence des essences.

La distribution dans le profil des éléments extraits par le pyrophosphate de Na suggère qu'une redistribution a lieu à la surface du sol pour Al et Fe traduisant la crypto-podzolisation observée macroscopiquement.

Une différence très nette entre l'Al échangeable et les réactifs mobilisant l'Al associé aux hydroxydes est observée. Les profils d'Al échangeable montrent une dynamique très nettement liée à une acidité plus forte du sol des horizons de surface, ceux des hydroxydes montrent un « ventre » caractéristique d'une redistribution. Les valeurs absolues montrent qu'Al échangeable est un ordre de grandeur inférieur aux hydroxydes. L'enseignement tiré des différentes extractions sélectives est plus complexe, avec en particulier des différences ténues entre Al_{pyro}, Al_{ox}, Al_{cbd} et Al_{tri} en surface conduisant à penser que le rôle de la liaison organique domine, puisque le pyrophosphate n'est censé n'extraire spécifiquement que cette forme de l'Al dans le sol. Ceci est cependant contestable, car le pyrophosphate peut conduire à une déstabilisation de composés minéraux (Al-goethites) sans rapport avec les liaisons

strictement organiques (Soon, 1993; Kaiser and Zech, 1996). D'ailleurs, ce biais peut être observé à partir de la différence entre l'Al extrait par pyrophosphate et celui par oxalate, devant théoriquement donner des chiffres positif, ce qui n'est pas le cas dans le sol de Breuil, en particulier dans les horizons de surface (Figure 2).

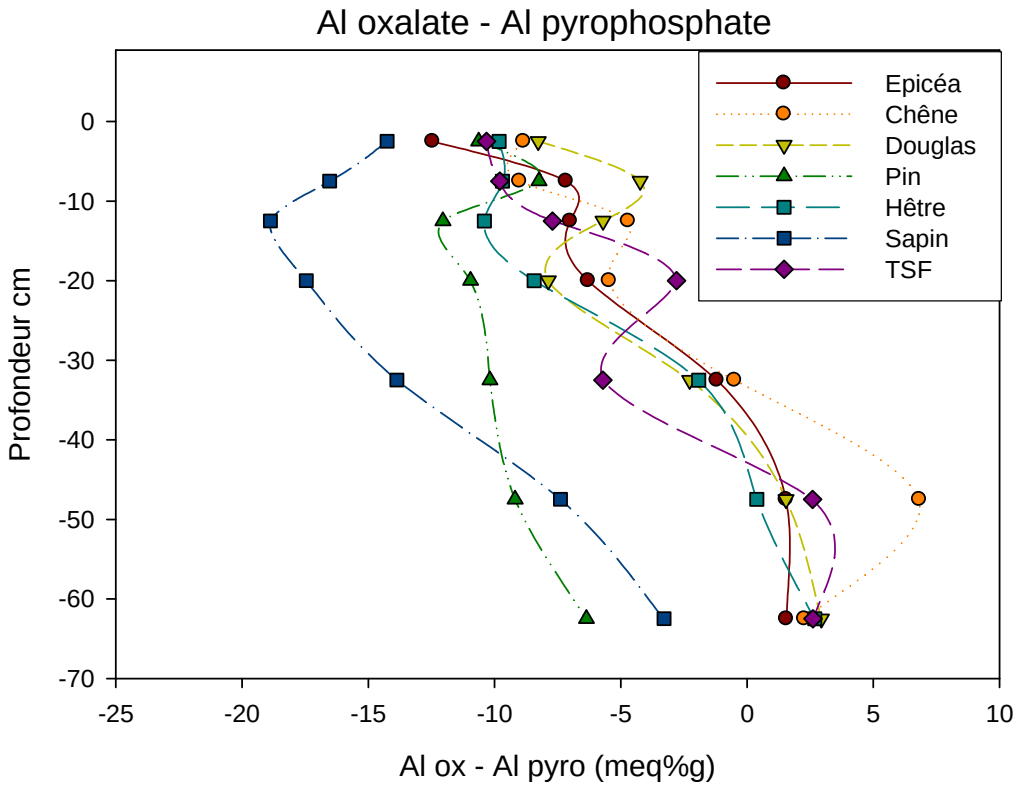


Figure 2 : Résultat de la différence entre les concentrations en aluminium extrait par l'oxalate et l'aluminium extrait par le pyrophosphate

De nombreux auteurs préconisent l'utilisation du $CuCl_2$ en remplacement, afin d'obtenir une mesure plus fiable de l'aluminium adsorbé à la matière organique du sol (Skyllberg, 1999). En profondeur c'est Al_{tri} qui domine traduisant l'importance des formes plus résistantes d'hydroxydes minéraux (en interfeuillet des vermiculites).

La dynamique du fer libre et l'effet des réactifs spécifiques sont mieux documentés dans la littérature (Jeanroy, 1983). Le pyrophosphate extrait le fer organique (avec les réserves qui s'imposent), l'oxalate extrait du fer amorphe et le réactif CBD extrait jusqu'au fer des oxydes cristallisés, déstabilisés par une réaction puissante d'oxydoréduction en milieu complexant. La dynamique générale du fer caractérise comme pour Al une redistribution de surface bien

visible avec Feox caractérisant une complexation organique de surface et une stabilisation sous forme d'hydroxydes mal cristallisés. Sur le plan de la discrimination entre essences, il n'est pas facile de tirer des enseignements clairs : en données brutes, le fer échangeable est trop faible et peut être ignoré, Fe_{ox} montre des différences significatives en surface opposant hêtre et TSF puis une tendance à la séparation hêtre vis-à-vis du chêne. ; Fe_{pyro} montre une différence entre hêtre et pin Laricio ; et Fe_{cbd} montre une différence entre Douglas, pin Laricio, et sapin de Nordman, chêne à –10 cm puis entre pin Laricio, hêtre et sapin de Nordman, chêne à –15 cm.

Concernant la silice, Si_{libre} n'apporte pas de renseignement majeur si ce n'est qu'il indique une déstabilisation importante en surface des minéraux au travers des valeurs de Si_{cbd} et Si_{tri}, et une certaine redistribution de la silice vers 20-30 cm. Si_{pyro} présente des valeurs élevées, laissant supposer une déstabilisation minérale (comme dans le cas de l'aluminium) ou une déstabilisation de composés minéraux sans rapport avec les liaisons strictement organiques (Kaiser and Zech, 1996)

En résumé, cette première étude tend donc à montrer que :

- *La cryptopodzolisation de surface est bien montrée par la différence de l'ordre de 5 cm du front de migration de Fe (10 cm) et Al (15cm)*
- *Les différences impliquant le TSF et les plantations sont aisément explicables par le caractère négatif de la stabilité d'un humus dégradé sous la forêt native qui se traduit par un retard à la décomposition et une décomposition libérant des acides organiques qui ne sont pas totalement insolubilisés en surface. Le pH de ce milieu organique est bas, l'altération est forte et la migration des complexes organo-minéraux est possible sur une dizaine de cm. La présence de minéraux altérables et d'argile contrôle cette réaction qui ne dépasse pas le stade de crypto-podzolisation.*
- *Les différences entre essences traduisent une dynamique nouvelle de la matière organique après la déstabilisation liée aux plantations. Une dynamique voisine de celle prévalant dans le TSF natif devrait s'installer, et les différences traduisent la variation des processus en fonction de celles-ci. Les différences sont très difficiles à interpréter directement d'une part parce que l'échantillonnage est limité, et d'autre part parce que les variables clés ne sont pas identifiées. Nous essayerons d'améliorer la discrimination en analysant l'ensemble des échantillons au moins en surface.*

Annexe B: comparaison entre blocs

Afin de tester si des différences en terme de chimie des solutions entre les solutions captées par lysimétrie et celles obtenues par centrifugation peuvent être expliquées par des différences liées à la variabilité du site, des comparaisons entre les deux blocs ont été faites.

Les données du bloc 1 (là où sont collectées les solutions par lysimétrie) viennent de prélèvement et mesures effectuées par Pascal Bonnaud et Dominique Gelhaye. Ces données ont été initialement traitées lors du stage de Marie Forêt et pour partie publiées dans un rapport interne (Ranger et al., 2004). Les données du bloc 2 proviennent de cette étude.

> ***Les données concernant la forêt native (TSF) ont été traitées numériquement comme provenant d'un « bloc 2 hypothétique », ceci afin de tester la validité des comparaisons (détection d'une variabilité intra-placette et/ou limite de la méthode). Théoriquement les résultats concernant le TSF ne devraient, a priori, ne pas être différents.***

Le traitement statistique appliqué (comparaison de deux groupes avec un facteur) a été le test de Student (t-test) dans les cas où les postulats de normalité et d'homoscédasticité ont été vérifiés et le test T de Mann-Whitney (non paramétrique) dans le cas contraire.

Les comparaisons entre les blocs ont été faites pour une même essence et une même profondeur. Les données concernant le bloc 1 étaient acquises selon plusieurs niveaux (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-25 cm, 25-40 cm, 40-55 cm et 55-70 cm), la moyenne des trois premiers niveaux a été utilisée pour comparaison avec les données du premier niveau de cette étude (0-15 cm) et le niveau 4 (15-25 cm) a été comparé avec le deuxième niveau de cette étude (15-30 cm).

Les variables comparées sont la teneur en carbone organique (C org), la matière organique totale (MO), l'azote total (N tot), le rapport C/N, la granulométrie, la CEC (S), l'acidité d'échange, la CECe (T) et le taux de saturation (S/T).

- Arg, Lf, Lg, Sf et Sg représentent les différentes classes granulométriques avec respectivement argiles (<2µm), limons fins (2-20 µm), limons grossiers (20-50 µm), les sables fins (50-200µm) et les sables grossiers (200-2000 µm)
- S est la somme des cations improprement dénommés « basiques », il s'agit plus précisément des alcalins et alcalino-terreux les plus courants dans le sol et faisant partie de la garniture ionique (ici Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na)
- Acidité est l'acidité d'échange mesurée par titrimétrie et comprenant l'aluminium et le proton.
- T est la capacité d'échange effective, c'est-à-dire qu'elle prend en compte les cations alcalins et alcalino-terreux ainsi que l'acidité d'échange (T = S + Acidité)
- S/T est le taux de saturation des cations alcalins et alcalino-terreux vis-à-vis de la capacité d'échange totale.

> *Pour les comparaisons concernant la granulométrie, il faut souligner que le nombre d'échantillons du bloc 1 est* ***très déséquilibré*** *vis-à-vis du bloc 2 (n_{bloc1} = 4 contre n_{bloc2} > 20). Ce qui implique que les différences constatées ne doivent pas être sur-interprétées et peuvent résulter d'un manque d'échantillonnage du bloc 1.*

Douglas 0-15 cm

Sur le premier niveau, on constate l'absence de différence entre blocs sur le carbone (et logiquement de même pour la matière organique). Des différences sont constatées pour l'azote total ainsi que pour le C/N, cependant il faut signaler que la probabilité est proche de la limite fixée (0.05), la puissance du test associée est faible (de l'ordre de 0.4), ce qui implique qu'il est nécessaire d'être circonspect dans l'interprétation de la différence. Des différences sont notables dans la granulométrie (sauf pour les limons fins). Il y a une différence significative dans la CEC (S) (avec le bloc 1 > bloc 2), celle-ci est essentiellement liée à des différences au niveau du Ca_{ech} et dans une moindre mesure K_{ech}, Mn_{ech} et Mg_{ech}. On n'observe pas de différences dans l'acidité d'échange malgré une différence dans l'aluminium échangeable (bloc 2 > bloc 1). Au final, on n'observe pas de différences sur la CECe (T). La

différence notée sur S est à la source de la différence dans le taux de saturation (S/T) avec le bloc 1 moins désaturé que le bloc 2.

Tableau VII-3 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour le Douglas sur 0-15 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	Stud	40.33	44.51	-1.409 (45)		0.166
MO (g/Kg)	Stud	69.36	77.01	-1.489 (45)		0.144
N tot (g/Kg)	Stud	2.17	2.48	-2.051 (45)		0.046
C/N	Stud	18.35	17.87	2.078 (45)		0.043
Arg (g/Kg)	Stud	186.75	217.48	-4.586 (45)		<0.001
Lf (g/Kg)	Stud	167.67	178.90	-1.116 (45)		0.272
Lg (g/Kg)	Stud	56.00	71.81	-3.423 (45)		0.002
Sf (g/Kg)	Stud	49.50	71.10	-5.280 (45)		<0.001
Sg (g/Kg)	Stud	540.08	460.71	3.846 (45)		<0.001
S (meq/100g)	MW	0.92	0.55		579	<0.001
Acidité (meq/100g)	Stud	6.05	6.45	-1.54		0.131
CECe (meq/100g)	Stud	7.00	7.03	-0.098		0.922
S/T	MW	0.11	0.08		600	<0.001

Douglas 15-30 cm

Sous le deuxième niveau, des différences au niveau du carbone organique total, de la matière organique totale et de l'azote total sont notables avec des valeurs supérieures dans le bloc 1. Seul le C/N n'est pas significativement différent d'un bloc à l'autre (on peut toutefois noter que la probabilité est proche de la limite que l'on s'est fixé, à savoir 0.05). Comme pour le niveau supérieur des différences significatives dans la granulométrie sont notables à l'exception des limons fins. De même on observe une différence sur la CEC (S) avec des valeurs supérieures dans le bloc 1. Cette différence tient principalement à une différence dans le potassium échangeable et, dans une moindre mesure, dans le magnésium échangeable. Une différence est constatée dans l'acidité d'échange (bloc 1 > bloc 2), ceci est du à une différence notable dans l'aluminium échangeable. Au final, on n'observe pas de différences dans la

CECe. Les différences dans la CEC induisent une différence significative dans le taux de saturation avec des valeurs supérieures dans le bloc 1.

Tableau VII-4 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour le Douglas sur 15-30 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	MW	20.22	17.80		446	0.019
MO (g/Kg)	MW	34.80	30.90		445	0.019
N tot (g/Kg)	MW	1.15	1.06		388.5	0.031
C/N	MW	17.51	16.41		430	0.052
Arg (g/Kg)	Stud	186.50	214.15	-2.863 (29)		0.008
Lf (g/Kg)	Stud	175.00	185.22	-0.871 (29)		0.391
Lg (g/Kg)	Stud	57.50	75.18	-3.958 (29)		<0.001
Sf (g/Kg)	Stud	51.50	74.11	-4.415 (29)		<0.001
Sg (g/Kg)	Stud	529.50	451.33	3.313 (29)		0.002
S (meq/100g)	MW	0.23	0.17		488	<0.001
Acidité (meq/100g)	Stud	4.04	3.67	2.113		0.041
CECe (meq/100g)	MW	4.19	3.78		430	0.052
S/T	MW	0.055	0.049		445	0.020

Hêtre 0-15 cm

Dans le premier niveau, on constate tout d'abord l'absence de différences dans le pool organique, si ce n'est dans le C/N. Pour la fraction minérale, la granulométrie montre des différences d'un bloc à l'autre, à l'exception des sables fins. On peut noter une différence dans la CEC (bloc 1 > bloc 2), celle-ci tient essentiellement à des différences entre les éléments échangeables K, Mn, Mg et Ca. On peut observer aussi une différence dans l'acidité d'échange avec des valeurs supérieures dans le bloc 2 vis-à-vis du bloc 1 (cette différence tient à la différence dans l'aluminium échangeable). La CECe n'est pas significativement différente, par contre les différences dans la CEC induisent une différence dans le taux de saturation, avec un S/T supérieur dans le bloc 1.

Tableau VII-5 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour le hêtre sur 0-15 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	Stud	49.35	46.69	1.188 (49)		0.241
MO (g/Kg)	Stud	84.87	80.77	1.057 (49)		0.296
N tot (g/Kg)	Stud	2.74	2.52	1.900 (49)		0.063
C/N	MW	17.90	18.49		312	0.036
Arg (g/Kg)	MW	191.00	225.00		10	0.001
Lf (g/Kg)	Stud	162.25	174.09	-2.216 (37)		0.033
Lg (g/Kg)	Stud	60.50	71.63	-3.720 (37)		<0.001
Sf (g/Kg)	Stud	68.75	75.06	-1.396 (37)		0.171
Sg (g/Kg)	Stud	517.17	454.71	3.811 (37)		<0.001
S (meq/100g)	MW	0.89	0.67		601	<0.001
Acidité (meq/100g)	Stud	6.13	6.84	-2.840		0.007
CECe (meq/100g)	Stud	7.11	7.55	-1.484 (49)		0.144
S/T	Stud	0.13	0.09	6.027 (49)		<0.001

Hêtre 15-30 cm

Dans le second niveau, on constate des différences significatives pour tout le pool organique avec des valeurs dans le bloc 1 supérieures aux valeurs du bloc 2. Pour la granulométrie, on remarque tout d'abord la présence de différences significatives pour toutes les fractions à l'exception des limons fins. On ne constate pas de différences dans la CEC malgré de légères différences (significatives) dans les concentrations en Mn et Mg échangeables (valeurs bloc 1 > bloc 2). On n'observe pas non plus de différences dans les autres paramètres, que ce soit l'acidité d'échange (malgré des valeurs significativement supérieures dans le bloc 2), dans la CECe (T) ou dans le taux de saturation.

Tableau VII-6 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour le hêtre sur 15-30 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	Stud	22.74	18.01	4.373 (49)		<0.001
MO (g/Kg)	Stud	39.11	31.15	4.271 (49)		<0.001
N tot (g/Kg)	MW	1.25	1.06		548.5	0.007
C/N	Stud	17.89	16.62	4.444 (49)		<0.001
Arg (g/Kg)	Stud	159.50	219.09	-8.991 (37)		<0.001
Lf (g/Kg)	MW	184.00	185.00		79	0.982
Lg (g/Kg)	Stud	62.00	76.74	-3.791 (37)		<0.001
Sf (g/Kg)	Stud	67.25	78.20	-2.545 (37)		0.015
Sg (g/Kg)	Stud	532.50	441.66	4.899 (37)		<0.001
S (meq/100g)	MW	0.22	0.21		468	0.296
Acidité (meq/100g)	Stud	3.85	3.99	-0.784 (49)		0.437
CECe (meq/100g)	Stud	4.08	4.22	-0.723 (49)		0.473
S/T	MW	0.05	0.05	8.019 (49)		0.107

TSF 0-15 cm

> *Rappel : dans le cas du TSF le « bloc 2 » est une zone appartenant au bloc 1 et considérée comme « mathématiquement » différente afin de tester la variabilité intraplacette et la pertinence des différences entre « blocs ».*

Dans le premier niveau, on remarque qu'il y a des différences dans les teneurs en carbone organique, matière organique totale et azote total avec des valeurs supérieures dans le « bloc 2 ». La qualité de la matière organique (C/N) par contre ne présente pas de différences. Les différentes fractions granulométriques sont différentes d'un « bloc » à l'autre, à l'exception des sables fins (cependant il faut signaler que la probabilité est proche de la limite considérée de 0.05). Une différence est notable dans la CEC avec des valeurs supérieures dans le bloc 1, celle-ci tient à des différences significatives dans les valeurs en K et Fe échangeables. On ne note pas de différences dans l'acidité d'échange. Au final, la CECe n'est pas différente d'un « bloc » à l'autre, par contre le taux de saturation est plus élevé dans le « bloc 1 ».

Tableau VII-7 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour la forêt native sur 0-15 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	Stud	47.40	52.51	-2.539 (48)		0.014
MO (g/Kg)	Stud	81.53	90.84	-2.678 (48)		0.010
N tot (g/Kg)	Stud	2.47	2.73	-2.353 (48)		0.023
C/N	Stud	19.41	19.25	0.501 (48)		0.619
Arg (g/Kg)	Stud	163.58	215.33	-5.735 (32)		0.001
Lf (g/Kg)	Stud	150.00	172.50	-3.303 (32)		0.002
Lg (g/Kg)	Stud	54.00	67.77	-4.361 (32)		<0.001
Sf (g/Kg)	Stud	56.33	65.07	-1.977 (32)		0.057
Sg (g/Kg)	MW	594.00	477.50		117	0.013
S (meq/100g)	MW	0.82	0.63		681	<0.001
Acidité (meq/100g)	MW	6.20	6.48		464	0.368
CECe (meq/100g)	Stud	7.05	7.12	-0.218 (48)		0.828
S/T	MW	0.11	0.09		708	<0.001

TSF 15-30 cm

Dans le deuxième niveau, les observations faites précédemment sur le pool organique sont inversés avec l'absence de différences notables dans le carbone organique, la matière organique totale et l'azote total. De même le C/N a un comportement inverse avec ici des différences significatives (le « bloc 1 » présentant des valeurs supérieures). Pour ce qui est de la granulométrie, on constate qu'il existe des différences à l'exception des sables fins (comme précédemment) mais aussi des limons fins. Comme dans le premier niveau, on observe une différence dans la CEC avec le « bloc 1 » présentant des valeurs supérieures, celle-ci étant aussi due à des différences dans les teneurs en K et Fe échangeables (et aussi du Mg mais dans un moindre mesure). On ne note pas de différence dans l'acidité d'échange malgré une légère différence mais toutefois significative dans le proton. Au final, la CECe n'est pas significativement différente d'un « bloc » à l'autre, le taux de saturation est par contre plus élevé dans le « bloc 1 » vis-à-vis du « bloc 2 ».

Tableau VII-8 : Compilation des valeurs des moyennes et médianes ainsi que des résultats des tests pour la forêt native sur 15-30 cm.

	Test	Moyenne (mediane) Bloc1	Moyenne (mediane) Bloc2	t (ddl)	T	P
C org (g/Kg)	MW	24.35	20.70		624	0.125
MO (g/Kg)	MW	41.90	35.70		618.5	0.152
N tot (g/Kg)	MW	1.21	1.16		600	0.275
C/N	Stud	19.37	18.49	2.407 (51)		0.020
Arg (g/Kg)	Stud	154.50	198.06	-4.000 (35)		<0.001
Lf (g/Kg)	Stud	177.00	177.97	-0.743 (35)		0.463
Lg (g/Kg)	Stud	57.00	66.48	-2.278 (35)		0.029
Sf (g/Kg)	Stud	63.00	65.24	-0.462 (35)		0.647
Sg (g/Kg)	Stud	555.50	492.24	2.411 (35)		0.021
S (meq/100g)	MW	0.25	0.19		724	<0.001
Acidité (meq/100g)	MW	3.60	3.21		602	0.259
CECe (meq/100g)	MW	3.98	3.39		644	0.058
S/T	MW	0.06	0.05		712	0.002

Bilan sur la comparaison entre blocs :

Malgré des différences notables que ce soit dans le pool organique ou dans le pool minéral, la CECe n'est globalement pas différente entre le bloc 1 et le bloc 2.

Les différences observées dans la placette de TSF tiennent essentiellement pour de la variabilité spatiale intraplacette.

Si on regarde l'amplitude des différences entre les différents blocs pour un même niveau, on se rend facilement compte qu'elles sont du même ordre de grandeur. On peut même localement constater des différences de moyennes (« bloc 1 » – « bloc 2 ») plus importantes pour le TSF vis-à-vis des autres essences (exemple le carbone organique total) alors qu'il s'agit en fait du même bloc.

De plus, la CECe n'étant pas très différente d'un bloc à l'autre et compte-tenu des biais analytiques et temporels (prélèvement à des dates différentes) existants, du biais possible suite à la pondération (moyenne des 0-5, 5-10 et 10-15 à comparer avec du 0-15) on considérera dans la suite de l'étude qu'il n'y a pas de différences marquantes entre le deux blocs, pouvant être sources de différences dans l'effet essence en fonction du type de solution.

Annexe C : La base de données des solutions dites « aériennes » (pluviolessivats et écoulements de troncs) par essence et type de solution (données en µmol.L^{-1}).

Douglas pluviolessivats	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	91	0	5.78	0.44	0.05	0.09	2.64	6.90	4.26	5.79	5.53	6.10	-0.67	1.54	0.07	0.40	525.54	3052.69
H (µeq/L)	91	0	3.32	7.18	0.75	1.50	54.83	54.95	0.13	1.62	0.79	2.99	5.74	36.22	0.33	<0.001	301.97	5636.92
F	91	1	52.99	62.52	6.59	13.09	393.07	393.07	0.00	34.14	5.84	76.47	2.34	8.91	0.20	<0.001	4768.83	600512.78
Cl	91	0	5529.65	3340.45	350.17	695.68	14920.94	15544.50	623.56	5069.76	2824.10	7663.90	0.85	0.19	0.12	0.00	503198.06	3786780639.12
NO2	91	8	62.15	92.70	10.18	20.24	411.81	411.81	0.00	18.85	0.00	86.24	1.97	3.55	0.25	<0.001	5158.15	1025137.84
NO3	91	0	3080.78	3591.49	376.49	747.96	22448.78	22565.56	116.78	1878.76	842.24	3703 38	2.84	10.61	0.21	<0.001	280350.69	2024586792.68
PO4	91	1	0.66	2.70	0.29	0.57	18.64	18.64	0.00	0.00	0.00	0.00	5.58	33.02	0.49	<0.001	59.20	687.79
SO4	91	0	504.10	451.45	47.32	94.02	2626.49	2719.09	92.60	358.96	221 25	647.51	2.70	9.50	0.18	<0.001	45873.03	41466795.27
S	91	12	1543.34	1281.40	144.17	287.02	8101.91	8421.52	319.60	1004.04	742 57	2098.33	2.59	10.19	0.18	<0.001	121923.71	316244574.70
P	91	0	14.94	44.39	4.65	9.25	343.75	343.75	0.00	0.00	0.00	6.23	5.28	34.43	0.38	<0.001	1359.24	197651.00
Fe	91	0	8.45	8.80	0.92	1.83	43.18	43.18	0.00	6.00	2.40	10.23	1.97	4.41	0.20	<0.001	769.33	13471.02
Si	91	0	78.86	92.64	9.71	19.29	663.33	663.33	0.00	55.26	21.32	101.99	3.38	17.33	0.20	<0.001	7176.60	1338386.09
Mn	91	0	149.99	165.58	17.36	34.48	1135.57	1136.69	1.13	109.36	47.96	197.51	3.17	14.53	0.18	<0.001	13649.08	4514629.25
Mg	91	0	945.21	857.01	89.84	178.48	5899.73	6054.39	154.66	672.79	387.45	1251.19	2.96	13.58	0.18	<0.001	86013.97	147403318.96
Al	91	0	96.91	104.58	10.96	21.78	391.11	391.11	0.00	68.83	1.41	148.37	1.14	0.49	0.18	<0.001	8819.04	1838907.46
Ca	91	0	909.91	884.54	92.73	184.21	5593.73	5692.21	98.48	597.30	349 97	1094.37	2.57	9.45	0.19	<0.001	82801.39	145757775.84
Na	91	0	3542.77	2315 22	242.70	482.17	10996.52	11215.80	219.28	3146.40	1666.19	4788.66	0.99	0.71	0.11	0.01	322392.19	1624584946.48
K	91	0	1736.54	1580.42	165.67	329.14	11059.98	11237.50	177.52	1325.87	764.16	2188.47	3.01	14.06	0.17	<0.001	158025.52	499213641.29
NH4	91	0	10285.77	9957.23	1043.80	2073.69	49467.06	50253.69	786.63	6713.37	3463.42	13546 97	2.02	4.62	0.17	<0.001	936004.72	18550701885.92
DOC	73	0	1097.86	912.27	106.77	212.85	5385.50	5614.17	228.67	810.42	460.19	1530 21	2.27	7.59	0.19	<0.001	80143.92	147907343.49
TN	60	39	298.69	213.60	46.61	97.23	684.34	751.61	67.27	235.33	129.93	444.97	0.96	-0.29	0.18	0.08	6272.55	2786064.20

Hêtre pluviolessivats	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	96	0	5.93	0.46	0.05	0.09	2.17	6.87	4.70	5.98	5.62	6.24	-0.39	0.07	0.07	0.26	569.71	3401.13
H (µeq/L)	96	0	2.16	3.23	0.33	0.65	19.82	19.95	0.14	1.06	0.58	2.40	3.39	12.87	0.27	<0.001	207.22	1438.53
F	96	2	14.09	25.18	2.60	5.16	150.72	150.72	0.00	0.00	0.00	20.10	3.18	12.39	0.29	<0.001	1324.77	77640.03
Cl	96	3	1776.08	954.35	98.96	196.55	4139.09	4614.19	475.10	1624.94	1050.28	2247.68	1.08	0.95	0.11	0.01	165175.58	377158051.13
NO2	96	8	117.25	326.49	34.80	69.18	1805.10	1805.10	0.00	11.42	0.00	42.62	3.64	13.61	0.39	<0.001	10318.34	10483811.11
NO3	96	3	672.94	821.63	85.20	169.21	4686.35	4686.35	0.00	417.99	198.33	822.42	2.59	7.76	0.21	<0.001	62582.98	104220484.99
PO4	96	2	2.86	11.09	1.14	2.27	81.18	81.18	0.00	0.00	0.00	0.00	5.15	30.09	0.49	<0.001	269.22	12200.14
SO4	96	3	188.74	132.98	13.79	27.39	705.85	734.17	28.32	150.07	105.82	215.82	2.04	4.85	0.19	<0.001	17552.44	4939719.65
S	96	16	550.47	326.93	36.55	72.75	1972.38	2069.38	97.00	468.31	363.82	667.71	2.07	6.86	0.12	0.01	44037.44	32684870.24
P	96	0	22.27	46.91	4.79	9.50	319.77	319.77	0.00	2.92	0.00	18.35	3.59	17.18	0.32	<0.001	2137.85	256620.63
Fe	96	0	5.67	6.55	0.67	1.33	33.63	33.63	0.00	3.78	1.72	6.67	2.42	6.69	0.21	<0.001	544.08	7160.94
Si	96	0	112.40	122.74	12.53	24.87	601.10	601.10	0.00	76.80	0.00	176.29	1.22	1.62	0.18	<0.001	10790.09	2643859.07
Mn	96	1	18.40	15.01	1.54	3.06	69.91	70.40	0.50	13.98	5.64	26.35	1.14	0.98	0.12	0.00	1748.04	53349.13
Mg	96	1	182.22	127.03	13.03	25.88	827.11	850.63	23.52	161.94	95.48	224.54	2.05	7.44	0.13	<0.001	17311.02	4671207.48
Al	96	0	47.97	85.09	8.69	17.24	412.68	412.68	0.00	0.28	0.00	62.23	2.44	5.90	0.29	<0.001	4604.62	908714.89
Ca	96	1	218.27	229.69	23.57	46.79	1569.59	1596.73	27.14	174.61	75.01	254.17	3.30	15.10	0.21	<0.001	20735.41	9485223.72
Na	96	0	1098.05	806.08	82.27	163.33	4932.83	5104.63	171.79	869.66	642.24	1286.94	2.41	7.72	0.18	<0.001	105412.44	177474777.75
K	96	0	1302.69	1316.03	134.32	266.65	6933.50	6933.50	0.00	967.09	103.68	2159.52	1.29	2.42	0.16	<0.001	125058.25	327446528.34
NH4	96	0	2648.71	4537.41	463.10	919.36	40640.39	40640.39	0.00	1478.25	706.90	3103.22	6.54	52.57	0.28	<0.001	254275.91	2629369359.33
DOC	74	0	810.47	1773.43	206.16	410.87	13377.18	13450.00	72.83	375.04	205.92	612.75	5.71	37.05	0.35	<0.001	59974.91	278196086.92
TN	57	35	90.36	61.33	13.08	27.19	247.18	279.02	31.83	70.70	46.70	118.06	1.82	3.62	0.19	0.04	1987.98	258617.85

TSF pluviolessivats	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	96	0	5.84	0.61	0.06	0.12	2.33	6.78	4.45	5.85	5.48	6.33	-0.33	-0.67	0.07	0.34	560.89	3312.24
H (µeq/L)	96	0	3.84	6.39	0.65	1.30	35.32	35.48	0.17	1.43	0.47	3.31	2.82	8.52	0 30	<0 001	368 32	5296.60
F	96	2	24.10	33.46	3.45	6.85	218.01	218.01	0.00	13.33	0.00	37.79	2.64	11.36	0.24	<0.001	2265.20	158677.84
Cl	96	2	4029.20	2486.68	256.48	509.32	11490.17	11950.42	460.25	3424.43	2174.42	5238.65	1.11	1.15	0.12	0.00	378745.08	2101113672.65
NO2	96	11	80.98	276.95	30.04	59.74	2120.06	2120.06	0.00	9.18	0.00	57.91	5.86	38.03	0 39	<0.001	6882.87	7000226.39
NO3	96	2	1268.66	1751.24	180.63	358.69	9939.69	9939.69	0.00	636.92	205.93	1596.18	2.65	8.35	0 23	<0 001	119254.41	436508348.57
PO4	96	4	6.39	16.13	1.68	3.34	81.08	81.08	0.00	0.00	0.00	0.00	2.93	8.58	0.46	<0 001	588 27	27434.82
SO4	96	2	300.93	264.28	27.26	54.13	1682.87	1708.14	25.27	234.39	153.50	343.72	2.94	11.03	0 22	<0.001	28287.21	15008105.31
S	96	16	879.43	567.06	63.40	126.19	2914.26	3140.56	226.30	765.68	533.89	1069.72	2.14	5.29	0.17	<0 001	70354.58	87274623.58
P	96	0	42.26	144.13	14.71	29.20	960.86	960.86	0.00	3.81	0.00	15.74	5.24	28.69	0 39	<0 001	4056.96	2144871.62
Fe	96	1	5.54	4.69	0.48	0.96	23.66	23.66	0.00	4.17	2.38	7.15	1.51	2.73	0.12	<0 001	526.45	4984.22
Si	96	0	147.08	156.86	16.01	31.78	797.16	797.16	0.00	106.46	21 04	206.39	1.49	2.55	0.17	<0.001	14119.29	4414024.45
Mn	96	0	39.14	38.99	3.98	7.90	235.72	237.05	1.33	27.02	13.65	47.24	2.48	8.22	0.17	<0.001	3757.45	291491.84
Mg	96	0	458.27	416.37	42.50	84.37	2601.80	2636.32	34.52	367.61	201.36	524.13	2.89	11.03	0 20	<0 001	43994.17	36630941.18
Al	96	0	44.62	60.68	6.19	12.30	300.58	300.58	0.00	24.59	0.00	69.79	2.02	5.11	0 23	<0 001	4283.57	540941.16
Ca	96	0	394.39	464.95	47.45	94.21	2863.16	2886.57	23.41	259.31	139.07	432.55	3.29	13.50	0.23	<0.001	37860.97	35468667.77
Na	96	0	2330.19	1434.63	146.42	290.68	6431.11	6849.06	417.94	2080.26	1170.87	3225.87	1.01	0.82	0.11	0.01	223698.07	716784078.65
K	96	1	2134.75	2007.35	205.95	408.92	10127.42	10204.02	76.60	1642.45	636.90	2891.47	1.90	4.29	0.15	<0.001	202801.20	811696986.94
NH4	96	0	4207.23	6874.18	701.59	1392.84	47533.09	47533.09	0.00	2447.52	935.14	4671.90	4.19	20.83	0.27	<0.001	403893.72	6188429714.67
DOC	74	0	967.30	1145.97	133.22	265.50	5378.92	5566.67	187.75	637.71	351.67	963.33	2.83	7.75	0 28	<0.001	71580.17	165106571.26
TN	62	40	133.29	99.84	21.29	44.27	388.78	422.56	33.78	94.33	70.03	174.95	1.88	3.59	0 21	0.01	2932.41	600179.76

Douglas troncs	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	240	64	5.00	0.42	0.03	0.06	2.20	6.23	4.03	4.96	4.70	5.19	0.49	0.38	0.10	<0.001	880.79	4438.33
H (µeq/L)	240	64	14.79	14.26	1.08	2.12	92.74	93.33	0.59	10.97	6.46	19.95	2.41	7.62	0.22	<0.001	2603.08	74069.17
F	240	64	66.08	46.87	3.53	6.97	171.59	171.59	0.00	78.07	19.38	97.76	-0.06	-0.87	0.16	<0.001	11630.68	1152962.22
Cl	240	64	6903.59	6122.60	461.51	910.84	48961.32	49476.73	515.40	4698.83	3290.65	8963.79	2.98	14.56	0 21	<0.001	1215030.97	14948153469.42
NO2	240	80	22.97	46.77	3.70	7.30	207.03	207.03	0.00	0.00	0.00	28.25	2.64	6.72	0 33	<0.001	3674.35	432237.86
NO3	240	64	4718.53	5597.22	421.91	832.68	33760.55	33770.66	10.11	2877.15	1120.33	5315.86	2.35	6.53	0 24	<0 001	830461.95	9401112715.22
PO4	240	69	1.48	7.02	0.54	1.06	64.27	64.27	0.00	0.00	0.00	0.00	6.21	45.10	0 52	<0 001	252.45	8743.71
SO4	240	64	725.09	818.82	61.72	121.81	6421.37	6493.38	72.02	400.20	243.30	905.22	3.14	14.84	0.27	<0.001	127615.17	209863892.93
S	240	83	2274.14	2466.09	196.82	388.77	16524.11	16967.56	443.45	1300.78	805.18	2478.00	2.98	11.00	0 24	<0 001	357039.92	1760684706.00
P	240	64	14.51	33.68	2.54	5.01	173.38	173.38	0.00	0.57	0.00	11.31	3.50	12.83	0 33	<0 001	2553.64	235556.53
Fe	240	64	19.82	21.35	1.61	3.18	128.21	129.58	1.38	15.87	8.72	23.84	3.89	17.72	0 21	<0 001	3488.95	148929.46
Si	240	64	144.68	152.54	11.50	22.69	618.34	618.34	0.00	110.64	37.64	172.74	1.71	2.64	0 20	<0.001	25463.72	7756095.70
Mn	240	64	292.19	375.06	28.27	55.80	2416.68	2420.82	4.14	186.59	81.58	277.22	2.91	9.77	0.29	<0.001	51424.67	39643084.09
Mg	240	64	1850.62	2591.88	195.37	385.59	20363.43	20390.00	26.57	1080.59	452.81	1839.33	3.58	17.34	0 29	<0 001	325708.94	1778388035.45
Al	240	64	242.04	243.62	18.36	36.24	1156.86	1156.86	0.00	135.59	68.14	351.69	1.78	3.87	0.18	<0.001	42599.71	20697751.34
Ca	240	64	1895.89	2246.75	169.36	334.24	14950.33	14983.76	33.43	1223.23	473.79	2005.41	2.62	8.44	0.26	<0.001	333676.77	1515996933.14
Na	240	64	4324.29	3446.66	259.80	512.75	25832.10	26431.30	599.20	2956.26	2306.35	5418.70	2.62	10.48	0.27	<0.001	761075.08	5370015009.90
K	240	64	2611.43	2139.51	161.27	318.29	11115.97	11505.68	389.72	1712.44	1365.77	3163.90	2.44	6.88	0.19	<0.001	459611.66	2001308078.77
NH4	240	64	10145.29	9798.55	738.59	1457.70	41961.97	42627.35	665.38	6407.17	3800.18	14411.04	1.58	2.03	0 22	<0 001	1785571.74	34917191502.58
DOC	230	85	2264.17	1474.48	122.45	242.03	6295.50	6638.33	342.83	1966.67	1084.79	2785.83	1.21	1.12	0.16	<0.001	328304.17	1056402826.21
TN	230	188	337.43	331.93	51.22	103.44	2125.99	2188.44	62.45	276.12	152.39	485.51	4.35	24.17	0 29	<0.001	14172.22	9299555.36

Hêtre troncs	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	236	63	5.96	0.37	0.03	0.06	1.82	6.73	4.91	5.97	5.73	6.26	-0.42	0.43	0.06	0.10	1031.58	6174.47
H (µeq/L)	236	63	1.63	2.08	0.16	0.31	12.12	12.30	0.19	1.07	0.55	1.86	4.02	18.06	0 24	<0.001	282.69	1203.95
F	240	68	19.88	19.67	1.50	2.96	95.69	95.69	0.00	15.74	0.00	34.52	0.97	1.21	0.17	<0.001	3419.71	134155.04
Cl	240	68	2206.11	2974.42	226.80	447.68	25383.79	25903.42	519.64	1478.44	1030.61	2425.84	6.21	46.24	0 29	<0.001	379450.84	2349978721.64
NO2	240	88	56.64	152.66	12.38	24.47	831.39	831.39	0.00	14.20	0 00	39.97	4.50	20.16	0.36	<0.001	8609.85	4006655.56
NO3	240	68	986.64	1635.43	124.70	246.15	13484.86	13484.86	0.00	435.42	192.76	1171.17	5.55	38.87	0.27	<0.001	169701.16	624794155.91
PO4	240	73	0.06	0.51	0.04	0.08	4.57	4.57	0.00	0.00	0.00	0.00	8.75	76.80	0 53	<0.001	10.19	42.92
SO4	240	68	217.21	215.79	16.45	32.48	1559.12	1611.25	52.14	140.47	112.23	219.53	3.71	19.20	0 27	<0.001	37360.46	16078022.67
S	240	83	637.08	646.83	51.62	101.97	4810.07	4949.20	139.13	432.65	348.06	667.03	4.42	24.83	0.25	<0.001	100021.54	128991088.72
P	240	63	27.41	62.60	4.71	9.29	338.64	338.64	0.00	4.17	0.00	16.40	3.78	15.46	0 34	<0.001	4850.80	822701.36
Fe	240	63	6.60	6.52	0.49	0.97	32.44	32.44	0.00	3.91	3.13	7.31	2.40	5.90	0 22	<0.001	1168.59	15197.41
Si	240	63	148.36	117.15	8.81	17.38	506.31	506.31	0.00	138.90	49.93	197.45	1.10	1.10	0.10	<0.001	26260.38	6311603.42
Mn	240	63	25.23	86.89	6.53	12.89	820.96	820.96	0.00	12.49	5 93	21.77	8.84	79.68	0.39	<0.001	4466.07	1441298.62
Mg	240	63	188.46	426.24	32.04	63.23	3963.95	3983.24	19.29	106.77	69.29	160.29	8.14	70.88	0 35	<0.001	33357.69	38262324.15
Al	240	65	26.83	57.88	4.38	8.64	296.87	296.87	0.00	0.00	0.00	32.56	3.34	11.94	0 32	<0.001	4695.16	708843.70
Ca	240	63	173.49	381.13	28.65	56.54	3543.69	3563.23	19.55	114.60	53.79	162.30	8.11	70.57	0.34	<0.001	30708.48	30893160.54
Na	240	63	1267.37	1471.35	110.59	218.26	12224.24	12417.22	192.98	788.97	612.25	1324.97	5.28	36.37	0.26	<0.001	224323.57	665318024.18
K	240	63	1411.49	888.75	66.80	131.84	6397.07	6593.36	196.30	1333.72	868.65	1657.17	3.11	13.92	0.16	<0.001	249832.94	491654017.36
NH4	240	64	4708.87	7011.92	528.54	1043.14	35779.99	35779.99	0.00	3000.30	1096.14	5368.86	3.48	12.78	0.27	<0.001	828761.04	12506751174.68
DOC	230	85	785.59	559.50	46.46	91.84	3573.50	3760.83	187.33	665.58	444.67	962.50	2.96	11.43	0.17	<0.001	113911.17	134566217.19
TN	230	187	159.69	279.82	42.67	86.12	1355.90	1386.87	30.97	79.87	61.34	188.72	4.18	17.11	0.41	<0.001	6866.60	4385188.72

Annexe D : La base de données des solutions de sol par essence et profondeur ($\mu mol.L^{-1}$).

Douglas litière	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	96	25	4.86	0.49	0 06	0.12	1.92	5.98	4.06	4.73	4.46	5.26	0 56	-0.73	0.12	0.01	344 83	1691 68
H	96	25	22.65	19 20	2 28	4.54	86.05	87.10	1.05	18.62	5.48	35 08	0 95	0.46	0.13	0.00	1607.81	62199.47
F	96	26	0.70	0.71	0 09	0.17	3.03	3.03	0 00	0.63	0 00	1.19	0 99	0.96	0.18	<0.001	49.24	69.75
Cl	96	25	163.06	85 80	10.18	20.31	483.00	515.11	32.11	158 86	97.45	203.06	1.18	2.99	0.10	0.10	11577.25	2403077.67
NO2	96	33	3.83	11 01	1 39	2.77	47.32	47 32	0 00	0.00	0 00	0.22	2 99	7.71	0.43	<0.001	241.44	8435.87
NO3	96	25	160.53	142.30	16.89	33.68	574.88	574.88	0 00	126 22	44.03	242.86	0 96	0.19	0.17	<0.001	11397.62	3247090.87
PO4	96	26	2.40	4.26	0 51	1.02	18.89	18 89	0 00	0.00	0 00	3.26	2 23	4.76	0.29	<0.001	167.82	1654.73
SO4	96	25	34.62	18.79	2 23	4.45	80.40	87 58	7.19	29.60	20.72	48.53	0 92	0.38	0.14	0.00	2458.06	109818.87
S	96	36	41.87	17.47	2 26	4.51	76.47	92 08	15.61	40.02	29.82	52.06	0 68	0.29	0.07	0.62	2512.43	123202.24
P	96	25	5.09	8.45	1 00	2.00	44.53	44 53	0 00	1.07	0.12	4.63	2 37	6.54	0.32	<0.001	361.21	6838.99
Fe	96	25	4.43	2 89	0 34	0.68	10.08	10 56	0.48	4.61	1 29	6.82	0.14	-1.17	0.13	0.01	314 21	1973 97
Si	96	25	46.05	27.15	3 22	6.43	108.43	117.27	8 84	40.34	24.21	61.94	0 81	-0.01	0.12	0.01	3269.46	202149.58
Mn	96	25	18.86	10 60	1 26	2.51	53.15	57.12	3 97	16.08	11.00	25.75	1.10	1.50	0.14	0.00	1338.68	33100.05
Mg	96	25	28.72	14 36	1.70	3.40	64.93	70 22	5 29	29.23	17.34	36.62	0.44	-0.13	0.06	0.67	2039.40	73008.70
Al	96	25	22.34	12.40	1.47	2.94	51.70	51 93	0 23	23.33	10.75	31.15	0 23	-0.69	0.09	0.14	1585.80	46179.60
Ca	96	25	58.55	27 92	3 31	6.61	135.02	146.81	11.78	57.49	41.19	72.79	0.75	0.84	0.08	0.37	4156.72	297926.08
Na	96	25	59.76	27 66	3 28	6.55	143.25	159.03	15.77	54.68	41.40	75.64	1.14	1.95	0.09	0.14	4242.84	307111.97
K	96	25	61.41	36 51	4 33	8.64	149.18	157.37	8.18	49.46	31.16	84.60	1 05	0.30	0.15	<0.001	4360.40	361096.74
NH4	96	25	71.07	72 09	8 56	17.06	282.81	286.63	3 83	44.20	19.83	89.61	1 59	1.80	0.18	<0.001	5046.17	722439.11
DOC (µM)	93	41	2827 52	1090.38	151.21	303 56	4590 34	5444.63	854.29	2725.65	2189.84	3352.21	0.49	0.10	0.12	0.08	147030.81	476367264.03
TN	93	77	312 20	174.15	43.54	92.80	552.89	688.87	135.97	259 53	170.88	448.36	1 02	-0.18	0.27	0.00	4995.22	2014416.91

Hêtre Litières	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	96	7	4.71	0.48	0 05	0.10	2.78	6.57	3.79	4.62	4.43	4.83	1.78	4.55	0.17	<0.001	419 59	1998.12
H	96	7	28.41	23 98	2 54	5.05	161.91	162.18	0.27	23.99	14.79	37.15	2.78	12.10	0.15	<0.001	2528.26	122427.85
F	96	7	0.27	0.35	0 04	0.07	1.83	1.83	0 00	0.22	0 00	0.42	2 39	7.69	0.23	<0.001	23.62	17.27
Cl	96	7	66.49	32.75	3.47	6.90	137.37	147.90	10.53	61.90	40.61	83.40	0 65	-0.25	0.09	0.07	5917.96	487879.92
NO2	96	27	0.50	3.10	0 37	0.75	25.66	25 66	0 00	0.00	0 00	0.00	8.10	66.59	0.44	<0.001	34.27	670.75
NO3	96	8	95.74	77.70	8 28	16.46	431.51	431.51	0 00	72.88	38.83	133.90	1.48	3.13	0.14	<0.001	8425.47	1331895.27
PO4	96	7	1.78	6.36	0 68	1.34	50.22	50 22	0.00	0.00	0 00	0.73	6.13	41.96	0.39	<0.001	158.15	3845 62
SO4	96	7	19.70	12 09	1 28	2.55	77.58	82 99	5.41	17.97	11.93	22 82	2 53	8.97	0.19	<0.001	1753.37	47399.53
S	96	20	25.32	15 27	1.75	3.49	114.60	122.30	7.71	23.56	17.68	27.75	3 92	22.03	0.23	<0.001	1924.52	66231.81
P	96	7	3.97	8.80	0 93	1.85	56.64	56 64	0.00	1.39	0.15	2.80	4.42	22.50	0.34	<0.001	353 23	8211.49
Fe	96	7	5.11	2.29	0 24	0.48	11.89	12 31	0.42	5.70	3.13	6.64	-0 07	-0.15	0.16	<0.001	454.66	2784.88
Si	96	7	23.81	12.76	1 35	2.69	65.29	67 89	2 60	22.50	14.26	32.20	0.76	1.01	0.07	0.40	2119.47	64797.48
Mn	96	7	11.06	6.68	0.71	1.41	37.44	37 64	0 20	9.58	6.73	13.22	1 61	3.67	0.13	<0.001	984.27	14813.05
Mg	96	7	11.67	5.87	0 62	1.24	34.45	34 94	0.49	10.53	7 56	14.30	1.11	2.18	0.10	0.02	1038.17	15144.21
Al	96	7	17.21	7.85	0 83	1.65	43.37	43 37	0 00	17.35	11.09	22.05	0 25	0.41	0.04	0.88	1531.68	31782.92
Ca	96	7	31.68	17 58	1 86	3.70	87.12	95 26	8.14	25.42	20.08	38.77	1.41	2.31	0.16	<0.001	2819.28	116494.39
Na	96	7	25.92	14 56	1 54	3.07	94.57	100.09	5 52	21.40	16.75	28.41	2 26	7.37	0.20	<0.001	2306.71	78432.46
K	96	7	61.29	23 93	2 54	5.04	127.24	152.05	24.81	59.74	42.83	70.79	1.15	1.90	0.10	0.02	5455.09	384744.35
NH4	96	7	57.17	95 89	10.16	20.20	721.31	721.31	0 00	28.94	15.67	58.18	4 81	28.48	0.28	<0.001	5087.72	1099996.20
DOC (µM)	93	25	2459 57	881.71	106.92	213.42	4465.45	5079.10	613.66	2457.95	1822.65	2969.61	0 52	0.73	0.07	0.57	167250.62	463450359.51
TN	93	73	151 29	47.34	10.59	22.15	167.95	246.68	78.73	150 21	107.64	174.52	0.43	-0.44	0.12	0.54	3025.70	500315.65

TSF litières	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	96	11	4.28	0.45	0 05	0.10	2.33	6.08	3.75	4.17	4 00	4.42	2 21	6.08	0.19	<0.001	363 80	1573 86
H	96	11	71.24	42.10	4 57	9.08	177.00	177.83	0.83	67.61	38.26	100.58	0.42	-0.31	0.06	0.57	6055.61	580322.36
F	96	13	0.76	0.68	0 07	0.15	2.79	2.79	0 00	0.74	0 00	1.10	0.74	0.20	0.17	<0.001	62.79	85.16
Cl	96	13	164.90	111.37	12.22	24.32	559.09	591.20	32.11	135 32	97.12	200.55	1 97	4.48	0.16	<0.001	13686.36	3273824.05
NO2	96	26	0.21	0.76	0 09	0.18	4.32	4.32	0.00	0.00	0 00	0.00	4 21	17.97	0.50	<0.001	14.61	42.47
NO3	96	13	27.77	41 06	4 51	8.97	201.53	201.53	0 00	10.96	1 30	29.16	2.12	4.44	0.26	<0.001	2304.85	202219.92
PO4	96	13	0.44	1.22	0.13	0.27	5.40	5.40	0 00	0.00	0 00	0.00	3.10	8.90	0.45	<0.001	36.73	137.39
SO4	96	13	28.00	14.14	1 55	3.09	66.28	73 66	7 37	24.59	17.47	36.18	1 01	0.59	0.18	<0.001	2324.07	81461.44
S	96	25	37.72	14.41	1.71	3.41	61.94	74.17	12.24	36.46	25.79	46.11	0.49	-0.30	0.09	0.18	2678.35	115567.09
P	96	12	1.25	2.70	0 29	0.59	17.34	17 34	0 00	0.21	0 00	1.52	4.12	19.50	0.32	<0.001	104.89	734.07
Fe	96	12	7.20	3.53	0 39	0.77	17.44	18 51	1.07	7.24	4 02	9.69	0 34	0.26	0.09	0.11	604.61	5384 25
Si	96	12	53.79	23 55	2 57	5.11	103.56	112.32	8.76	52.40	35.35	70.27	0 53	-0.30	0.08	0.15	4518.29	289077.48
Mn	96	12	5.93	3.24	0 35	0.70	13.30	14 58	1 28	5.61	3 28	7.70	0.72	0.08	0.09	0.13	498.10	3822.78
Mg	96	12	18.06	9.84	1 07	2.14	46.30	50 80	4 50	16.68	11.26	22.61	1 21	1.78	0.12	0.00	1517.04	35432.42
Al	96	12	22.62	12.14	1 32	2.63	75.93	81.43	5 50	19.67	14.22	31.41	1 65	5.36	0.14	<0.001	1899.81	55190.12
Ca	96	13	20.50	12 81	1.41	2.80	83.11	88.40	5 28	18.49	11.50	25.71	2 32	9.26	0.13	<0.001	1701.56	48331.23
Na	96	12	56.13	24 08	2 63	5.23	116.49	135.67	19.17	51.00	39.19	71.14	1 02	1.08	0.11	0.02	4714.51	312709.55
K	96	12	75.18	41 57	4 54	9.02	228.90	252.00	23.09	63.66	48.48	91.73	1 80	4.70	0.15	<0.001	6314.94	618194.01
NH4	96	14	29.20	34 20	3.78	7.51	159.14	159.14	0 00	18.82	5 29	36.62	1 94	3.84	0.20	<0.001	2394 03	164609.87
DOC (µM)	93	30	3710 05	1470.09	185.21	370 24	7224 81	7410.49	185.68	3738.55	2818.07	4448.79	-0 04	0.15	0.08	0.42	233733.14	1001153977.80
TN	93	74	150 60	45.05	10.34	21.71	136.69	223.20	86.51	136 62	116.47	195.27	0 20	-1.34	0.15	0.32	2861.46	467477.67

Douglas Bougies -15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	232	134	4.78	0.41	0 04	0.08	2.87	6.73	3 86	4.72	4 55	4.91	1 91	6.78	0.16	<0.001	468.41	2255.19
H	232	134	22.68	18 90	1 91	3.79	137.85	138.04	0.19	19.28	12.30	28.18	3 32	16.51	0.17	<0.001	2222.33	85055.56
F	232	140	1.89	1.81	0.19	0.38	8.41	8.41	0 00	1.55	0 83	2.29	1.41	1.95	0.17	<0.001	173.74	626.34
Cl	232	140	214.93	113.91	11.88	23.59	524.85	584.57	59.72	184 21	137.52	271.55	1 29	1.47	0.14	<0.001	19773.39	5430694.11
NO2	232	150	0.13	0.33	0 04	0.07	1.61	1.61	0 00	0.00	0 00	0.00	3 07	8.88	0.43	<0.001	10.39	10.27
NO3	232	140	341.24	451.57	47.08	93.52	2427 82	2434.22	6.40	171 54	60.92	422.51	2 54	7.21	0.23	<0.001	31394.00	29268760 61
PO4	232	142	0.04	0.14	0 01	0.03	0.96	0.96	0 00	0.00	0 00	0.00	4 65	25.80	0.51	<0.001	3.42	1.75
SO4	232	141	42.05	17 69	1 85	3.68	96.10	103.77	7.68	43.52	27.95	52.11	0.46	0.64	0.06	0.62	3826.10	189032.61
S	232	168	72.92	37.12	4 64	9.27	254.90	285.18	30.28	64.24	51.84	83 80	3 32	16.62	0.15	<0.001	4667.12	427164.00
P	232	135	0.37	0.84	0 08	0.17	4.50	4.50	0 00	0.06	0 00	0.25	3 21	10.96	0.36	<0.001	36.06	80.55
Fe	232	135	0.84	0.53	0 05	0.11	2.80	2.88	0.08	0.72	0.42	1.15	1.15	1.82	0.11	0.00	81.01	94.72
Si	232	135	136.44	43 00	4 37	8.67	208.62	266.18	57.57	132 97	102.54	166.73	0.70	0.17	0.09	0.04	13235.03	1983364.85
Mn	232	135	8.00	6.99	0.71	1.41	36.81	38 22	1.41	5.47	3.14	10.56	2 28	6.64	0.17	<0.001	776.08	10895.77
Mg	232	135	21.76	13 97	1.42	2.82	75.27	78 94	3 67	18.76	11.05	29.07	1.49	3.50	0.12	0.00	2110.66	64664.78
Al	232	135	87.28	91 21	9 26	18.38	496.66	496.66	0 00	54.11	33.06	99.47	2.41	6.30	0.24	<0.001	8466.25	1537559.11
Ca	232	135	25.06	19 81	2 01	3.99	79.02	82 69	3 67	17.04	10.45	33.90	1 24	0.78	0.17	<0.001	2430.68	98564.94
Na	232	135	82.72	35.13	3 57	7.08	218.48	246.80	28.33	79.30	58.40	95.73	1 57	4.31	0.12	0.00	8023 97	782193.82
K	232	135	26.21	25 38	2 58	5.11	87.59	88 65	1 05	16.08	5 94	38.90	1.11	-0.05	0.20	<0.001	2542.20	128442.31
NH4	232	135	32.11	31 65	3 21	6.38	179.18	179.83	0 65	21.36	10.22	44.15	2 05	5.39	0.19	<0.001	3114.17	196155.18
DOC (µM)	217	156	1398 25	759.92	97.30	194 62	4248 38	4795.17	546.79	1209.83	780.18	1805.37	1 80	5.43	0.14	0.00	85293.51	153910673.39
TN	217	203	200.35	101.23	27.06	58.45	272.73	323.27	50.54	186 01	104.43	304.78	-0 03	-1.84	0.21	0.09	2804.86	695161.94

Hêtre Bougies -15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	80	5.43	0.53	0 04	0.08	2.70	7.35	4 65	5.28	5 05	5.61	1 34	1.75	0.14	<0.001	868.76	4762 53
H	240	80	6.00	4.68	0 37	0.73	22.34	22 39	0.04	5.25	2.48	9.02	0 92	0.55	0.10	<0.001	960.70	9249 80
F	240	81	0.75	0.72	0 06	0.11	5.22	5.22	0 00	0.66	0 33	1.05	2.47	11.34	0.15	<0.001	119 52	171.96
Cl	240	81	109.00	64.77	5.14	10.15	443.61	488.98	45.37	95.94	77.46	119.14	3 64	16.20	0.21	<0.001	17330.65	2551897.97
NO2	240	106	0.59	1.22	0.11	0.21	5.88	5.88	0 00	0.00	0 00	0.58	2 87	8.25	0.31	<0.001	79.24	246.02
NO3	240	82	23.51	29.48	2 35	4.63	141.18	141.18	0 00	11.81	3 96	28.60	2 02	4.02	0.21	<0.001	3713.85	223714.84
PO4	240	83	0.04	0.31	0 03	0.05	3.18	3.18	0 00	0.00	0 00	0.00	8 80	80.23	0.52	<0.001	6.59	15.59
SO4	240	81	23.28	6.20	0.49	0.97	39.34	50 58	11.25	21.84	19.23	26.49	1 32	3.54	0.10	<0.001	3702.17	92281.63
S	240	105	32.76	17 69	1 52	3.01	169.03	186.15	17.12	28.62	23.31	37.79	5 29	42.05	0.20	<0.001	4423.05	186840.80
P	240	80	0.55	1.00	0 08	0.16	4.83	4.83	0 00	0.12	0 00	0.55	2 67	7.26	0.29	<0.001	87.84	206.11
Fe	240	80	0.26	0.29	0 02	0.05	1.58	1.58	0 00	0.15	0 09	0.32	2 01	4.50	0.21	<0.001	41.49	24.27
Si	240	81	80.29	36 67	2 91	5.74	262.20	292.45	30.25	74.37	59.93	89.89	2 31	8.58	0.16	<0.001	12765.54	1237397.11
Mn	240	80	2.60	1.62	0.13	0.25	9.61	10.11	0 50	2.16	1 51	3.25	1 86	4.88	0.15	<0.001	415.96	1495.91
Mg	240	80	8.42	4.75	0 38	0.74	30.45	32 64	2.19	6.98	5 23	10.69	2 04	7.27	0.12	<0.001	1346.80	14921.22
Al	240	80	14.51	12.14	0 96	1.90	57.64	57 64	0 00	11.65	4.44	20.95	1 04	0.57	0.13	<0.001	2322.20	57119.29
Ca	240	80	8.13	4.84	0 38	0.76	25.02	26 57	1 56	6.89	4 32	11.70	0 96	1.01	0.12	<0.001	1300.33	14291.57
Na	240	81	40.62	15 30	1 21	2.40	83.57	105.48	21.91	35.98	31.49	44.72	2 06	4.69	0.18	<0.001	6458.56	299327.18
K	240	81	5.35	5.11	0.41	0.80	22.50	22 50	0 00	3.66	1 60	7.60	1 24	0.61	0.18	<0.001	849.96	8673.51
NH4	240	81	16.76	21 21	1 68	3.32	110.69	110.69	0 00	9.84	3.72	20.07	2 58	7.43	0.23	<0.001	2664.18	115711.95
DOC (µM)	225	105	591.43	444.68	40.59	80.38	3254.79	3414.65	159.87	475 02	251.08	723.40	2.74	13.03	0.17	<0.001	70971.77	65505604.12
TN	225	187	86.47	57.90	9 39	19.03	211.11	230.26	19.15	71.61	38.53	111.28	1.18	1.01	0.13	0.11	3285.74	408127.57

TSF Bougies -15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	67	5.34	0.46	0 03	0.07	2.92	7.22	4 30	5.23	5 03	5.58	1 09	1.44	0.14	<0.001	923.14	4961 87
H	240	67	6.90	5.85	0.45	0.88	50.06	50.12	0.06	5.89	2 63	9.33	2 85	16.88	0.12	<0.001	1192.90	14117.23
F	240	69	0.81	0.66	0 05	0.10	4.11	4.11	0 00	0.90	0 00	1.20	0 69	2.33	0.19	<0.001	137 80	184.46
Cl	240	69	175.21	79 31	6 07	11.97	468.26	520.04	51.78	158 67	115.33	223.19	1 07	1.48	0.12	<0.001	29960.76	6318799.33
NO2	240	99	0.42	1.10	0 09	0.18	6.60	6.60	0 00	0.00	0 00	0.20	3.78	15.48	0.35	<0.001	58.59	192.66
NO3	240	70	1.35	1.91	0.15	0.29	9.32	9.32	0 00	0.53	0 00	1.55	1 82	2.70	0.24	<0.001	230.17	924.91
PO4	240	70	0.01	0.04	0 00	0.01	0.50	0.50	0 00	0.00	0 00	0.00	9.40	95.82	0.53	<0.001	0.92	0 34
SO4	240	69	21.82	8.40	0 64	1.27	65.42	74 36	8 95	20.30	16.89	24.46	2 84	12.92	0.15	<0.001	3731.21	93395.13
S	240	106	36.56	29 93	2 59	5.11	235.18	252.53	17.35	26.83	23.01	39 08	5.14	32.31	0.27	<0.001	4898.53	298171.76
P	240	67	0.57	0.99	0 08	0.15	4.20	4.20	0 00	0.09	0 00	0.61	2 24	4.60	0.30	<0.001	97.90	225.30
Fe	240	68	0.57	0.58	0 04	0.09	3.12	3.12	0.00	0.33	0.19	0.68	1 69	2.79	0.23	<0.001	97.90	114.08
Si	240	67	94.61	31 87	2.42	4.78	169.60	202.14	32.54	89.46	73.89	110.81	1 07	1.59	0.10	<0.001	16366.92	1723085.69
Mn	240	67	0.95	1.38	0.11	0.21	10.70	10.70	0 00	0.54	0 31	0.97	4 21	21.84	0.26	<0.001	163.77	484.65
Mg	240	67	8.93	3.87	0 29	0.58	19.08	22.40	3 32	7.98	6.14	11.23	1 01	0.95	0.12	<0.001	1543.97	16355.01
Al	240	67	20.72	10 81	0 82	1.62	56.15	56.15	0 00	18.02	13.54	25.17	0 97	0.39	0.14	<0.001	3584.61	94368.78
Ca	240	67	5.13	4.50	0 34	0.68	20.24	20 24	0 00	3.72	1 88	6.48	1.46	1.60	0.15	<0.001	886 90	8025 23
Na	240	67	68.41	20 55	1 56	3.08	97.68	134.58	36.90	64.16	51.97	81 67	0.79	0.23	0.09	0.00	11835.56	882333.85
K	240	67	4.41	6.55	0 50	0.98	58.75	58.75	0 00	2.69	1 36	4.43	4.73	30.64	0.27	<0.001	763.08	10739.83
NH4	240	69	19.64	39.41	3 01	5.95	466.62	466.62	0 00	10.61	6 03	20.16	8 98	98 65	0.31	<0.001	3357 91	329921.59
DOC (µM)	225	106	860.41	570.82	52.33	103 62	3774 69	4104.08	329.39	613.41	490.92	1079.31	2.46	8.99	0.19	<0.001	102388.43	126544183.30
TN	225	189	67.07	51.71	8 62	17.50	248.43	271.66	23.23	47.33	31.14	87.47	2 23	6.21	0.21	<0.001	2414.66	255562.53

Douglas Bougies -30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	239	132	4.77	0.29	0 03	0.06	2.28	6.25	3 97	4.78	4 63	4.90	1.10	6.44	0.12	<0.001	510.77	2447.19
H	239	132	20.63	15 52	1 50	2.97	106.59	107.15	0.56	16.60	12.66	23.72	3 21	13.92	0.20	<0.001	2207.37	71063.31
F	239	135	2.06	1.92	0.19	0.37	8.47	8.47	0 00	1.57	0 88	3.10	1 23	1.31	0.15	<0.001	214 05	821.25
Cl	239	135	179.93	92 98	9.12	18.08	517.72	561.54	43.83	164 02	118.17	214.53	1 32	2.59	0.11	0.00	18712.38	4257248.01
NO2	239	146	0.08	0.31	0 03	0.06	2.59	2.59	0 00	0.00	0 00	0.00	6 28	46.89	0.45	<0.001	7.83	9 54
NO3	239	135	382.88	515.44	50.54	100 24	3185 52	3203.52	18.00	191.40	53.90	495.87	2 89	10.56	0.24	<0.001	39819.29	42610879 06
PO4	239	136	0.01	0.07	0 01	0.01	0.74	0.74	0 00	0.00	0 00	0.00	9.44	91.96	0.53	<0.001	0.92	0 58
SO4	239	135	38.37	14 82	1.45	2.88	62.76	74.14	11.38	37.91	26.18	47 87	0.15	-0.63	0.06	0.38	3990.32	175714.24
S	239	161	55.67	19 25	2.18	4.34	103.56	127.95	24.39	52.70	42.51	64 07	1.15	1.75	0.13	0.00	4341.93	270239.13
P	239	132	0.39	0.87	0 08	0.17	4.39	4.39	0 00	0.04	0 00	0.26	3.10	10.05	0.37	<0.001	41.87	96.37
Fe	239	134	0.38	0.35	0 03	0.07	1.67	1.67	0.00	0.26	0.16	0.47	2.11	4.78	0.18	<0.001	39.60	27.96
Si	239	132	100.21	27.40	2 65	5.25	127.41	192.35	64.93	92.45	79.60	112.97	1 35	1.53	0.17	<0.001	10722.54	1154067.75
Mn	239	132	9.30	10 04	0 97	1.92	65.10	66.47	1 37	6.15	3.15	10.95	2 94	11.52	0.22	<0.001	994.92	19932.59
Mg	239	132	20.26	17 26	1 67	3.31	91.92	95 85	3 93	13.60	8 50	25.97	1 91	4.32	0.17	<0.001	2167.70	75476.27
Al	239	132	90.69	99 91	9 66	19.15	483.81	484.43	0 62	56.15	24.31	122.04	2 20	5.01	0.20	<0.001	9703.49	1938155.83
Ca	239	132	19.21	20 89	2 02	4.00	148.57	152.52	3 95	13.25	9 01	22.13	3 91	19.17	0.23	<0.001	2055.73	85737.99
Na	239	132	73.63	34 69	3 35	6.65	182.45	207.83	25.39	66.94	49.89	88.34	1 54	3.10	0.15	<0.001	7877.83	707542.97
K	239	132	20.64	17 22	1 67	3.30	92.43	95.75	3 32	17.21	9.13	21.95	2 22	5.43	0.23	<0.001	2208.01	77008.27
NH4	239	132	20.34	26 62	2 57	5.10	165.03	165.03	0 00	11.88	6 00	19.67	2 98	10 65	0.27	<0.001	2176 52	119362.05
DOC (µM)	224	154	757.48	531.45	63.52	126.72	2453 96	2685.26	231.31	597 09	433.06	925.90	2.19	5.15	0.24	<0.001	53023.40	59652528 04
TN	224	206	160.88	81.57	19.23	40.56	285.59	334.33	48.74	147 82	79.37	215.49	0.47	-0.30	0.12	0.64	2895.75	578970.06

Hêtre Bougies - 30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	44	5.15	0.41	0 03	0.06	2.99	7.02	4 03	5.02	4 92	5.21	1 83	4.16	0.21	<0.001	1009.01	5226 61
H	240	44	9.50	7.63	0 55	1.08	93.23	93 33	0.10	9.55	6.17	12 02	6 83	74.34	0.17	<0.001	1862.34	29057.86
F	240	45	0.94	0.78	0 06	0.11	3.00	3.00	0 00	0.99	0 00	1.53	0 20	-1.01	0.21	<0.001	182 85	289.22
Cl	240	45	107.34	37 09	2 66	5.24	235.07	274.80	39.73	98.42	84.59	126.49	1 31	2.79	0.11	<0.001	20931.82	2513814.65
NO2	240	81	0.40	0.92	0 07	0.14	4.68	4.68	0 00	0.00	0 00	0.25	2 96	8.53	0.33	<0.001	63.12	159.25
NO3	240	45	11.26	17.74	1 27	2.51	113.15	113.15	0 00	4.03	1.19	12 22	2 66	8.20	0.26	<0.001	2194.68	85780.34
PO4	240	47	0.00	0.03	0 00	0.00	0.42	0.42	0 00	0.00	0 00	0.00	11.50	138.71	0.53	<0.001	0.60	0 21
SO4	240	45	41.45	13 33	0 95	1.88	66.94	78 06	11.12	42.88	32.03	50 38	-0.11	-0.41	0.07	0.04	8083.57	369545.68
S	240	89	45.50	16 29	1 33	2.62	101.48	116.13	14.64	44.70	36.17	53 58	0 87	2.47	0.10	<0.001	6870.75	352452.40
P	240	44	0.53	0.96	0 07	0.14	4.12	4.12	0.00	0.10	0 00	0.42	2 29	4.56	0.30	<0.001	103.11	233.29
Fe	240	45	0.57	3 36	0 24	0.47	41.40	41.40	0.00	0.13	0 07	0.20	10.28	117.46	0.48	<0.001	111 00	2249 35
Si	240	44	64.67	15 25	1 09	2.15	90.66	122.86	32.20	62.60	53.74	71.82	1 08	1.88	0.09	<0.001	12674.81	864988.27
Mn	240	44	2.39	1.37	0.10	0.19	11.08	11 51	0.43	2.06	1 62	2.70	2 65	11.65	0.17	<0.001	467.47	1483.15
Mg	240	44	6.32	2.04	0.15	0.29	14.28	17.46	3.18	6.10	4 87	7.17	1.46	4.34	0.11	<0.001	1239.11	8644.70
Al	240	44	15.60	8.72	0 62	1.23	56.19	56.19	0 00	15.52	10.06	20.80	0 64	1.70	0.04	0.52	3056.65	62503.52
Ca	240	44	5.10	3.37	0 24	0.48	19.91	19 91	0.00	4.25	3.11	5.97	1 86	4.76	0.15	<0.001	999 52	7317 36
Na	240	44	45.99	21 31	1 52	3.00	163.10	179.90	16.80	40.80	34.64	48.17	3.11	12.92	0.22	<0.001	9013.56	503067.93
K	240	44	5.82	6.25	0.45	0.88	29.39	29 39	0 00	3.15	1.16	7.64	1.19	0.41	0.20	<0.001	1139.71	14251.30
NH4	240	44	12.52	28.79	2 06	4.06	360.11	360.11	0 00	7.13	2.47	13.74	9 54	110.70	0.33	<0.001	2452.88	192333.98
DOC (µM)	225	89	335.92	211.54	18.14	35.88	1216.49	1311.41	94.92	264 65	180.18	422.40	1.71	3.49	0.16	<0.001	45684.76	21387631 68
TN	225	178	42.14	28.66	4.18	8.41	123.83	138.40	14.57	31.81	23.90	48.19	1 87	3.55	0.21	<0.001	1980.39	121216.41

TSF Bougies -30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	58	5.61	0.54	0 04	0.08	2.19	6.96	4.77	5.42	5 21	5.94	0 86	-0.26	0.16	<0.001	1020.33	5772 65
H	240	58	4.19	3.42	0 25	0.50	16.87	16 98	0.11	3.80	1.15	6.17	0 97	1.04	0.12	<0.001	762.27	5312.89
F	240	58	0.92	1.29	0.10	0.19	11.78	11.78	0 00	0.84	0 00	1.30	5 55	42.57	0.24	<0.001	167.10	454.96
Cl	240	58	188.52	66 80	4 95	9.77	283.23	365.86	82.63	178 03	139.46	232.61	0 66	-0.05	0.08	0.01	34309.67	7275572.42
NO2	240	93	0.60	1.25	0.10	0.20	5.79	5.79	0 00	0.00	0 00	0.42	2.45	5.10	0.32	<0.001	87.39	281.09
NO3	240	63	1.65	4.15	0 31	0.62	35.44	35.44	0 00	0.43	0 00	1.29	4 93	30.09	0.35	<0.001	292.11	3517.07
PO4	240	61	0.01	0.06	0 00	0.01	0.33	0.33	0 00	0.00	0 00	0.00	4.46	18.93	0.54	<0.001	2.23	0 58
SO4	240	58	25.95	8.18	0 61	1.20	52.53	52 53	0 00	24.17	19.69	30.99	0 63	0.63	0.09	<0.001	4722.00	134618.66
S	240	103	34.43	12 51	1 07	2.11	80.24	94 29	14.05	30.60	26.50	39.33	1 80	4.48	0.16	<0.001	4717.17	183699.58
P	240	58	0.39	0.79	0 06	0.12	4.18	4.18	0 00	0.06	0 00	0.31	2 92	9.09	0.31	<0.001	71.15	139.81
Fe	240	60	0.12	0.17	0 01	0.03	1.60	1.60	0 00	0.08	0 00	0.17	4 53	32.02	0.24	<0.001	21.41	7 83
Si	240	58	76.70	17 90	1 33	2.62	80.24	125.28	45.03	75.44	62.26	88.72	0 51	-0.31	0.06	0.09	13959.67	1128689.17
Mn	240	58	1.31	0.93	0 07	0.14	4.68	4.68	0 00	1.06	0.71	1.63	1 28	1.48	0.14	<0.001	237.64	465.28
Mg	240	58	8.63	2.99	0 22	0.44	13.90	16 30	2.40	8.61	6 68	10.50	0.17	-0.12	0.07	0.04	1570.38	15162.36
Al	240	58	6.08	5.32	0 39	0.78	28.08	27 91	-0.17	4.83	1.77	9.21	0 99	0.91	0.12	<0.001	1106.07	11844.92
Ca	240	58	2.93	3.09	0 23	0.45	21.99	21 99	0 00	2.01	1 01	3.84	2 61	9.80	0.17	<0.001	532.45	3286 52
Na	240	58	77.50	22 05	1 63	3.23	162.33	196.87	34.54	72.31	63.29	86 99	1 58	4.79	0.10	<0.001	14104.83	1181091.43
K	240	58	2.08	3.56	0 26	0.52	40.72	40.72	0 00	1.46	0 80	2.36	7 82	78.94	0.28	<0.001	378.58	3075.24
NH4	240	60	14.90	22.73	1 69	3.34	161.82	161.82	0 00	7.28	2 56	14.64	3.12	12 38	0.26	<0.001	2682 21	132433.15
DOC (µM)	225	103	414.67	273.08	24.72	48.95	2259.70	2383.01	123.31	345 25	268.53	509.33	4 00	23 52	0.17	<0.001	50589.34	30001266 03
TN	225	192	79.60	55.76	9.71	19.77	266.87	288.72	21.85	71.81	38.82	98 32	1 89	5.08	0.15	0.05	2626.88	308596.75

Douglas Bougies -60 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	239	88	4.80	0.33	0 03	0.05	2.20	6.59	4 39	4.74	4 63	4.88	2 87	11.58	0.18	<0.001	724 95	3496 51
H	239	88	18.77	8.55	0.70	1.37	40.48	40.74	0 26	18.20	13.26	23.44	0 26	0.10	0.05	0.53	2834.51	64164.02
F	239	92	4.48	3.07	0 25	0.50	11.68	11 68	0 00	4.69	1 84	6.79	0 08	-0.78	0.11	<0.001	659.08	4331.22
Cl	239	92	210.93	95.77	7 90	15.61	414.80	450.68	35.88	211 68	147.36	274.32	0.12	-0.42	0.04	0.83	31006.13	7879203.17
NO2	239	112	0.34	0.93	0 08	0.16	5.42	5.42	0 00	0.00	0 00	0.00	3 32	11.31	0.40	<0.001	43.52	123.28
NO3	239	92	421.84	341.47	28.16	55.66	2393.77	2399.89	6.11	373 90	226.91	541.22	2 60	11.19	0.14	<0.001	62010.29	43182394 86
PO4	239	92	0.00	0.03	0 00	0.00	0.20	0.20	0 00	0.00	0 00	0.00	6 27	39.38	0.54	<0.001	0.64	0.11
SO4	239	92	21.28	9.35	0.77	1.52	47.95	53 53	5 59	19.47	14.59	25.39	1.15	1.35	0.12	<0.001	3128.70	79340.43
S	239	131	31.64	12.17	1.17	2.32	62.50	74 58	12.08	28.35	22.72	39.77	0 94	0.58	0.14	<0.001	3417.23	123960.64
P	239	89	0.29	0.63	0 05	0.10	4.36	4.36	0 00	0.04	0 00	0.26	3.41	13.95	0.32	<0.001	43.33	70.87
Fe	239	93	0.28	0.28	0 02	0.05	1.87	1.87	0 00	0.20	0.12	0.35	2 98	12.50	0.18	<0.001	40.63	22.81
Si	239	89	72.00	15 03	1 23	2.43	84.87	133.86	48.99	70.88	60.70	78.43	1 20	2.35	0.09	0.00	10799.93	811252.51
Mn	239	89	7.46	4.01	0 33	0.65	28.06	28.49	0.43	7.41	4.75	9.97	1.18	4.80	0.06	0.22	1119.19	10751.63
Mg	239	89	17.72	9.29	0.76	1.50	69.66	73 02	3 35	16.21	11.78	23.19	1 88	8.40	0.10	<0.001	2658.61	59972.03
Al	239	89	95.35	75 57	6.17	12.19	498.89	498.89	0 00	82.14	49.93	128.02	2 20	8.53	0.16	<0.001	14302.19	2214625.24
Ca	239	89	10.23	5.12	0.42	0.83	31.95	34 01	2 06	9.27	6 60	13.30	1.12	2.73	0.09	0.00	1534.42	19606.12
Na	239	89	82.55	33 38	2.73	5.39	152.25	172.34	20.08	78.47	60.90	108.57	0 27	-0.49	0.06	0.17	12382.17	1188115.58
K	239	89	27.05	17 34	1.42	2.80	81.23	81 23	0 00	23.70	14.16	36.22	0 94	0.74	0.09	0.00	4058.10	154608.69
NH4	239	91	13.09	14 68	1 21	2.38	89.09	89 09	0 00	8.79	4 51	13.53	2 80	8.94	0.25	<0.001	1937.14	57014.48
DOC (µM)	223	125	414.07	242.80	24.53	48.68	1015 99	1142.38	126.40	318 24	235.05	525.90	1 33	1.00	0.20	<0.001	40579.10	22520936.40
TN	223	198	333.09	143.37	28.68	59.18	537.05	626.98	89.94	349.11	217.60	415.06	0 36	-0.46	0.11	0.60	8327.34	3267122.50

Hêtre Bougies -60 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	60	5.44	0.50	0 04	0.07	2.26	6.95	4 69	5.30	5 06	5.64	1.13	0.50	0.16	<0.001	978 37	5361.78
H	240	60	5.65	4.09	0 31	0.60	20.31	20.42	0.11	5.07	2 32	8.71	0.70	0.31	0.09	0.00	1017.11	8742.78
F	240	60	1.39	1.03	0 08	0.15	4.18	4.18	0 00	1.46	0 00	2.15	0 07	-0.87	0.18	<0.001	250 94	541.05
Cl	240	61	96.42	32.14	2.40	4.74	185.59	213.52	27.93	97.25	76.53	116.66	0.46	0.77	0.05	0.47	17259.01	1847907.21
NO2	240	91	0.59	1.27	0.10	0.21	7.49	7.49	0 00	0.00	0 00	0.43	3 21	12.02	0.32	<0.001	87.73	291.07
NO3	240	60	6.99	9.46	0.71	1.39	42.00	42 00	0 00	2.82	0 82	9.83	1 90	3.24	0.23	<0.001	1257.50	24786.88
PO4	240	60	0.02	0.13	0 01	0.02	1.53	1.53	0 00	0.00	0 00	0.00	9 58	103.79	0.52	<0.001	3.35	3.10
SO4	240	60	42.68	13.14	0 98	1.93	62.72	82 90	20.18	40.85	31.89	52.73	0.45	-0.62	0.13	<0.001	7682.56	358782.62
S	240	95	44.33	13 05	1 08	2.14	66.46	91.70	25.24	40.42	33.09	55.71	0.72	0.18	0.14	<0.001	6428.13	309488.75
P	240	60	0.64	2.24	0.17	0.33	27.91	27 91	0.00	0.13	0 00	0.40	10.32	123.60	0.39	<0.001	115.73	973.91
Fe	240	63	0.22	0.51	0 04	0.08	3.60	3.60	0 00	0.08	0 00	0.18	4.45	22.41	0.34	<0.001	38.65	53.45
Si	240	60	64.83	15 05	1.12	2.21	85.25	120.04	34.80	63.72	56.14	73.25	0 54	1.07	0.05	0.41	11669.79	797145.07
Mn	240	60	1.82	0.89	0 07	0.13	4.93	5.06	0.14	1.61	1.14	2.51	0 61	-0.06	0.14	<0.001	327 83	737.50
Mg	240	60	6.37	1.97	0.15	0.29	15.40	18 04	2 64	6.12	5.17	6.94	2 32	9.82	0.14	<0.001	1146.91	7998.78
Al	240	60	9.48	8.35	0 62	1.23	37.81	37 81	0 00	7.35	3 26	14.37	0 98	0.38	0.14	<0.001	1707.14	28680.21
Ca	240	60	6.47	4.25	0 32	0.63	26.82	26 82	0 00	5.78	3 87	7.46	2 27	7.40	0.17	<0.001	1164.17	10759.57
Na	240	60	45.02	21 69	1 62	3.19	174.56	191.08	16.53	39.66	34.68	48.28	3 90	20.42	0.21	<0.001	8103.34	448995.50
K	240	60	8.91	6.24	0.47	0.92	26.29	26 29	0 00	6.78	3 51	14.84	0.48	-1.01	0.15	<0.001	1603.43	21259.98
NH4	240	60	15.36	19 29	1.44	2.84	94.20	94 20	0 00	7.76	2.47	20.39	2 03	4.07	0.21	<0.001	2765 36	109078.39
DOC (µM)	225	95	250.25	152.12	13.34	26.40	921.32	1015.82	94.51	197.75	155.12	295.50	2.40	7.18	0.22	<0.001	32532.47	11126377.72
TN	225	187	53.50	37.57	6.10	12.35	157.10	173.59	16.49	39.10	25.34	70 00	1 50	2.18	0.18	0.00	2033.12	161014.38

TSF Bougies -60 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
PH	240	70	5.35	0.54	0 04	0.08	3.07	7.83	4.76	5.17	5 07	5.38	2 50	6.26	0.25	<0.001	909 57	4915 36
H	240	70	6.40	3.43	0 26	0.52	17.36	17 38	0.01	6.76	4.17	8.51	0.10	0.16	0.05	0.25	1087.94	8949 83
F	240	71	1.26	0.90	0 07	0.14	2.68	2.68	0 00	1.55	0 00	1.98	-0.41	-1.34	0.22	<0.001	213 51	405.36
Cl	240	71	176.65	49 08	3.78	7.45	248.99	331.31	82.32	172 39	142.59	205.91	0 52	0.25	0.06	0.13	29853.18	5678116.05
NO2	240	102	0.56	1.36	0.12	0.23	7.61	7.61	0 00	0.00	0 00	0.25	3 33	11.62	0.34	<0.001	77.25	294.98
NO3	240	74	1.23	1.99	0.15	0.31	9.18	9.18	0 00	0.35	0 00	1.32	2 04	3.46	0.27	<0.001	203 96	902.55
PO4	240	73	0.07	0.62	0 05	0.09	7.61	7.61	0 00	0.00	0 00	0.00	11.49	138.35	0.50	<0.001	11.38	63.85
SO4	240	71	41.58	7.81	0 60	1.19	55.60	76 58	20.98	41.14	36.22	46.44	0.79	2.62	0.05	0.31	7026.76	302407.70
S	240	104	43.65	9.01	0.77	1.53	59.94	88 58	28.64	42.05	37.63	47 04	1.73	4.92	0.12	<0.001	5936.55	270091.50
P	240	70	0.43	1.25	0.10	0.19	12.84	12 84	0.00	0.04	0 00	0.23	6 65	59.13	0.37	<0.001	73.13	294.03
Fe	240	70	0.11	0.12	0 01	0.02	0.64	0.64	0 00	0.08	0 03	0.17	1 63	3.64	0.17	<0.001	18.69	4 32
Si	240	70	59.33	12.76	0 98	1.93	65.18	102.92	37.74	58.38	48.70	67.25	0 60	0.14	0.09	0.00	10085.94	625885.61
Mn	240	70	2.17	1.24	0 09	0.19	8.78	9.00	0 23	1.94	1 51	2.56	2.40	9.04	0.16	<0.001	369.61	1061.44
Mg	240	70	9.36	1.94	0.15	0.29	11.58	15 03	3.45	9.35	8 05	10.47	-0 02	0.33	0.07	0.06	1591.73	15540.98
Al	240	70	8.32	5.20	0.40	0.79	22.39	22 39	0 00	8.61	4.19	11.84	0.16	-0.68	0.05	0.24	1414.45	16334.90
Ca	240	70	2.58	2.53	0.19	0.38	17.09	17 09	0 00	1.79	1 28	3.07	2 94	11.07	0.21	<0.001	437.67	2204.96
Na	240	70	79.58	18 69	1.43	2.83	127.71	180.77	53.07	75.47	68.90	85.95	2 22	7.62	0.14	<0.001	13529.21	1135713.63
K	240	70	2.37	2.22	0.17	0.34	16.20	16 20	0 00	2.09	1.13	2.96	3 56	18.91	0.15	<0.001	402.41	1788.71
NH4	240	73	18.73	44 03	3.41	6.73	399.08	399.08	0 00	6.24	2.40	15.14	5 37	36 83	0.34	<0.001	3127 67	380437.96
DOC (µM)	225	104	251.36	190.77	17.34	34.34	1251 03	1319.73	68.70	182.43	150.67	297.98	2.74	9.52	0.23	<0.001	30413.93	12011851.48
TN	225	188	75.51	194.55	31.98	64.87	1175 60	1186.30	10.70	23.59	18.12	52 61	5.47	31.64	0.37	<0.001	2793.83	1573581.44

Douglas 0-15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.
pH	31	2	4.23	0.28	0.05	0.11	1.10	4.80	3.70	4.20	3.98	4.43	0.06	-0.64	0.15	0.12
H+ (µeq/L)	31	2	71.46	45.88	8.52	17.45	183.68	199.53	15.85	63.10	37.76	106.47	1.10	0.72	0.26	<0.001
DOC (mg/L)	31	0	36.08	10.84	1.95	3.98	56.73	77.23	20.50	34.10	30.19	38.23	2.19	6.55	0.21	0.00
Fe	31	0	5.03	2.47	0.44	0.91	8.73	10.38	1.66	5.24	2.62	7.26	0.26	-0.97	0.12	0.28
Si	31	0	200.69	81.69	14.67	29.97	332.59	427.62	95.03	182.80	143.53	255.36	0.81	0.40	0.13	0.17
Mn	31	0	14.15	11.29	2.03	4.14	41.09	43.65	2.56	10.36	6.50	15.13	1.27	0.50	0.25	<0.001
Mg	31	0	53.89	36.85	6.62	13.52	153.21	170.38	17.17	43.53	29.44	71.70	1.69	2.77	0.23	<0.001
Al	31	0	74.73	45.44	8.16	16.67	219.64	241.64	22.00	62.63	46.36	86.21	1.94	5.03	0.19	0.01
Ca	31	0	52.80	34.92	6.27	12.81	122.27	135.14	12.86	42.04	25.76	76.33	1.04	0.14	0.17	0.03
Na	31	0	250.18	183.63	32.98	67.36	936.58	1029.14	92.56	194.35	155.74	265.49	2.88	10.38	0.31	<0.001
K	31	0	64.14	29.69	5.33	10.89	109.68	132.21	22.53	60.44	39.67	84.68	0.57	-0.27	0.12	0.26
Alqr	31	0	52.51	49.14	8.83	18.02	208.26	209.96	1.71	36.64	20.62	61.22	1.92	3.66	0.23	<0.001
F	31	0	4.25	3.18	0.57	1.17	14.93	14.93	0.00	3.32	2.05	6.14	1.50	2.84	0.16	0.03
Cl	31	0	361.03	168.34	30.23	61.75	726.32	726.32	0.00	304.11	239.48	479.80	0.47	0.02	0.15	0.08
NO3	31	0	384.71	422.31	75.85	154.90	1569.30	1569.30	0.00	233.05	101.55	527.89	1.55	1.58	0.25	<0.001
SO4	31	0	35.63	13.19	2.37	4.84	67.74	67.74	0.00	33.73	29.42	45.60	-0.15	1.08	0.09	0.66
PO4	31	0	3.01	16.62	2.99	6.10	92.57	92.57	0.00	0.00	0.00	0.00	5.57	31.00	0.53	<0.001
NO2	31	6	0.24	0.63	0.13	0.26	2.51	2.51	0.00	0.00	0.00	0.00	2.75	7.24	0.49	<0.001
HoDOC (mg/L)	31	6	8.93	2.58	0.52	1.06	11.32	16.96	5.64	8.40	7.14	9.71	1.58	3.10	0.19	0.02
HyDOC (mg/L)	31	6	28.30	10.79	2.16	4.45	51.56	69.09	17.53	26.70	21.68	30.39	2.43	8.02	0.19	0.02

Hêtre 0-15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.
pH	35	5	4.04	0.23	0.04	0.09	0.90	4.50	3.60	4.05	3.90	4.20	0.04	-0.41	0.13	0.26
H+ (µeq/L)	35	5	103.55	55.62	10.16	20.77	219.57	251.19	31.62	89.72	63.10	125.89	1.02	0.45	0.23	<0.001
DOC (mg/L)	35	0	38.30	12.43	2.10	4.27	56.70	78.12	21.42	37.42	28.89	44.39	1.22	2.32	0.12	0.20
Fe	35	0	6.92	2.55	0.43	0.87	12.30	14.48	2.18	6.66	5.75	8.06	0.90	2.28	0.15	0.04
Si	35	0	208.09	75.67	12.79	25.99	274.27	362.10	87.84	213.38	145.33	278.46	0.09	-1.20	0.13	0.15
Mn	35	0	19.90	17.45	2.95	6.00	86.76	89.34	2.58	15.33	11.60	20.50	2.53	7.27	0.27	<0.001
Mg	35	0	42.39	20.33	3.44	6.98	82.26	95.54	13.28	38.10	29.38	50.93	1.11	1.03	0.13	0.11
Al	35	0	82.51	31.62	5.35	10.86	124.71	167.70	42.99	74.57	58.45	94.99	1.15	0.60	0.19	0.00
Ca	35	0	73.73	47.75	8.07	16.40	218.21	238.11	19.91	63.83	43.36	85.00	1.76	3.33	0.23	<0.001
Na	35	0	123.37	31.96	5.40	10.98	122.71	189.65	66.94	124.71	97.26	154.47	0.11	-0.90	0.10	0.46
K	35	0	94.58	43.34	7.33	14.89	173.77	207.81	34.04	87.65	59.42	118.14	0.76	0.16	0.12	0.26
Alqr	35	0	54.59	38.76	6.55	13.32	157.86	176.23	18.37	41.27	27.35	65.94	1.74	2.83	0.18	0.01
F	35	0	3.12	1.52	0.26	0.52	7.34	8.54	1.20	2.84	2.06	3.99	1.47	3.42	0.13	0.11
Cl	35	0	213.78	70.08	11.85	24.07	298.44	421.42	122.98	203.63	157.21	250.67	1.07	1.11	0.12	0.22
NO3	35	0	532.85	420.06	71.00	144.30	1664.16	1685.46	21.31	501.38	199.50	679.76	1.00	0.62	0.15	0.05
SO4	35	0	33.82	9.25	1.56	3.18	33.24	47.60	14.37	33.42	27.35	40.89	-0.18	-0.71	0.09	0.68
PO4	35	0	0.03	0.08	0.01	0.03	0.33	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	3.39	11.31	0.49	<0.001
NO2	35	6	0.15	0.58	0.11	0.22	2.58	2.58	0.00	0.00	0.00	0.00	3.78	13.66	0.54	<0.001
HoDOC (mg/L)	35	6	13.44	3.84	0.71	1.46	18.67	26.64	7.97	12.58	11.10	14.92	1.62	4.08	0.15	0.08
HyDOC (mg/L)	35	6	26.40	9.60	1.78	3.65	41.07	53.87	12.80	25.61	19.62	30.70	1.35	2.30	0.14	0.15

TSF 0-15 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	30	2	4.38	0.24	0 05	0.09	1.10	5.10	4.00	4.40	4.20	4 55	0.73	1.66	0.14	0.15	122.60	538.38
H+ (µeq/L)	30	2	47.79	24.33	4.60	9.43	92.06	100.00	7.94	39.81	28.37	63.10	0.88	0.35	0.18	0.03	1338 01	79918.64
DOC (mg/L)	30	0	40.12	13.45	2.46	5.02	41.73	60.65	18.92	37.35	31.34	54.39	0.10	-1.27	0.15	0.07	1203 57	53533.68
Fe	30	0	8.06	4.55	0.83	1.70	15.07	16.17	1.10	6.90	5.49	11.54	0 28	-0.89	0.13	0.22	241.82	2548.89
Si	30	0	202.95	99.86	18.23	37.29	326.57	379.55	52.98	178.19	127.72	285.98	0.42	-1.12	0.15	0.07	6088 51	1524852.81
Mn	30	0	2.28	1.85	0 34	0.69	9.27	9.93	0.66	1.67	1.29	2.61	2 84	9.83	0.29	<0.001	68.53	255.32
Mg	30	0	25.45	11.44	2.09	4.27	33.62	46.86	13.24	19.95	16.09	36.17	0.65	-1.19	0.22	0.00	763.51	23228.63
Al	30	0	48.63	18.90	3.45	7.06	73.37	86.35	12.99	48.22	32.52	63.64	0.02	-0.84	0.11	0.47	1458 81	81295.38
Ca	30	0	25.63	18.14	3.31	6.77	61.19	70.24	9.05	17.88	11.51	30.67	1.27	0.56	0.20	0.01	768.95	29252.60
Na	30	0	193.36	52.48	9 58	19.60	227.32	325.27	97.96	189.00	157.63	210.74	0.69	0.17	0.14	0.16	5800.70	1201468.42
K	30	0	69.34	27.36	5.00	10.22	112.28	147.25	34.96	63.88	47.01	84.48	0.96	0.79	0.15	0.09	2080.18	165951.77
Alqr	30	0	15.51	6.57	1.20	2.45	26.29	29.81	3.52	15.24	10.81	19.53	0 29	-0.54	0.09	0.75	465.32	8469.10
F	30	0	3.16	1.86	0 34	0.69	7.23	7.90	0.68	2.79	1.77	3 97	0 93	0.38	0.11	0.40	94.74	399.16
Cl	30	0	385.75	138.84	25.35	51.84	501.96	741.50	239.54	333.26	276.24	464.85	1.12	0.48	0.19	0.01	11572.62	5023160.57
NO3	30	0	24.81	30.57	5.58	11.42	144.67	145.72	1.05	11.40	6.29	35.14	2.46	7.65	0.25	<0.001	744.20	45570.26
SO4	30	0	46.31	16.17	2.95	6.04	63.39	90.04	26.65	42.53	35.34	50.47	1.18	1.09	0.17	0.04	1389 31	71922.68
PO4	30	0	0.12	0.50	0.09	0.19	2.75	2.75	0.00	0.00	0.00	0 00	5.33	28.83	0.41	<0.001	3.52	7.71
NO2	30	6	0.23	0.77	0.16	0.33	2.94	2.94	0.00	0.00	0.00	0 00	3 26	9.49	0.53	<0.001	5.45	14.93
HoDOC (mg/L)	30	6	12.63	4.59	0.94	1.94	19.60	24.24	4.64	12.56	9.76	15.49	0.42	0.46	0.09	0.78	303.09	4311.32
HyDOC (mg/L)	30	6	27.94	10.74	2.19	4.54	36.11	47.85	11.73	25.19	21.31	34.61	0 58	-0.69	0.15	0.15	670.53	21386.85

Douglas 15-30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	28	3	4.76	0.28	0 06	0.11	1.30	5.50	4.20	4.70	4.68	4 90	0.42	1.21	0.17	0.07	119.10	569.23
H+ (µeq/L)	28	3	20.67	13.27	2.65	5.48	59.93	63.10	3.16	19.95	12.59	21.24	1.63	3.24	0.28	<0.001	516.85	14912.38
DOC (mg/L)	28	1	17.07	5.08	0.98	2.01	19.48	29.52	10.04	16.23	13.33	19.69	0.81	0.24	0.10	0.59	460.90	8537.98
Fe	28	0	1.22	1.41	0 27	0.55	4.05	4.05	0.00	0.63	0.38	0.90	1 38	0.10	0.36	<0.001	34.01	94 83
Si	28	0	103.65	21.80	4.12	8.46	90.97	154.85	63.88	99.84	85.75	120.68	0.40	-0.24	0.11	0.48	2902 26	313662.27
Mn	28	0	10.29	9.60	1.82	3.72	40.83	43.63	2.80	7.06	5.48	9 35	2.48	6.03	0.32	<0.001	288.18	5456.47
Mg	28	0	29.67	19.30	3.65	7.49	68.85	81.18	12.32	21.52	16.88	36.98	1.44	1.07	0.26	<0.001	830.67	34704.33
Al	28	0	28.29	40.89	7.73	15.86	166.40	168.82	2.42	12.48	8.49	24.92	2.76	7.12	0.34	<0.001	792.04	67554.50
Ca	28	0	43.14	25.30	4.78	9.81	85.42	103.95	18.53	32.14	25.19	52.16	1 25	0.27	0.26	<0.001	1207 83	69389.52
Na	28	0	177.46	75.07	14.19	29.11	320.18	395.87	75.69	164.27	124.99	211.61	1.15	1.47	0.15	0.12	4968 94	1033944.63
K	28	0	36.86	27.27	5.15	10.58	117.68	128.93	11.26	26.79	19.45	48.86	1.85	3.81	0.19	0.01	1032.15	58128.35
Alqr	28	1	24.51	40.01	7.70	15.83	159.34	160.50	1.16	9.68	4.04	18.62	2.68	6.81	0.33	<0.001	661.75	57844.10
F	28	2	3.04	1.84	0 36	0.74	6.84	7.73	0.90	2.56	1.74	3 83	1 24	0.94	0.20	0.01	78.99	324.71
Cl	28	2	231.75	73.12	14.34	29.54	279.61	396.67	117.06	212.57	181.60	257.72	0.88	0.19	0.18	0.04	6025.48	1530069.28
NO3	28	2	252.67	292.88	57.44	118.30	1056.89	1078.19	21.29	144.50	60.76	322.68	1 86	2.82	0.26	<0.001	6569 39	3804355.69
SO4	28	2	38.08	12.52	2.46	5.06	45.66	61.42	15.76	38.26	28.91	44.77	0.06	-0.48	0.08	0.83	990.11	41625.92
PO4	28	2	0.09	0.39	0.08	0.16	1.98	1.98	0.00	0.00	0.00	0 00	4.94	24.84	0.48	<0.001	2.37	4.01
NO2	28	8	0.80	1.56	0 35	0.73	5.61	5.61	0.00	0.00	0.00	1.10	2 00	3.70	0.45	<0.001	16.00	58 96
HoDOC (mg/L)	28	7	2.51	0.58	0.13	0.26	1.79	3.54	1.75	2.51	2.06	3.04	0 29	-1.17	0.14	0.32	52.61	138.44
HyDOC (mg/L)	28	6	13.36	5.64	1.20	2.50	27.01	27.01	0.00	12.46	10.22	16.72	0.27	1.47	0.16	0.13	293.93	4594.20

Hêtre 15-30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	35	5	4.63	0.29	0 05	0.11	1.20	5.40	4.20	4.60	4.50	4 80	0 80	0.62	0.14	0.17	138 80	644.62
H+ (µeq/L)	35	5	28.38	16.03	2.93	5.99	59.12	63.10	3.98	25.12	15.85	31.62	0.66	-0.22	0.19	0.01	851.33	31608.80
DOC (mg/L)	35	0	17.65	6.95	1.18	2.39	32.47	40.89	8.42	16.21	13.07	19.45	1.98	4.70	0.19	0.00	617.58	12540.86
Fe	35	0	1.26	1.28	0 22	0.44	4.33	4.35	0.02	0.73	0.54	1.24	1 58	1.03	0.28	<0.001	44.16	111.24
Si	35	0	118.15	19.08	3 23	6.55	84.92	167.63	82.71	118.46	103.05	127.80	0 52	0.68	0.12	0.23	4135 09	500917.31
Mn	35	0	9.39	5.09	0.86	1.75	21.61	23.45	1.84	8.64	5.38	11.02	0 98	0.54	0.14	0.07	328.59	3964.90
Mg	35	0	28.39	13.50	2.28	4.64	57.50	67.89	10.39	26.70	18.89	34.27	1.27	1.44	0.15	0.05	993.66	34408.05
Al	35	0	34.71	23.54	3.98	8.09	88.73	88.73	0.00	32.79	12.22	53.34	0.47	-0.62	0.11	0.29	1214 99	61024.92
Ca	35	0	39.96	13.87	2.35	4.77	66.37	87.53	21.16	38.15	31.48	47.07	1.25	2.72	0.15	0.05	1398.75	62443.18
Na	35	0	110.58	36.55	6.18	12.56	162.81	224.36	61.55	101.57	83.08	130.94	1.09	1.41	0.11	0.32	3870 38	473422.95
K	35	0	43.33	48.30	8.16	16.59	282.12	295.67	13.55	30.59	24.57	42.48	4 52	23.10	0.31	<0.001	1516.43	145011.74
Alqr	35	0	27.81	23.69	4.01	8.14	81.48	82.17	0.69	18.71	6.65	44.87	0.75	-0.56	0.16	0.02	973.27	46149.42
F	35	0	2.80	1.35	0 23	0.46	5.98	5.98	0.00	2.60	1.95	3 81	0.49	0.24	0.10	0.54	98.05	336.70
Cl	35	0	171.51	66.62	11.26	22.88	295.20	380.39	85.18	160.95	135.27	184.30	1.65	3.05	0.20	0.00	6002 86	1180441.15
NO3	35	0	294.45	234.00	39.55	80.38	879.10	915.82	36.72	251.31	91.53	409.22	1.20	1.10	0.16	0.02	10305.89	4896307.39
SO4	35	0	31.26	11.19	1.89	3.85	47.31	64.00	16.69	29.14	21.47	37.44	1.02	1.00	0.10	0.47	1094 21	38467.92
PO4	35	0	0.03	0.10	0.02	0.03	0.49	0.49	0.00	0.00	0.00	0 00	3.58	14.02	0.49	<0.001	1.17	0.36
NO2	35	6	0.54	1.19	0 22	0.45	5.52	5.52	0.00	0.00	0.00	0.40	3 02	10.75	0.40	<0.001	15.66	47 92
HoDOC (mg/L)	35	6	3.85	1.54	0.29	0.59	8.06	10.00	1.95	3.49	2.98	4 57	2 31	8.39	0.14	0.13	111.70	496.46
HyDOC (mg/L)	35	6	14.33	5.98	1.11	2.28	25.00	33.49	8.49	13.07	10.65	15.11	2.11	4.38	0.26	<0.001	415.63	6959.02

TSF 15-30 cm	Size	Missing	Mean	Std Dev	Std. Error	C.I. of Mean	Range	Max	Min	Median	25%	75%	Skewness	Kurtosis	K-S Dist.	K-S Prob.	Sum	Sum of Squares
pH	33	3	5.11	0.20	0 04	0.08	0.90	5.50	4.60	5.20	5.00	5 20	-0.39	0.02	0.21	0.00	153.20	783 54
H+ (µeq/L)	33	3	8.74	4.61	0.84	1.72	21.96	25.12	3.16	6.31	6.31	10.00	1.76	4.29	0.24	<0.001	262.32	2908.65
DOC (mg/L)	33	0	25.35	19.80	3.45	7.02	86.28	92.91	6.63	17.00	13.49	27.30	2.03	3.89	0.25	<0.001	836.47	33742.62
Fe	33	0	1.09	1.20	0.21	0.43	3.74	3.74	0.00	0.60	0.33	1.26	1 26	0.17	0.23	<0.001	35.95	85.46
Si	33	0	82.68	24.41	4.25	8.66	105.25	141.17	35.93	78.37	65.25	101.42	0 20	-0.24	0.11	0.42	2728.41	244648.20
Mn	33	0	4.17	3.29	0.57	1.17	17.55	19.13	1.58	3.36	2.18	4 84	3 30	13.50	0.22	<0.001	137.66	920 23
Mg	33	0	16.70	4.96	0.86	1.76	19.52	29.69	10.18	16.11	13.07	19.35	0 90	0.34	0.17	0.02	551.24	9994.57
Al	33	0	7.24	3.91	0.68	1.39	16.42	17.73	1.32	6.88	3.80	10.53	0 57	-0.05	0.12	0.23	238 87	2218.07
Ca	33	0	20.75	8.77	1.53	3.11	34.04	42.52	8.48	18.65	13.99	26.61	0.79	0.21	0.15	0.07	684.81	16669.33
Na	33	0	171.28	31.05	5.41	11.01	131.23	244.06	112.83	167.29	153.15	185.91	0 34	-0.02	0.12	0.25	5652.24	998962.95
K	33	0	16.42	6.42	1.12	2.28	31.84	35.45	3.61	17.32	12.60	18.74	0.65	1.58	0.16	0.03	541.96	10220.43
Alqr	33	0	2.26	1.51	0.26	0.54	5.40	5.40	0.00	2.35	0.90	3.17	0 35	-0.51	0.09	0.68	74.62	242 08
F	33	0	2.83	4.05	0.71	1.44	20.96	21.57	0.62	1.58	1.10	2.77	3.67	14.94	0.30	<0.001	93.51	790.45
Cl	33	0	250.57	59.11	10.29	20.96	230.44	383.89	153.44	245.58	203.08	302.35	0 37	-0.72	0.12	0.26	8268 82	2183723.39
NO3	33	0	22.15	19.45	3.39	6.90	74.77	74.77	0.00	16.78	6.48	32.39	1.09	0.69	0.14	0.08	731.08	28301.71
SO4	33	0	38.23	10.06	1.75	3.57	35.75	55.47	19.72	39.29	29.54	44.97	-0.09	-0.87	0.13	0.18	1261.64	51474.77
PO4	33	0	0.02	0.11	0.02	0.04	0.58	0.58	0.00	0.00	0.00	0 00	5.10	27.04	0.53	<0.001	0.76	0.37
NO2	33	6	0.80	1.57	0 30	0.62	6.19	6.19	0.00	0.00	0.00	0.58	2 29	5.06	0.36	<0.001	21.65	81 58
HoDOC (mg/L)	33	6	3.05	0.89	0.17	0.35	3.67	5.14	1.48	3.15	2.30	3.51	0 35	-0.25	0.09	0.79	82.45	272 54
HyDOC (mg/L)	33	6	19.96	17.56	3.38	6.95	82.61	87.77	5.15	13.14	10.14	20.51	2.67	8.27	0.26	<0.001	538.80	18772.30

Annexe E : Diagrammes de solubilité pAl *vs* pH et diagrammes de stabilité $\log Al^{3+} + 3pH$ *vs*. Log[H4SiO4] par essence et par type de solution

Diagramme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'essence pour les solutions de litière

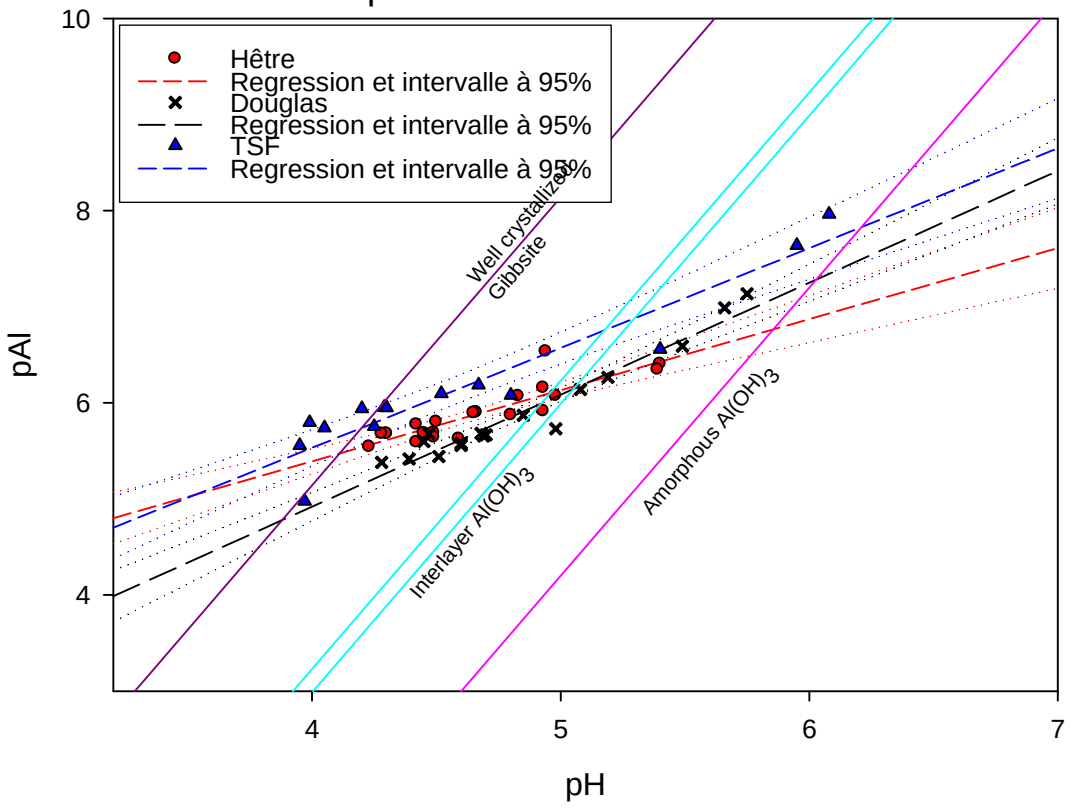
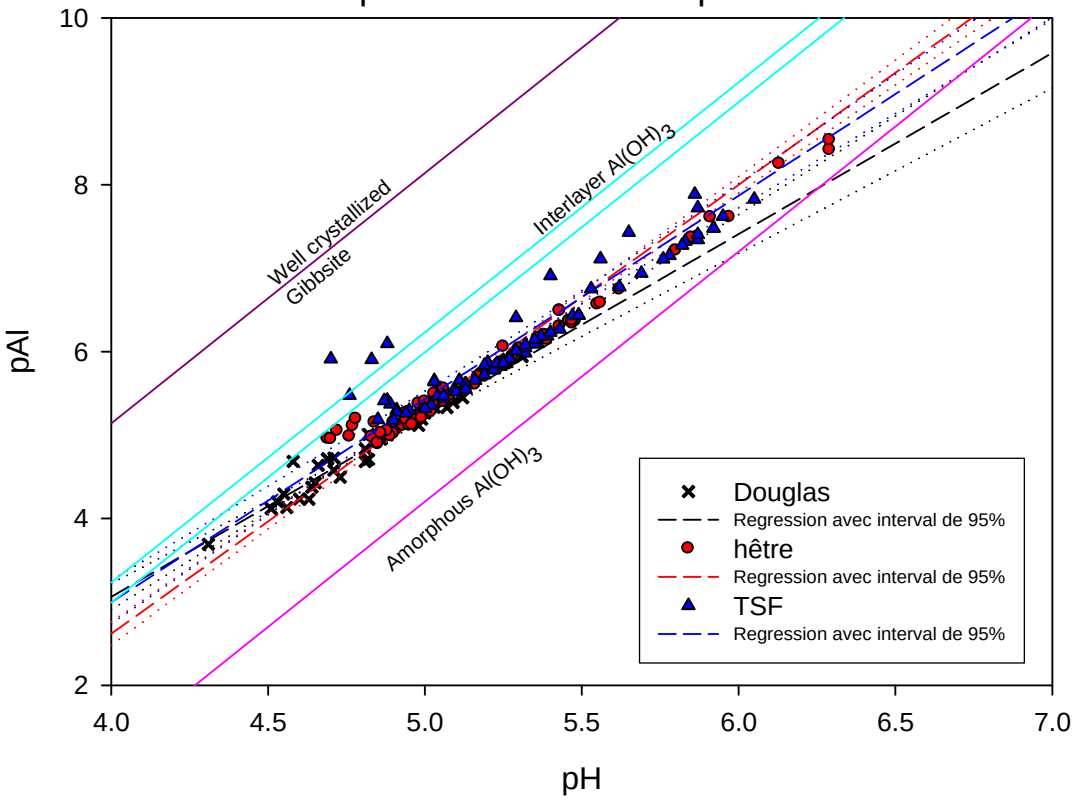


Diagramme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'essence pour les solutions capillaires faiblement liées



Diagrammme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'essence pour les solutions capillaires faiblement liées

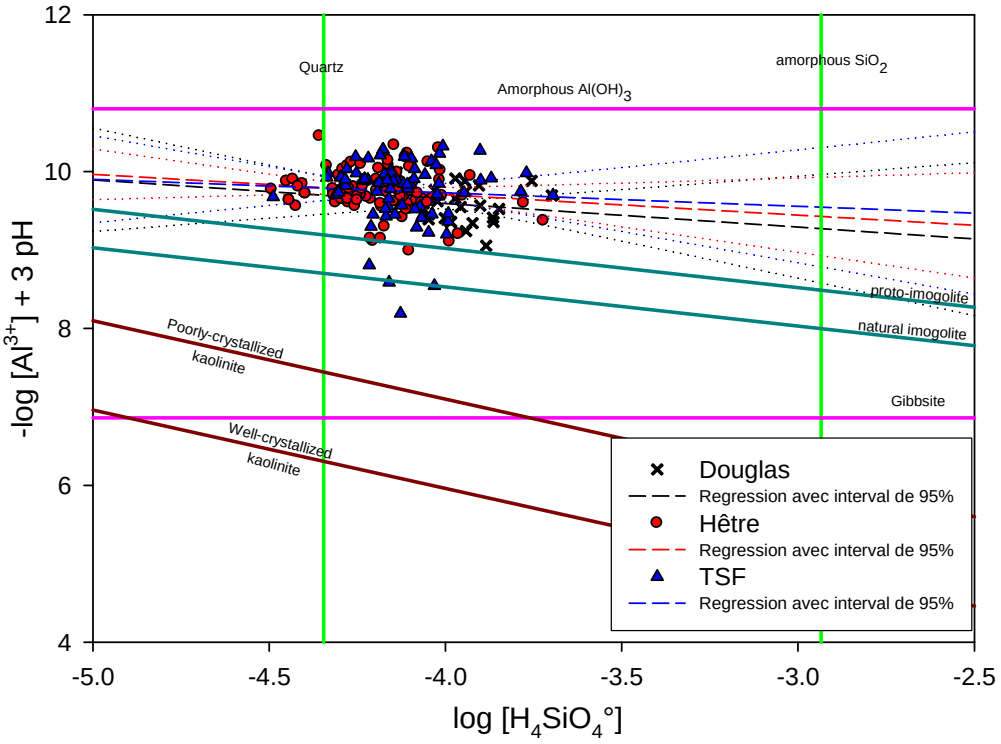
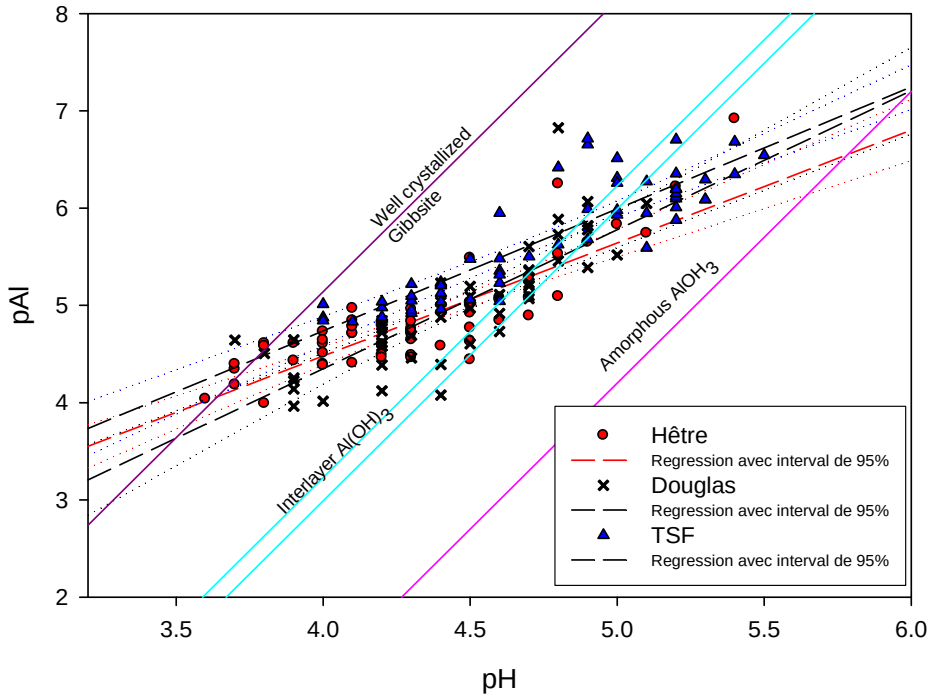
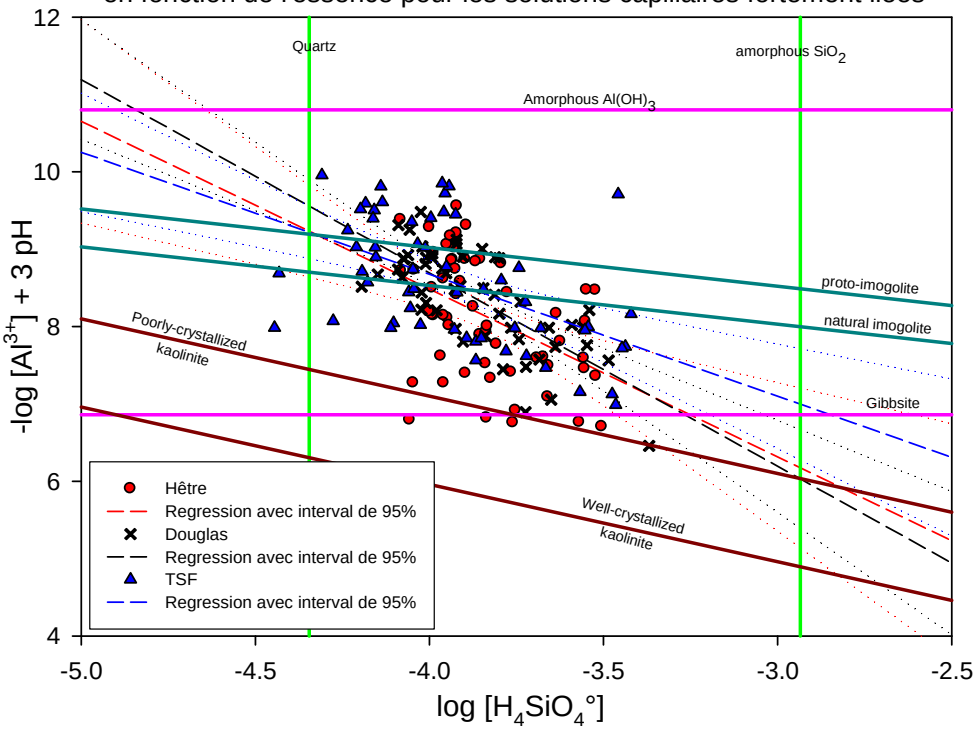


Diagramme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'essence pour les solutions capillaires fortement liées



Diagrammme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'essence pour les solutions capillaires fortement liées



Annexe F : Propriétés du DOC issu d'extractions de litière

Cette partie concerne une expérimentation en collaboration avec Klaus Kaiser (Université de Halle, Allemagne). Du fait de la collaboration, les deux appellations (anglophone et francophone) caractérisant les sous horizons de litière sont employées.

Échantillonnage et extraction à l'eau

Des échantillons de litière ont été prélevés sur site le 27 janvier 2004 sous les trois essences considérées. Les horizons organiques prélevés correspondent aux horizons Ol + Of (Oi + Oe dans les figures) ainsi que l'horizon Oh (Oa dans les figures). Un point de prélèvement a été considéré sous les plantations et deux points sous la forêt native. Ces deux points correspondent à des pôles différents, chêne et hêtre, établis d'après projection de cime. Les échantillons ont été conservés à -18°C jusqu'à analyse. Les extractions se sont déroulées durant la semaine du 05 au 09 avril 2004. Les échantillons ont été laissés dégeler une nuit. Le lendemain 100g de litière ont été mélangés à 1 litre d'eau ultrapure et laissés reposer 7 heures. La solution a ensuite été filtrée à 0.07µm sur des filtres en silice (« glass fiber », il s'agit de filtres composés de silice « frittée » c'est-à-dire sous forme de fibres allongées).

Le fractionnement sur XAD-8

100 ml de la solution ont été acidifié à pH2 pour extraction sur résine XAD-8. Les colonnes ont été rincées plusieurs fois avec des solutions de soude, d'acide chlorhydrique et d'eau ultrapure avant utilisation.

Tableau 1 : Valeur des pH des extraits de litière avant acidification

TSF OlOf chêne	TSF OlOf hêtre	TSF Oh chêne	TSF Oh hêtre	Hêtre OlOf	Hêtre Oh	Douglas OlOf	Douglas Oh
4.94	5.45	5.45	5.90	5.23	5.40	5.24	5.35

Lors du fractionnement, les 15 premiers ml de carbone hydrophile ne sont pas collectés afin de s'assurer de la pureté des extraits. L'extraction se poursuit jusqu'à ce qu'environ la moitié de la colonne soit saturée en hydrophobe (afin de s'assurer que la probabilité de fixation du carbone hydrophobe sur la résine soit suffisante). Les colonnes sont ensuite rincées avec une solution HCl (0.01M) afin de chasser l'hydrophile encore présent dans les tuyaux. On fait ensuite passer une solution de NaOH afin de désorber le carbone hydrophobe que l'on récupère pour analyse.

La concentration en carbone des différentes fractions obtenues (extrait acidifié et non acidifié, extrait hydrophobe, extrait hydrophile) a été mesurée afin de vérifier le bon déroulement de l'expérimentation (méthode par digestion au peroxyde de sulfate et détection par infrarouge dans un tampon d'héxamétaphosphate).

Des solutions dont la composition en carbone hydrophile et hydrophobe est connue ont été mesurées par spectrophotométrie UV sur un appareil Varian Cary 100. La méthode de création des différents points figure en annexe. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 500 nm avec un intervalle de 0.5 nm avec un temps d'acquisition de 0.2 s. L'établissement d'une relation entre l'absorbance à 260 nm et la concentration en hydrophobe sur ces solutions permettant *in fine* d'estimer la concentration en carbone hydrophobe dans les solutions de sols.

Résultats

Comme on peut le constater sur la figure 1, la somme des deux fractions correspond assez bien à la concentration en DOC du départ, sauf pour un point (Douglas OiOe) qui s'éloigne nettement de la droite 1:1 donnée comme référence. Si on ne considère pas ce point, on obtient une pente de 1.03 (avec un R^2=0.96).

La figure 2 nous permet de constater que le point semblant aberrant vu précédemment doit son éloignement de la droite par une sous-estimation de la concentration en hydrophile. Afin de voir quelle fraction contrôlait la concentration totale en DOC, une régression linéaire a été effectuée entre la concentration en HoDOC et en DOC total ($HoDOC=[HoDOC]_0 + a\,[DOCtot]$). La pente obtenue est de a=0.08 ± 0.23. La fraction hydrophile semble contrôler à elle seule la concentration en DOC des extraits, la concentration en hydrophobe étant à peu près constante quelle que soit l'essence et la profondeur.

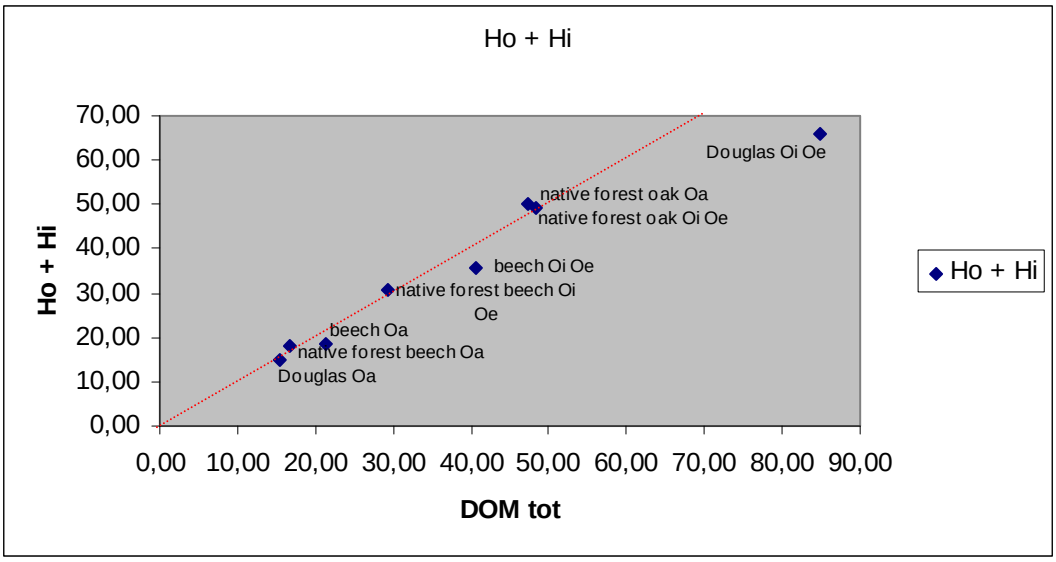


Figure 1 : Vérification des concentrations en carbone obtenues

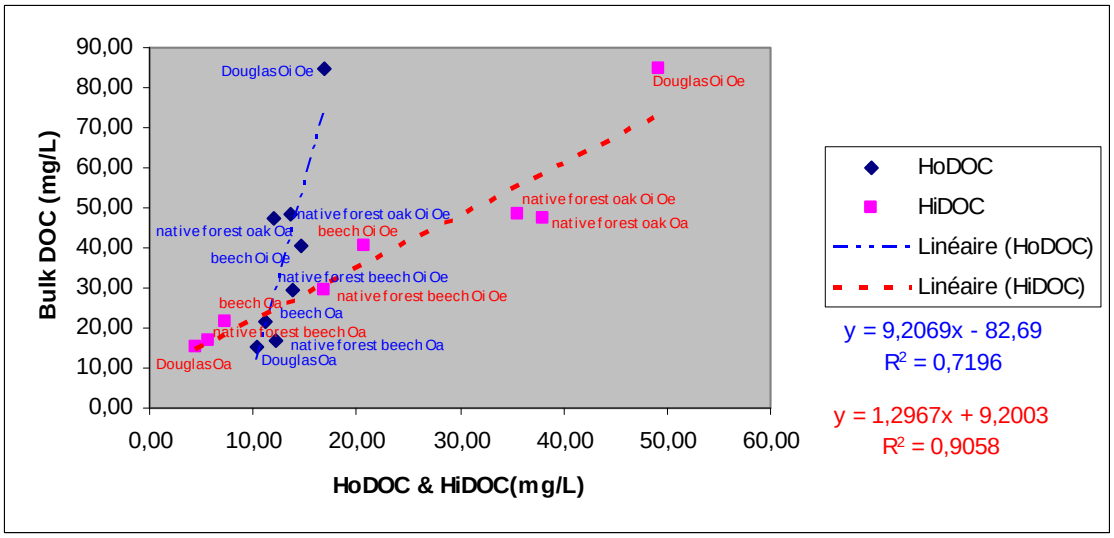


Figure 2 : Effet de la concentration de la fraction du DOC sur la concentration totale

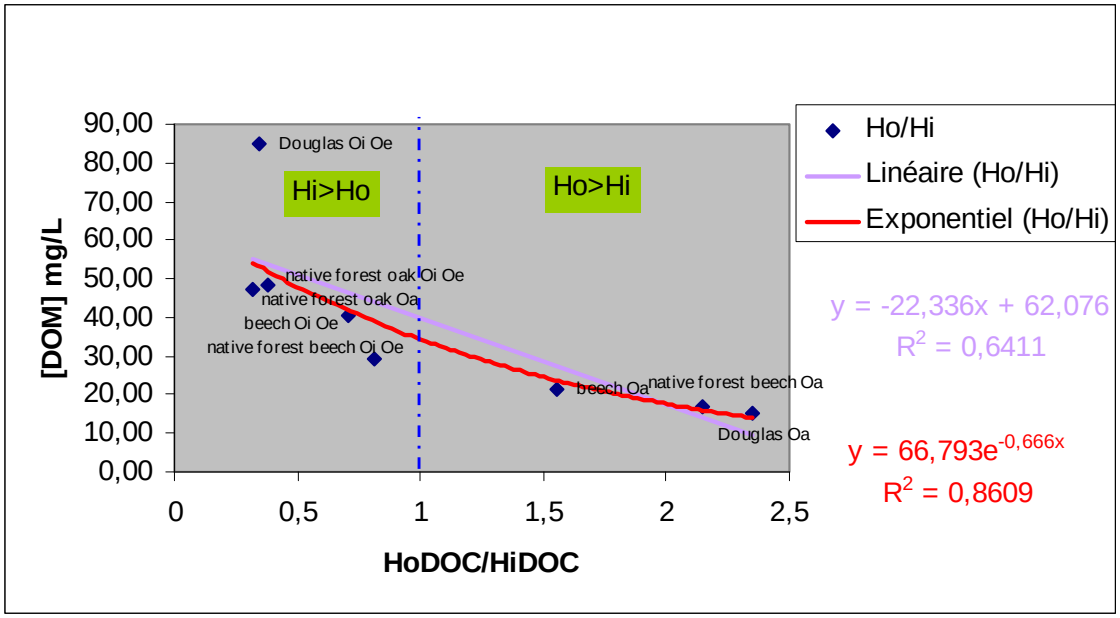


Figure 3 : Fraction dominante dans les extraits

Pour faire suite à la figure 2, on peut remarquer sur la figure 3 la caractérisation d'un effet « profondeur » dans l'horizon holorganique. On constate que les extraits des sous horizons Oi et Oe (Ol et Of) sont enrichis en hydrophile et que cette tendance (Hi>Ho) s'inverse dans le sous horizon humique Oa (Oh). Cette inversion de tendance illustre pour partie les processus de biodégradation des litières. On peut cependant remarquer la position du point « native forest oak Oa » (Oh sous pôle chêne de la forêt native) pour lequel une forte proportion d'hydrophile vis-à-vis de l'hydrophobe a été mesurée.

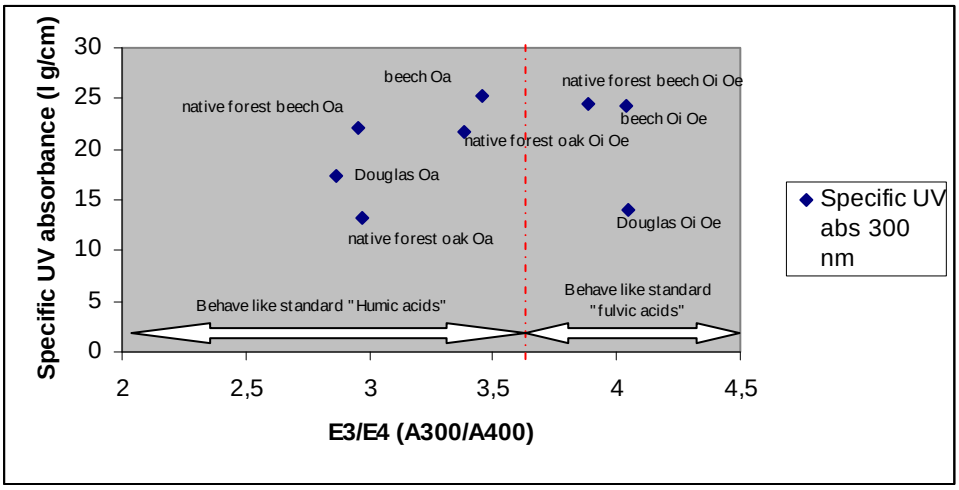


Figure 4 : « Signature » des extraits de litière

En utilisant le type de figure publiée dans Artinger et al. (2000) ainsi que dans Claret et al. (2003), on peut avoir une idée du comportement « type » des ligands en solution à partir des concentrations en carbone et des absorbances à 300 et à 400 nm (figure 4). On peut constater que les extraits de litière du sous horizon humique ont une « signature » d'acide humique tandis que les extraits des sous horizons moins dégradés ont une « signature » d'acide fulvique. On peut cependant noter que l'extrait de sous horizons Ol et Of sous le pôle chêne de la forêt native (« native forest oak Oi Oe ») se démarque en ayant une signature plus humique

Tableau 2: Estimations des pourcentages de carbone minéralisable par deux méthodes UV

	TSF OlOf chêne	TSF OlOf hêtre	TSF Oh chêne	TSF Oh hêtre	Hêtre OlOf	Hêtre Oh	Douglas OlOf	Douglas Oh
% DOC labile	14.6	11.2	36.6	15.6	11.6	11.1	31.9	25.6
% DOC minéralisable	28.9	25.5	44.9	29.9	25.9	25.3	42.1	37.9

En utilisant les données publiées par Kalbitz et al. (2003), ainsi que les régressions publiées par Schwesig et al (2003), on peut estimer le pourcentage de carbone minéralisable au bout de 90 jours (% DOC labile dans le tableau 2), ainsi que celui minéralisable au bout de 130 jours (% DOC minéralisable dans le tableau 2). Ces résultats doivent être pris sous réserve du fait de l'absence de répétition. Cependant, on peut observer une augmentation assez nette des deux pourcentages sous le pôle chêne de la forêt native. L'augmentation du pourcentage de DOC minéralisable avec la profondeur observé dans le chapitre précédent est observable ici, mais les valeurs absolues ainsi que les variations sont à prendre avec précaution.

Les nouvelles droites de calibration obtenues

En reportant par essence et en utilisant les valeurs obtenues pour tous les sous horizons, de nouvelles droites de calibration, établies selon le modèle publié par Dilling et Kaiser, ont été établies afin d'estimer le pourcentage de carbone hydrophobe dans les solutions de sol.

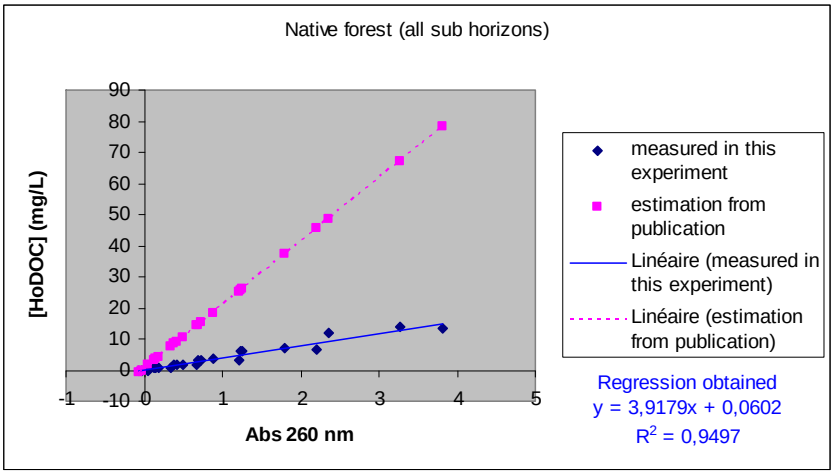


Figure 5 : Droite de calibration entre la concentration en carbone hydrophobe et l'absorbance à 260 nm sous la forêt native.

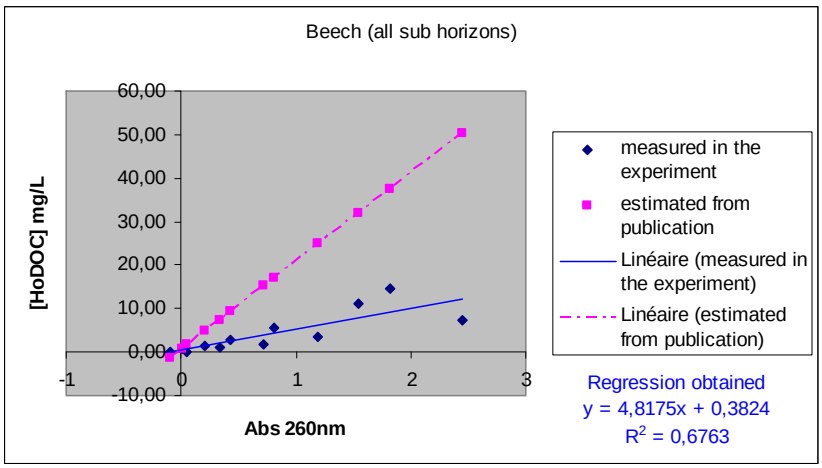


Figure 6 : Droite de calibration entre la concentration en carbone hydrophobe et l'absorbance à 260 nm sous la plantation de hêtre

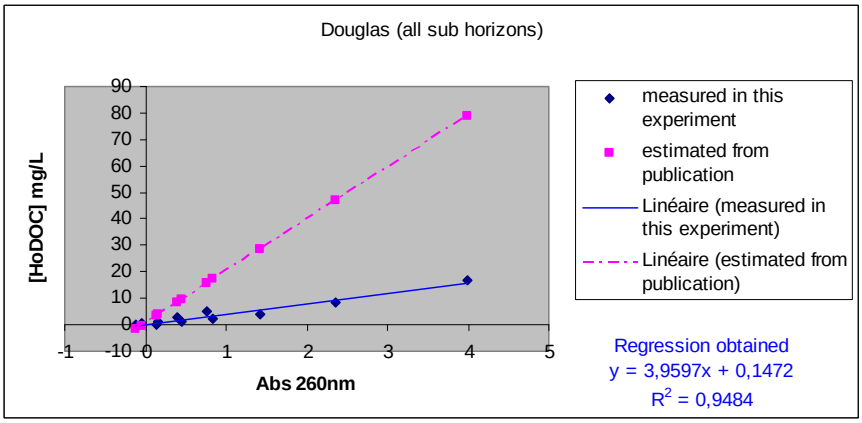


Figure 7 : Droite de calibration entre la concentration en carbone hydrophobe et l'absorbance à 260 nm sous la plantation de Douglas.

Comme on peut le constater sur les figures précédentes (fig. 5, 6, 7), les nouvelles droites de calibration sont nettement éloignées de celles publiées. Pour information, les estimations des concentrations en carbone hydrophobe estimées d'après la publication sont reportées. Comme on peut le constater, pour une même absorbance la concentration en hydrophobe dans la solution est bien moindre que prévue initialement et vient s'opposer au constat fait au chapitre précédent où une bonne corrélation entre les pourcentages estimés par modélisation (par calibrage sur l'Al « quick reacting ») et les pourcentages estimés par l'absorbance à 260 nm était observée.

Afin de compenser cette quantité apparemment moindre de ligands en solution, une plus forte réactivité de ceux-ci est attendue afin d'être cohérent vis-à-vis de la spéciation aluminique. Les deux paramètres modifiables du ligand type dans la base de données de WHAM sont la densité de site et le poids moléculaire apparent. Sachant que l'on peut estimer ce dernier au moyen de régressions publiées (cf. partie « estimateurs des propriétés du DOC »), la densité de sites serait un paramètre de calibration des données.

<u>Conclusion de l'expérimentation</u>

Il ressort de cette étude que :

Apparemment, les variations observées sur la quantité de DOC à la sortie des litières sont guidées par la libération de carbone hydrophile (amine, polysaccharides …), les concentrations observées en carbone hydrophobe n'étant que peu différentes.

Les propriétés du DOC « vues » par spectrométrie d'absorption UV dépendent du site de prélèvement comme suggéré par Kalbitz (2001). Les droites de calibration étant de pentes différentes, les estimations de concentration en carbone hydrophobe dans la partie précédente de l'étude devraient être recalculées et revues à la baisse. Ceci impliquerait une plus grande réactivité des ligands organiques en solution par rapport aux données précédemment publiées ainsi que dans la base de données du modèle. Cependant, compte-tenu du faible nombre d'échantillons, ces informations devraient être confirmées par des extractions supplémentaires réparties tout au long de l'année

Annexe G : La base de données sur les sols ayant servis à l'extraction des solutions

	Douglas 0-15 cm		Hêtre 0-15		TSF 0-15		Douglas 15-30		Hêtre 15-30		TSF 15-30	
	Moyenne	SE	Moyenne	SE	Moyenne	SE	Moyenne	SE	Moyenne	SE	Moyenne	SE
Matière organique (g/kg)	77.01	2.82	80.77	2.28	90.84	2.09	29.76	1.18	31.15	0.89	36.40	0.80
Argiles (g/kg)	217.48	2.30	224.51	2.25	215.33	2.92	214.15	3.39	219.09	2.17	198.06	3.50
Limons fins (g/kg)	178.90	3.33	174.09	1.72	172.50	2.34	185.22	4.19	184.31	1.75	177.97	3.40
Limons grossiers (g/kg)	71.81	1.61	71.63	0.91	67.77	1.06	75.19	1.69	76.74	1.16	66.49	1.31
Sables fins (g/kg)	71.10	1.38	75.06	1.39	65.07	1.26	74.11	1.71	78.20	1.28	65.24	1.40
Sables grossiers (g/kg)	460.71	6.89	454.71	5.30	479.33	6.06	451.33	8.04	441.66	5.59	492.24	8.12
Azote total (g/kg)	2.48	0.08	2.52	0.07	2.73	0.06	1.02	0.03	1.08	0.03	1.14	0.02
Carbone organique total (g/kg)	44.51	1.62	46.69	1.32	52.51	1.21	17.20	0.68	18.01	0.52	21.04	0.46
C/N	17.87	0.14	18.54	0.17	19.25	0.19	16.78	0.35	16.62	0.16	18.49	0.16
pH KCl	4.00	0.03	3.94	0.04	3.99	0.03	4.39	0.03	4.33	0.04	4.38	0.03
pH sol	4.28	0.03	4.14	0.03	4.28	0.03	4.56	0.01	4.54	0.01	4.67	0.02
H+ sol (µeq/L)	55.57	3.99	76.70	4.50	57.30	4.14	27.65	0.81	29.10	0.74	22.09	0.78
H titré (meq/100g)	0.45	0.03	0.57	0.03	0.50	0.03	0.17	0.01	0.21	0.02	0.15	0.01
Fe ech (mg/100g)	2.05	0.22	2.92	0.26	2.87	0.29	0.14	0.02	0.20	0.04	0.17	0.03
Mg ech (mg/100g)	1.40	0.06	1.35	0.05	1.85	0.11	0.40	0.02	0.40	0.02	0.47	0.02
Ca ech (mg/100g)	2.14	0.18	3.42	0.26	1.72	0.20	0.60	0.15	0.57	0.06	0.26	0.03
Al ech (mg/100g)	53.55	1.15	56.52	1.17	53.27	1.57	31.36	0.93	31.77	1.15	27.62	0.71
K ech (mg/100g)	6.74	0.47	7.36	0.24	7.70	0.32	2.61	0.25	3.30	0.18	2.90	0.37
S (meq/100g)	0.58	0.03	0.71	0.02	0.65	0.03	0.19	0.03	0.22	0.02	0.20	0.02
Acidité d'échange (meq/100g)	6.45	0.13	6.84	0.12	6.46	0.13	3.67	0.14	3.99	0.12	3.29	0.13
S/T	0.08	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00
CECe (meq/100g)	6.98	0.17	7.56	0.18	7.07	0.22	3.84	0.11	3.96	0.14	3.42	0.09
Fe CuCl2 (mg/100g)	7.45	0.57	8.77	0.52	8.20	0.54	0.56	0.04	0.59	0.04	0.54	0.05
Mg CuCl2 (mg/100g)	1.62	0.07	1.49	0.06	2.05	0.12	0.43	0.02	0.44	0.02	0.47	0.02
Ca CuCl2 (mg/100g)	2.79	0.20	4.01	0.27	2.23	0.23	0.69	0.05	0.80	0.06	0.41	0.04
Si Cu (mg/100g)	1.27	0.07	0.79	0.06	1.04	0.06	2.20	0.08	1.69	0.08	2.02	0.07
Al CuCl2 (mg/100g)	86.26	1.94	83.91	2.09	87.13	2.31	47.52	1.38	47.51	1.57	46.78	1.13
C CuCl2 (mg/L)	44.06	1.29	45.06	1.17	47.69	1.54	21.63	0.50	23.27	0.72	21.08	0.53
Fe org (mg/100g)	5.40	0.38	5.85	0.31	5.32	0.40	0.42	0.05	0.39	0.05	0.37	0.05
Mg org (mg/100g)	0.22	0.04	0.14	0.03	0.19	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02	0.00	0.01
Ca org (mg/100g)	0.66	0.06	0.59	0.08	0.51	0.04	0.09	0.16	0.23	0.07	0.14	0.04
Al org (mg/100g)	32.72	1.47	27.39	1.71	33.86	1.51	16.16	0.97	15.74	0.75	19.16	0.75
Feox (mg/100g)	389.49	8.78	395.39	7.05	359.42	6.84	354.97	8.06	319.26	4.57	330.63	5.32
Siox (mg/100g)	9.53	0.55	11.81	0.94	8.68	0.51	8.94	0.38	8.72	0.28	11.69	0.38
Alox (mg/100g)	342.88	8.27	313.05	7.43	324.65	7.78	382.37	8.31	373.90	5.50	443.59	9.96
Fe am (mg/100g)	382.04	8.57	386.62	6.91	351.23	6.61	354.41	8.07	318.66	4.57	330.09	5.30
Si am (mg/100g)	8.26	0.54	11.02	0.93	7.64	0.50	6.74	0.34	7.03	0.29	9.67	0.38
Al am (mg/100g)	256.17	8.37	229.22	6.72	237.12	7.07	334.69	8.20	324.10	5.15	396.20	9.94
Fe tamura (mg/100g)	557.24	14.20	550.22	11.77	515.98	16.66	517.43	9.95	515.77	7.95	518.05	9.90
Si tamura (mg/100g)	258.49	7.14	241.63	6.08	253.40	8.90	218.31	4.66	219.66	2.95	228.74	4.74
Mn tamura (mg/100g)	17.77	1.17	15.67	1.01	16.93	1.39	35.87	1.32	39.50	1.40	41.62	2.12
Mg tamura (mg/100g)	12.68	1.85	8.99	0.52	9.92	0.66	7.40	1.16	6.06	0.34	6.57	0.34
Ca tamura (mg/100g)	3.41	1.82	1.09	0.32	0.41	0.23	1.68	1.16	0.14	0.14	0.29	0.23
Al tamura (mg/100g)	591.97	17.84	509.82	12.77	547.17	18.13	720.87	13.12	725.72	11.17	807.03	11.32
K tamura (mg/100g)	18.22	3.73	24.88	3.00	21.80	3.02	18.63	3.12	20.42	2.44	11.43	2.04
Al cales (mg/100g)	249.09	13.65	196.77	10.91	222.52	14.89	338.50	11.32	351.82	12.40	363.44	14.85
Si tamura-ox (mg/100g)	248.95	6.85	229.82	6.06	244.72	8.63	209.37	4.65	210.94	2.97	217.05	4.73
Mg tamura-CuCl2 (mg/100g)	11.06	1.85	7.49	0.50	7.88	0.57	6.97	1.16	5.62	0.33	6.10	0.33
K tamura-éch (mg/100g)	11.48	3.75	17.53	2.96	14.10	2.82	16.02	3.25	17.12	2.43	8.53	2.04
Fe CBD (mg/100g)	978.60	20.24	986.39	19.05	989.53	20.58	1006.36	21.69	1070.23	19.05	1035.19	19.62
Si CBD (mg/100g)	103.12	3.82	108.79	3.59	105.46	3.88	52.54	4.09	51.06	3.59	59.57	3.70
Mn CBD (mg/100g)	22.19	1.43	20.51	1.35	22.35	1.46	40.72	1.54	43.13	1.35	43.27	1.39
Mg CBD (mg/100g)	5.43	0.19	4.88	0.18	5.63	0.19	2.50	0.20	2.48	0.18	2.67	0.18
Ca CBD (mg/100g)	5.05	0.40	6.26	0.38	4.08	0.41	2.17	0.43	2.60	0.38	1.97	0.39
Al CBD (mg/100g)	420.79	11.14	371.49	10.48	392.20	11.32	426.30	11.94	425.67	10.48	453.16	10.80
K CBD (mg/100g)	11.68	0.41	12.77	0.38	12.94	0.41	5.36	0.44	6.18	0.38	4.05	0.40
Fe crist (mg/100g)	589.10	20.65	590.99	19.44	630.11	20.99	651.40	22.13	750.98	19.44	704.56	20.02

Le mot de la fin.

Maintenant vous pouvez refermer ce manuscrit et reprendre une activité normale sur un petit air de Calypso avec un des maîtres du genre.

"Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home
Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home

Work all night on a drink of rum
Daylight come and me wan' go home
Stack banana till de morning come
Daylight come and me wan' go home
Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home
Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home

Come, Mister tally man, tally me banana
Daylight come and me wan' go home
Come, Mister tally man, tally me banana
Daylight come and me wan' go home
Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home
Day-o, day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home

Lift six foot, seven foot, eight foot bunch
Daylight come and me wan' go home
Lift six foot, seven foot, eight foot bunch
Daylight come and me wan' go home

Beautiful bunch of ripe banana
Daylight come and me wan' go home

Hide the deadly black tarantula
Daylight come and me wan' go home
Lift six foot, seven foot, eight foot bunch
Daylight come and me wan' go home
Six foot, seven foot, eight foot bunch
Daylight come and me wan' go home
Day, me say day-ay-ay-o
Daylight come and me wan' go home
Day, me say day, me say day, me say day,
Daylight come and me wan' go home

Harry Belafonte "Day-O (Banana Boat Song)"